

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Под редакцией *Н. Г. Никитиной*

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ

4-е издание



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует
УМО рекомендует

 **юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО

biblio-online.ru

Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ
ДЛЯ ВУЗОВ

4-е издание, переработанное и дополненное

Под редакцией Н. Г. Никитиной

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебника и практикума для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям*

*Допущено Учебно-методическим объединением вузов
по университетскому политехническому образованию в качестве учебного
пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по специальностям «Защита окружающей среды» (специалист),
«Инженерная защита окружающей среды» (специалист),
«Охрана окружающей среды и рациональное использование
природных ресурсов» (специалист), «Защита окружающей среды»
(бакалавр техники и технологии)*

Книга доступна
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru

Москва ■ Юрайт ■ 2020



УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73
Н62

Авторы:

Никитина Нина Георгиевна — кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»;

Борисов Александр Григорьевич — кандидат технических наук, доцент кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»;

Хаханина Татьяна Ивановна — профессор, доктор технических наук, профессор кафедры общей и физической химии факультета интеллектуальных технических систем Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники».

Рецензенты:

Бакибаев А. А. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии Томского политехнического университета;

Тузовский К. А. — кандидат технических наук, заместитель директора предприятия «Телеком СТВ».

Никитина, Н. Г.

Н62

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник и практикум для вузов / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина ; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 4-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 394 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-00427-4

В учебнике изложены основные понятия аналитической химии, особенности химического качественного и количественного («классического» химического и физико-химического) анализа. Дано теоретическое обоснование методов анализа. В конце каждой главы приведены контрольные вопросы, задачи и тесты для самостоятельной работы студентов.

Учебник содержит большой набор лабораторных работ от самых простых до специальных, поэтому оно может быть рекомендовано не только для бакалавров, но и студентам и аспирантам, занимающимся анализом новейших материалов электронной техники, анализом чистых веществ, химическим мониторингом объектов окружающей среды.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов технических вузов (специалистов, бакалавров, магистров) обучающихся по специальностям «Защита окружающей среды», «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», а также студентов энергетических, сельскохозяйственных и технических вузов, изучающих аналитическую химию. Может быть использовано сотрудниками экологических лабораторий, занимающихся химическим анализом.

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73

ISBN 978-5-534-00427-4

© Хаханина Т. И., Никитина Н. Г., 2009
© Никитина Н. Г., Борисов А. Г.,
Хаханина Т. И., 2015, с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2020



Оглавление

Предисловие	9
Введение	11

Раздел I КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Глава 1. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах.....	18
1.1. Закон действия масс. Химическое равновесие	18
1.2. Диссоциация слабых и сильных электролитов.....	19
1.3. Водородный и гидроксильный показатели (рН и рОН).....	23
1.4. Буферные растворы и их применение в химическом анализе	25
1.5. Гидролиз солей в качественном анализе.....	28
1.6. Производство растворимости. Факторы, влияющие на растворимость осадков. Условия осаждения осадков	31
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>33</i>
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	<i>33</i>
<i>Тесты.....</i>	<i>35</i>
Глава 2. Комплексные соединения и окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе	36
2.1. Характеристика комплексных соединений	36
2.2. Устойчивость комплексных соединений	37
2.3. Окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе.....	41
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>44</i>
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	<i>44</i>
<i>Тесты.....</i>	<i>45</i>
Глава 3. Частные реакции и ход анализа смеси катионов и анионов.....	47
3.1. Условия выполнения аналитических реакций	47
3.2. Классификация катионов и анионов	48
3.3. Реакции обнаружения катионов первой аналитической группы.....	50
3.4. Реакции обнаружения катионов второй аналитической группы.....	54
3.5. Анализ смеси катионов первой и второй групп.....	57
3.6. Реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы.....	61
3.7. Анализ смеси катионов третьей, второй и первой групп	75
3.8. Четвертая и пятая аналитические группы катионов	79
3.9. Анализ смеси катионов четвертой группы	83
3.10. Анализ смеси катионов пятой — первой групп	86
3.11. Реакции обнаружения анионов.....	89
3.11.1. Реакции обнаружения анионов первой аналитической группы	89
3.11.2. Реакции обнаружения анионов второй аналитической группы.....	94
3.11.3. Реакции обнаружения анионов третьей аналитической группы	98
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>100</i>
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	<i>101</i>
<i>Тесты</i>	<i>101</i>

Раздел II

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Глава 4. Гравиметрический анализ.....	106
4.1. Общие положения.....	106
4.2. Факторы, влияющие на растворимость осадков.....	109
4.3. Техника работы.....	111
4.4. Вычисления в количественном анализе.....	117
4.5. Точность гравиметрических определений.....	118
4.6. Применение гравиметрических методов в анализе.....	121
Работа № 1. Определение серы в растворимых сульфатах.....	121
Работа № 2. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах.....	122
Работа № 3. Определение содержания хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образцах.....	123
Работа № 4. Определение содержания фосфат-ионов.....	125
Работа № 5. Определение содержания железа(III).....	126
Работа № 6. Определение никеля с диметилглиоксимом.....	128
Работа № 7. Осаждение гидроксида алюминия мочевиной (гомогенное осаждение).....	129
Работа № 8. Определение алюминия и железа при совместном присутствии.....	130
Работа № 9. Определение магния 8-оксихинолином.....	131
Работа № 10. Определение цинка 8-оксихинолином.....	131
Работа № 11. Определение цинка антралиновой кислотой.....	132
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	133
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	134
<i>Тесты</i>	136
 Глава 5. Титриметрический анализ. Кислотно-основное титрование	138
5.1. Общая характеристика титриметрического анализа.....	138
5.2. Техника работы.....	139
5.3. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).....	141
5.3.1. Индикаторы в методе нейтрализации.....	141
5.3.2. Кривые титрования. Выбор индикатора.....	142
5.3.3. Рабочие растворы в методе нейтрализации.....	148
5.4. Применение метода кислотно-основного титрования (метода нейтрализации) для анализа.....	149
Работа № 12. Приготовление рабочего титрованного раствора соляной кислоты.....	149
Работа № 13. Определение карбонатной жесткости воды.....	150
Работа № 14. Определение NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии.....	151
Работа № 15. Приготовление рабочего титрованного раствора щелочи.....	152
Работа № 16. Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования.....	154
Работа № 17. Определение соляной и борной кислот при их совместном присутствии.....	155
Работа № 18. Определение солей аммония методом замещения.....	156
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	157
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	157
<i>Тесты</i>	159



Глава 6. Титриметрический анализ. Окислительно-восстановительное титрование	160
6.1. Окислительный потенциал и направление окислительно-восстановительных реакций	160
6.2. Эквивалент окислителя и восстановителя. Редокс-индикаторы. Константа равновесия	162
6.3. Построение кривых титрования	163
6.4. Иодометрический анализ	165
6.5. Применение методов редоксметрии для анализа	167
6.5.1. Перманганатометрия	167
Работа № 19. Приготовление рабочего раствора перманганата калия	168
Работа № 20. Определение хрома в $K_2Cr_2O_7$ методом обратного титрования с $KMnO_4$	170
Работа № 21. Определение содержания пероксида водорода	171
6.5.2. Иодометрия	171
Работа № 22. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия	171
Работа № 23. Определение содержания меди	173
Работа № 24. Определение содержания нитритов в растворе	174
Работа № 25. Определение железа(III) и меди(II) при их совместном присутствии	175
6.5.3. Хроматометрия	177
Работа № 26. Определение железа(II) в растворе	177
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>178</i>
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	<i>179</i>
<i>Тесты</i>	<i>180</i>
Глава 7. Титриметрический анализ. Комплексонометрическое титрование	182
7.1. Общая характеристика комплексонометрического титрования	182
7.2. Применение метода комплексонометрии для анализа	185
Работа № 27. Приготовление рабочего раствора ЭДТА	185
Работа № 28. Определение общей жесткости воды	187
Работа № 29. Определение содержания кальция и магния при их совместном присутствии	188
Работа № 30. Определение содержания никеля	189
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	<i>190</i>
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	<i>190</i>
<i>Тесты</i>	<i>191</i>

Раздел III

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Глава 8. Общая характеристика физико-химических методов анализа	196
8.1. Общие принципы физико-химических измерений. Аналитический сигнал	196
8.2. Подготовка исследуемых образцов к анализу	202
8.2.1. Отбор пробы	202
8.2.2. Подготовка пробы к анализу	205
8.3. Методы разделения, концентрирования и устранения мешающих анализу компонентов	207
8.4. Обработка результатов измерений методами математической статистики	214
8.5. Применение методов разделения определяемых компонентов в анализе	217
Работа № 31. Определение меди и цинка при их совместном присутствии после хроматографического разделения на катионите КУ-2-8	217



Работа № 32. Определение кадмия в растворах методом хроматографии на бумаге	219
Работа № 33. Экстракционно-фотометрическое определение германия в присутствии мешающих элементов.....	220
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	222
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	223
<i>Тесты</i>	225
Глава 9. Оптические методы анализа. Атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный спектральный анализ.....	227
9.1. Общая характеристика оптических методов анализа	227
9.2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ	230
9.3. Применение методов эмиссионной спектроскопии в анализе.....	242
Работа № 34. Определение примесей металлов методом трех эталонов	242
9.4. Атомно-абсорбционный анализ	246
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	252
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	252
<i>Тесты</i>	254
Глава 10. Люминесцентные методы	256
10.1. Общая характеристика люминесценции	256
10.2. Применение метода люминесценции для анализа.....	262
Работа № 35. Определение алюминия с салициаль-о-аминофенолом в тетрахлориде германия	262
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	264
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	265
<i>Тесты</i>	265
Глава 11. Фотометрические методы анализа. Спектрофотометрия и спектроскопия.....	267
11.1. Общие принципы фото- и спектрофотометрии.....	267
11.2. Применение спектрофотометрии и фотоколориметрии в анализе.....	274
Работа № 36. Определение микроколичеств фосфора и кремния	274
Работа № 37. Фотометрическое определение примесей меди и железа в металлическом галлии при совместном присутствии	278
Работа № 38. Определение железа(III) сульфосалициловой кислотой методом добавок	281
Работа № 39. Определение титана с пероксидом водорода методом добавок	282
Работа № 40. Спектрофотометрическое определение этанола в воде.....	283
Работа № 41. Спектрофотометрическое определение хрома и марганца при их совместном присутствии	284
Работа № 42. Спектрофотометрическое определение висмута и свинца при их совместном присутствии	285
11.3. Спектроскопия в инфракрасной области.....	287
11.3.1. Общие принципы ИК-спектроскопии	287
11.3.2. Применение методов ИК-спектроскопии в химическом анализе	289
Работа № 43. Применение ИК-спектроскопии для диагностики аквамаринового сырья	289
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	291
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	291
<i>Тесты</i>	292



Глава 12. Электрохимические методы анализа. Потенциометрия.....	294
12.1. Общая характеристика электрохимических методов анализа.....	294
12.2. Потенциометрия (ионометрия)	299
12.3. Применение методов ионометрии в анализе	313
Работа № 44. Ионоселективное определение примесей различных ионов в природной и питьевой воде	313
Работа № 45. Определение значения pH воды	317
<i>Контрольные вопросы и упражнения</i>	318
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	318
<i>Тесты</i>	319
Глава 13. Потенциометрическое титрование.....	320
13.1. Общая характеристика потенциометрического титрования	320
13.2. Применение методов потенциометрического титрования в анализе.....	325
Работа № 46. Определение соляной кислоты	325
Работа № 47. Определение соляной и борной кислот в растворе при их совместном присутствии	326
Работа № 48. Определение содержания кобальта(II) в растворе	328
Работа № 49. Определение концентрации хлорида железа(III)	329
Работа № 50. Определение марганца(II) в растворе	331
Работа № 51. Определение примесей железа(III) в воде	332
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	334
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	334
<i>Тесты</i>	334
Глава 14. Вольтамперометрические методы	336
14.1. Полярография	337
14.2. Применение полярографии в анализе.....	344
Работа № 52. Определение примеси цинка в фосфоре.....	344
Работа № 53. Определение примеси сурьмы в олове.....	345
14.3. Инверсионная вольтамперометрия	345
14.4. Применение методов инверсионной вольтамперометрии в анализе	361
Работа № 54. Определение содержания токсичных тяжелых металлов в питьевой воде методом инверсионной вольтамперометрии	361
Работа № 55. Определение содержания ртути в природных водах	363
Работа № 56. Определение содержания сурьмы(III).....	366
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	367
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	368
<i>Тесты</i>	368
Глава 15. Амперометрия и кондуктометрия.....	370
15.1. Амперометрическое титрование.....	370
15.2. Применение амперометрического титрования в анализе.....	372
Работа № 57. Амперометрическое титрование цинка(II) раствором $K_4[Fe(CN)_6]$	372
15.3. Кондуктометрия	373
15.4. Применение кондуктометрии в анализе	377
Работа № 58. Кондуктометрическое определение общей минерализации воды	377
Работа № 59. Определение содержания фтора в растворах.....	378
Работа № 60. Определение хлорид-ионов в природных водах.....	380
Работа № 61. Дифференцированное определение солей железа(II) и (III) в травильных растворах и сточных водах	381



<i>Контрольные вопросы и задания</i>	382
<i>Задачи для самостоятельного решения</i>	383
<i>Тесты</i>	384
Литература	386
Ответы	387
Приложение	390



Предисловие

Учебное пособие составлено в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования 3+ и отвечает методическим требованиям, предъявляемым к учебным изданиям.

Четвертое переиздание «Аналитической химии» (1-е — 2009 г., 2-е — 2011 г., 3-е — 2013 г.) переработано и дополнено разделом, посвященным физико-химическим методам анализа. Таким образом, предлагаемая книга состоит из трех разделов: разд. I — «Качественный химический анализ», разд. II — «Количественный химический анализ» (включающий гравиметрический и титриметрические методы анализа) и разд. III — «Физико-химические методы анализа».

Теоретическую основу химического анализа составляет ряд физико-химических законов, и прежде всего периодический закон Д. И. Менделеева, а также основные теоретические положения общей химии (теория электролитической диссоциации, закон действия масс, химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах, вопросы комплексообразования, гидролиза солей и др.).

Раздел I предлагаемого пособия позволяет ознакомиться с перечисленными теоретическими материалами, на которых базируется качественный анализ. Рассмотрены классификация катионов и анионов по аналитическим группам, методики определения отдельных катионов и методики с использованием систематического хода анализа.

Раздел II посвящен методам количественного химического анализа. Рассмотрены теоретические основы гравиметрического и титриметрического анализа и приведен большой перечень лабораторных работ по применению рассмотренных методов в анализе.

В разделе III рассмотрены теоретические основы оптических методов анализа (атомно-эмиссионного спектрального анализа, фотометрии пламени, люминесцентного анализа, атомно-абсорбционного и фотометрических методов). Рассмотрены теория и возможности использования для анализа электрохимических методов (потенциометрии, ионометрии, разновидностей вольтамперометрических методов и др.).

В книге есть материалы, посвященные обработке результатов измерений методами математической статистики и подготовке исследуемых образцов к анализу (так называемая пробоподготовка).

По каждому методу во всех главах приводятся описания лабораторных работ, для самостоятельной работы студентов добавлены контрольные вопросы, задачи, тестовые опросы.

Ни один учебный план не позволит выполнить все приведенные лабораторные работы в полном объеме, но из большого перечня работ можно выбрать работы, отвечающие возможностям учебной лаборатории, учебному

плану, а также познакомиться с возможностью применения рассмотренных методов к различным объектам анализа.

В результате изучения материалов данного учебного пособия студент должен:

знать

- существо реакций и процессов, используемых в аналитической химии;
- принципы и области использования основных методов химического и физико-химического анализа;
- роль химического анализа, место аналитической химии в системе наук;
- теорию, лежащую в основе химических методов анализа;
- методы аналитической химии;
- особенности объектов анализа и методы их пробоподготовки;
- возможности использования методов аналитической химии для химического мониторинга окружающей среды, анализа различных материалов;

уметь

- проводить расчеты;
- выбирать оптимальные условия проведения анализа;

владеть

- метрологическими основами анализа;
- экспериментальными навыками выполнения анализа;
- методами статистической обработки экспериментальных данных;
- методологией выбора методов анализа и навыками их применения.

Учебное пособие подготовлено авторами — преподавателями кафедры общей и физической химии Национального исследовательского университета «МИЭТ» на основе многолетнего опыта преподавания дисциплин «Аналитическая химия» и «Физико-химические методы анализа». Разделы I и II написаны Н. Г. Никитиной, раздел III (кроме гл. 14) — А. Г. Борисовым, предисловие и гл. 14 — Т. И. Хаханиной.

Будем благодарны за замечания и пожелания для улучшения пособия.

Авторы



Введение

В аналитической химии принято различать метод и методику анализа. Под *методом анализа* понимают достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава вещества безосновательно к определяемому компоненту и к анализируемому объекту. Когда говорят о методе анализа, то имеют в виду принцип, положенный в его основу, количественное выражение связи между составом и измеряемым свойством, приемы осуществления анализа и обработки аналитического сигнала, приборы для практической реализации анализа. *Методика анализа* — это подробное описание хода анализа данного объекта с использованием выбранного метода. Методика всегда строго привязана к природе определяемого компонента, объекта анализа и выбранному методу. Например, существуют фотометрический метод определения содержания веществ в растворах и конкретная методика фотометрического определения железа в природных водах.

По своей природе методы анализа делятся на химические, физико-химические, физические и биологические. К химическим методам относятся классические методы аналитической химии — гравиметрия и титриметрия (объемный анализ). К физико-химическим методам обычно относят оптические и электрохимические методы, в то время как к физическим методам причисляют методы, основанные на физических принципах исследования вещества и обычно не требующие предварительной химической пробоподготовки. Биологические методы базируются на фиксации реакции живых организмов, отдельных органов, клеток, клеточных структур и т.п. на присутствие того или иного химического вещества и его количество.

Классификация видов анализа. Различают качественный и количественный анализ. *Качественный* анализ решает вопрос о том, какие компоненты включает анализируемый объект, *количественный* — определяет количественное содержание всех или некоторых компонентов.

По степени воздействия на объект анализа можно выделить следующие виды анализа: *валовой* — *локальный*, *деструктивный* — *недеструктивный*, *контактный* — *дистанционный*, *дискретный* — *непрерывный*.

По объему или массе анализируемого объекта различают *макро*- (масса анализируемой пробы ~10 г), *полумикро*- (~1 г), *микро*- (~0,1 г), *ультрамикро*- (~0,01 г), *субмикроанализ* (~0,001 г).

По природе определяемых частиц анализ подразделяется на изотопный, элементный (атомно-ионный), функциональный (структурно-групповой), молекулярный, вещественный и фазовый.

Целью *изотопного* анализа является определение присутствия и количества изотопов элементов в пробе.

В ходе *элементного* анализа устанавливают, из каких химических элементов или ионов состоит анализируемый объект, их концентрацию и количество.



Задачей *функционального* анализа является определение присутствия в органических соединениях конкретных функциональных групп: кратных связей, карбоксильной, гидроксильной и т.п.

Молекулярный анализ заключается в обнаружении и определении химических соединений. Например, при анализе воздуха обычно устанавливают присутствие и количество паров воды, озона, оксидов серы, азота, углерода и других компонентов.

В *вещественном* анализе определяют, в какой форме присутствует интересующий компонент и каково содержание этих форм. Например, в природных объектах неорганический азот может присутствовать как в элементарном виде и в виде оксидов (составные части воздуха), так и в виде ионов NH_4^+ , NO_2 , NO_3 (возможно присутствие в почве и природных водах).

Объектом *фазового* анализа являются гетерогенные (неоднородные) системы, например гранит, а его задачей — установление состава и строения отдельных фаз (неоднородностей), входящих в состав системы.

Общие характеристики методов анализа. Основными характеристиками любого метода анализа являются диапазон определения содержания компонента в образце, минимальный объем или масса анализируемой пробы, чувствительность (предел обнаружения), избирательность, универсальность, точность, экспрессность, стоимость.

Предел обнаружения — наименьшее содержание определяемого компонента, которое можно обнаружить в образце с заданной вероятностью. Предел обнаружения характеризует *чувствительность* метода.

Верхняя граница — наибольшее содержание компонента, определяемое данным методом. Диапазон определения содержания компонента — разность между верхней границей и пределом обнаружения.

Избирательность (селективность) метода характеризует способность метода определять данный компонент в присутствии других компонентов. Если метод или методика позволяют обнаруживать и определять только один компонент, то их называют *специфичными*. Повысить избирательность методики химического анализа можно, изменив условия проведения анализа (рН среды, растворитель, концентрация компонентов) или (и) устранив влияние мешающих компонентов переводом их в нереакционноспособную форму или отделением их от определяемого компонента.

Универсальность — возможность определять с помощью данного метода одновременно несколько компонентов (спектральный анализ).

Точность анализа — это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость.

Воспроизводимость характеризует степень близости друг к другу результатов определений одного и того же компонента.

Правильность — характеризует степень отклонения полученного результата от истинного значения измеряемой величины.

Необязательно всегда стремиться к высокой точности. Неоправданное требование высокой точности удлинняет и удорожает анализ. Повышение точности на порядок обычно увеличивает время анализа более чем в 20 раз.

Экспрессность определяется временем, необходимым на проведение анализа. Так, например, в гравиметрии время анализа составляет не менее суток, в то время как молекулярный анализ воздуха при помощи современных химических сенсоров может быть осуществлен в течение секунд.



Иногда к методам анализа предъявляются дополнительные требования, такие как анализ без разрушения образца, пространственное разрешение (например, при анализе интегральной схемы или части схемы), анализ на расстоянии (из космоса).

В учебнике рассматриваются конкретные методы анализа, широко используемые в современной аналитической химии, и их основные характеристики.





Раздел I

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



Аналитическая химия — наука, целью которой является идентификация, обнаружение, разделение и определение химических элементов и их соединений, а также установление химического состава вещества. В общем случае различают качественный и количественный анализ. Задачей *качественного* анализа является идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси веществ. Определение содержания (количества или концентрации) составных частей вещества — задача *количественного* анализа.

Качественный анализ всегда предшествует количественному, так как информация о качественном составе исследуемого вещества крайне необходима для корректного выбора оптимальных условий и методик проведения анализа. Известно очень немного методов, позволяющих проводить одновременно качественный и количественный анализ. К таким методам относится, например, спектральный анализ. Кроме того, качественный анализ позволяет сделать предварительную грубую оценку («много», «мало», «следы») содержания того или иного компонента. Однако если какой-то компонент не обнаруживается в ходе качественного анализа, это не означает, что данный компонент однозначно отсутствует в исследуемом образце. Просто его количество может быть меньше предела обнаружения данного компонента выбранной для качественного анализа методикой.

Для проведения качественного анализа могут использоваться как химические, так и физико-химические и физические методы. В этом разделе учебного пособия рассматриваются химические методы качественного анализа. После его освоения студент должен:

знать

- теоретические основы качественного химического анализа;
- классификацию по аналитическим группам катионов и анионов;
- характерные качественные реакции для определения тех или иных катионов и анионов и специфику их проведения;

уметь

- выбрать оптимальные условия проведения анализа;

владеть

- экспериментальными навыками выполнения анализа;
- правилами техники безопасности при выполнении анализов.



Глава 1

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

1.1. Закон действия масс. Химическое равновесие

В анализе применимы лишь необратимые реакции, протекающие с достаточной скоростью. При выборе условий проведения реакции важно учитывать влияние различных факторов, влияющих на смещение равновесия реакций и определяющих оптимальные условия проведения реакции. Поэтому следует остановиться на основных законах кинетики и равновесия.

Из курса общей химии известно, что скорость химической реакции (v), характеризующая изменением концентрации в единицу времени, зависит от многих факторов, главные из которых — природа реагирующих веществ, концентрация реагентов (давления для реакций с участием газов), температура, катализатор.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ получила название **закона действия масс**: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих коэффициентам каждого вещества в уравнении реакции.*

Пусть a молекул вещества A реагируют с b молекулами вещества B :

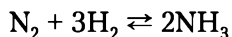
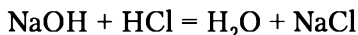


Тогда по закону действия масс уравнение скорости реакции имеет вид

$$v = K[A]^a[B]^b,$$

где K — константа скорости реакции, которая зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Квадратные скобки обозначают концентрацию веществ в моль/л.

Для примера в гомогенных реакциях

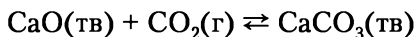


уравнения скоростей реакций имеют вид соответственно

$$v = K[\text{NaOH}][\text{HCl}]; \quad v = K[\text{N}_2][\text{H}_2]^3.$$

В гетерогенных системах с участием твердой фазы скорость реакции не зависит от концентрации твердого вещества, а изменяется лишь в зависимости от концентрации газообразных (или растворенных) веществ, например:



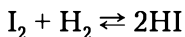


$$v = K[\text{CO}_2];$$



$$v = K[\text{HCl}]^2.$$

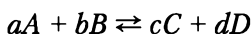
Большинство реакций являются обратимыми, например реакция при 350°C



Состояние равновесия, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной: $v_1 = v_2$. Имеем $v_1 = K_1[\text{I}_2][\text{H}_2]$ — прямая реакция; $v_2 = K_2[\text{HI}]^2$ — обратная реакция, тогда

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2][\text{H}_2]}.$$

В общем виде для реакции



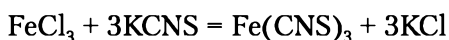
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} = K,$$

где K — константа равновесия, которая показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной (при единичных концентрациях), и зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Чем больше величина константы равновесия, тем полнее протекает данная химическая реакция.

Смещение равновесия подчиняется **принципу Ле Шателье**: если на систему с установившимся равновесием оказывается внешнее воздействие (меняется концентрация (давление) или температура), равновесие смещается в сторону, препятствующую этому воздействию.

Так, в реакции образования кроваво-красной окраски роданида железа(III)

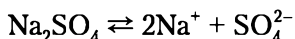
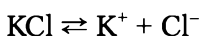


увеличение концентрации KCNS приведет к смещению равновесия в сторону усиления окраски (в сторону прямой реакции), а добавление соли KCl — к ослаблению окраски (к смещению равновесия в сторону обратной реакции).

Для достижения максимального эффекта в качественной реакции на определяемый ион необходимо действовать избытком реагента, чтобы обеспечить наиболее полное смещение химического равновесия в сторону продукта реакции с внешним эффектом.

1.2. Диссоциация слабых и сильных электролитов

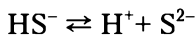
Согласно теории электролитической диссоциации Аррениуса молекулы электролитов полностью или частично распадаются на противоположно заряженные ионы:



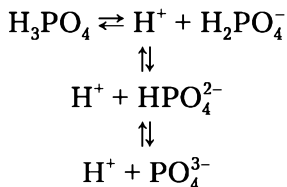
К диссоциации способны не только нейтральные молекулы, но и ионы, например



и далее



Молекула ортофосфорной кислоты H_3PO_4 диссоциирует ступенчато по трем ступеням:



Отношение концентрации продиссоциированных молекул (моль/л) к исходной концентрации называют *степенью электролитической диссоциации* (α):

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{общ}}},$$

отсюда

$$C_{\text{дис}} = \alpha C_{\text{общ}} \quad \text{и} \quad C^i = C_{\text{общ}} \alpha n,$$

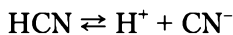
где $C_{\text{дис}}$ — концентрация продиссоциированных молекул; моль/л; $C_{\text{общ}}$ — общая концентрация электролита, моль/л; C^i — концентрация ионов, моль/л; n — число ионов данного вида, образующихся при диссоциации одной молекулы.

По степени электролитической диссоциации электролиты делятся следующим образом:

- слабые — $\alpha \leq 0,03$ ($\alpha \leq 3\%$);
- средние — $\alpha = 0,03 \div 0,3$ ($\alpha = 3 \Rightarrow 30\%$);
- сильные — $\alpha > 0,3$ ($\alpha > 30\%$).

Степень диссоциации зависит от природы самого электролита и используемого растворителя, а также от концентрации раствора и температуры. По мере разбавления раствора степень диссоциации электролита увеличивается. Средние и слабые электролиты диссоциируют ступенчато, но преимущественно преобладает первая ступень диссоциации.

Константа диссоциации — это константа равновесия системы, возникающей в растворе слабого электролита. Например:



Применив закон действия масс, получают константу диссоциации:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7,2 \cdot 10^{-10}.$$

Константа диссоциации зависит от природы реагирующих веществ и температуры.



В общем виде ионное равновесие какого-нибудь слабого электролита можно изобразить схемой



Константа диссоциации имеет выражение

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}.$$

Если обозначить концентрацию исходного электролита C , то при степени диссоциации α концентрация ионов $[A^+] = [B^-] = C\alpha$, а концентрация недиссоциированных молекул $(C - C\alpha) = C(1 - \alpha)$. Отсюда

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Это уравнение — математическое выражение *закона разбавления Оствальда*, который устанавливает зависимость между степенью диссоциации слабого электролита и его концентрацией.

У слабых электролитов в не слишком разбавленных растворах степень диссоциации α очень мала, а величина $1 - \alpha \approx 1$. Поэтому для них

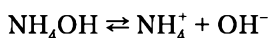
$$K \approx C\alpha^2, \text{ или } \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Рассмотренные закономерности позволяют вычислять константы диссоциации слабых электролитов по степени их диссоциации, найденной экспериментальным путем, и наоборот.

Константы диссоциации важнейших слабых электролитов приведены в табл. П1 приложения. Пользуясь ими, вычисляют степени диссоциации электролитов.

Пример 1.1. Вычислим концентрации ионов NH_4^+ и OH^- в 0,1М растворе NH_4OH при 25°C, а также степень диссоциации электролита ($K_{\text{дис}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$, см. табл. П1).

Решение. Уравнение реакции



Концентрации ионов $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{OH}^-]$ рассчитываются следующим образом:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = C\alpha = C\sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{KC} = \sqrt{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{Степень диссоциации: } \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}} \approx 1,34 \cdot 10^{-2}, \text{ или } 1,34\%.$$

Установлено, что диссоциация сильных электролитов не подчиняется закону действия масс. Если экспериментально определить α для растворов сильного электролита и рассчитать константу диссоциации, то оказывается, что она не является константой. Поэтому сильные электролиты, в отличие от слабых, не имеют констант диссоциации.

Сильные электролиты диссоциированы в растворе нацело ($\alpha = 1$). Это подтверждают спектральные исследования растворов сильных электролитов: в этих растворах не обнаружено недиссоциированных молекул.

Установлено, что величина электропроводности раствора сильного электролита не соответствует полной диссоциации вещества на ионы. Электропроводность зависит не только от степени диссоциации электролита, но и от скорости движения ионов (их подвижности).

При растворении и диссоциации кристаллических веществ, например NaCl или KCl, в раствор переходят гидратированные ионы, а не молекулы электролита. Вокруг ионов Na^+ , K^+ и Cl^- образуются из полярных молекул воды гидратные оболочки — «шубы», они и понижают подвижность ионов. Поэтому определенная по электропроводности степень диссоциации α оказывается «кажущейся».

Межионные силы не только понижают электропроводность раствора, но и влияют на другие свойства: давление насыщенного пара, температуры кипения и замерзания растворов, осмотическое давление, способность ионов к химическим реакциям. Поэтому для растворов сильных электролитов определяют так называемые активные концентрации, или активности ионов.

Под *активностью иона* понимают ту эффективную («кажущуюся») концентрацию его, которая отвечает определенным свойствам раствора. Активность иона a пропорциональна его концентрации:

$$a_{\text{иона}} = f C_{\text{иона}},$$

где f — коэффициент активности.

В водных растворах коэффициент активности зависит от концентрации и валентности всех присутствующих ионов. Для характеристики этой зависимости введено понятие *ионная сила* (μ). Ионная сила раствора равна полусумме произведения концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадраты их зарядов:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2.$$

Чем больше ионная сила раствора, тем меньше коэффициент активности каждого иона и меньше его активная концентрация.

Коэффициент активности находят по табличным данным или по формуле Дебая — Гюккеля

$$\lg f = -\frac{0,5z^2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}.$$

Для разбавленных растворов (0,01–0,05 н) считают по упрощенной формуле

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{\mu}.$$

Пример 1.2. Вычислим ионную силу раствора, содержащего 0,5М CaCl_2 и 0,1М HCl .

Решение. Учитывая все присутствующие в растворе ионы, получаем

$$\begin{aligned} \mu &= 0,5\{[\text{Ca}^{2+}]z^2(\text{Ca}^{2+}) + 2[\text{Cl}^-]z^2(\text{Cl}^-) + [\text{H}^+]z^2(\text{H}^+) + [\text{Cl}^-]z^2(\text{Cl}^-)\} = \\ &= 0,5\{0,5 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,5 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2\} = 1,6. \end{aligned}$$



С увеличением ионной силы растворов коэффициенты активности ионов уменьшаются. Однако в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой у равнозарядных ионов они имеют близкие значения.

Средние значения коэффициентов активности ионов для ионов с различными величинами заряда показаны в табл. 1.1.

Таблица 1.1

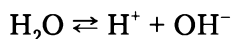
Значения коэффициентов активности

Ионная сила, μ	Однозарядные ионы	Двухзарядные ионы	Трехзарядные ионы	Четырехзарядные ионы
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,01	0,78	0,33	0,08	0,01

В разбавленных растворах слабых электролитов, имеющих малые степени диссоциации, коэффициенты активности ионов близки к единице. Свойства этих растворов определяются действительными концентрациями ионов. Однако у слабых электролитов в присутствии сильных коэффициенты активности ионов становятся меньше единицы, а поведение ионов характеризуется активностями.

1.3. Водородный и гидроксильный показатели (рН и рОН)

Вода — слабый электролит, диссоциирующий, хотя и весьма незначительно, по уравнению



Степень диссоциации воды очень мала. Так, при 25°C в 1 л воды распадается на ионы лишь одна молекула из 10 000 000 (или 10^{-7} моль). Это равновесие для слабого электролита характеризуют константой равновесия

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Концентрация непродиссоциированных молекул воды — величина постоянная, равная $[\text{H}_2\text{O}] = 55,37$ моль/л. Перенеся это значение в левую часть ($[\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{равн}}$), мы получим новую константу — $K_{\text{в}}$, называемую *ионным произведением воды*:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

В нейтральной среде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$.

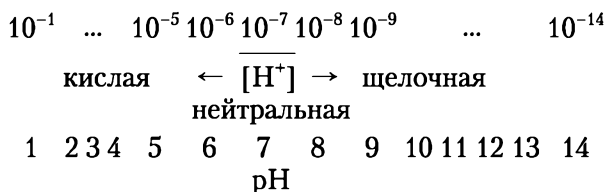
В кислой среде концентрация ионов водорода должна быть больше, чем 10^{-7} моль/л, т.е. 10^{-6} , 10^{-5} , ..., 10^{-1} ; а в щелочной среде — меньше, чем 10^{-7} , т.е. 10^{-8} , 10^{-9} , ..., 10^{-14} .

Кислотность среды (обозначается рН) выражается величинами, рассчитываемыми по формуле

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$



Параметр рН называется *водородным показателем*. Изменение кислотности среды можно представить следующей схемой:



Гидроксильный показатель рОН рассчитывается по формуле

$$\text{рОН} = -\lg[\text{ОН}^-]$$

и связан с водородным показателем соотношением

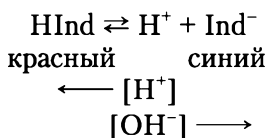
$$\text{рН} + \text{рОН} = 14.$$

Пример 1.3. Вычислим $[\text{H}^+]$ и $[\text{ОН}^-]$ в растворе, если рН = 5.

Решение. Если рН = 5, тогда $[\text{H}^+] = 10^{-5}$ моль/л, рОН = 14 – 5 = 9, $[\text{ОН}^-] = 10^{-9}$ моль/л.

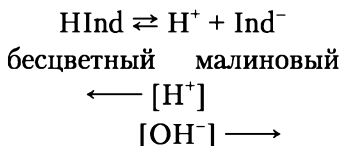
Точное значение рН измеряют приборами — рН-метрами, для качественной оценки кислотности среды применяют индикаторы.

Индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, недиссоциированные молекулы и ионы которых имеют различную окраску. Лакмус, например, содержит азолитминовую кислоту, молекулы которой красного цвета, а анионы — синего:



В кислой среде лакмус окрасит раствор в красный цвет, а в щелочной — в синий.

Фенолфталеин относится к одноцветным индикаторам и меняет свою окраску от бесцветной (в кислой среде) до малиновой (в щелочной):



Рассмотрим далее вычисление водородных ионов в водных растворах кислот и оснований.

Вычисление концентрации водородных ионов $[\text{H}^+]$ в растворе сильной кислоты. Сильные кислоты диссоциируют практически полностью, и концентрацию ионов водорода рассчитывают по формуле

$$[\text{H}^+] = C_{\text{общ}} \cdot \alpha \cdot n, \quad (1.1)$$

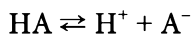
где n — число ионов данного сорта, учитывая, что степень диссоциации равна единице (100%), а концентрация кислоты выражена в моль/л.



Пример 1.4. Вычислим $[H^+]$ и pH 0,05 н раствора соляной кислоты.

Решение. Концентрация ионов водорода практически равна концентрации соляной кислоты. Для соляной кислоты концентрация 0,05 н = 0,05М. Концентрация $[H^+] = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 1 = 0,05$ моль/л. Тогда $pH = -\lg(5 \cdot 10^{-2}) = 1,3$.

Вычисление концентрации водородных ионов $[H^+]$ в растворе одноосновной слабой кислоты. Для слабой одноосновной кислоты диссоциация происходит по схеме



Концентрация $[H^+]$ рассчитывается по формуле (1.1) с учетом того, что степень диссоциации выражается из закона разбавления Оствальда:

$$[H^+] = C \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{KC^2}{C}} = \sqrt{KC}.$$

Пример 1.5. Вычислим $[H^+]$ и pH 0,2 н раствора уксусной кислоты.

Решение. Из табличных данных (см. табл. П1) константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. $C_{\text{кисл}} = 0,2$ н = 0,2М, тогда концентрация ионов водорода

$$[H^+] = \sqrt{KC} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, $pH = -\lg(1,9 \cdot 10^{-3}) = 2,72$.

Вычисление концентрации гидроксид-ионов $[OH^-]$ и pOH в растворах оснований. Эти вычисления аналогичны определению $[H^+]$ и pH в растворах кислот, что очевидно из примеров.

Пример 1.6. Вычислим $[OH^-]$, pOH и pH 0,05 н раствора гидроксида натрия.

Решение. Концентрация NaOH 0,05 н = 0,05М и для сильного электролита концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = C_{\text{осн}} \cdot 1 \cdot 1 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Следовательно, $pOH = -\lg [OH^-] = -\lg(5 \cdot 10^{-2}) = 1,3$; $pH = 14 - 1,3 = 12,7$.

Пример 1.7. Вычислим $[OH^-]$, pOH и pH 0,3 н раствора гидроксида аммония

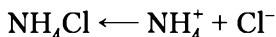
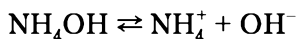
Решение. Для NH_4OH концентрация 0,3 н = 0,3М. Зная из таблиц значение константы диссоциации NH_4OH $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, вычисляем концентрацию $[OH^-]$, pOH и pH:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{NH_4OH} \cdot C_{NH_4OH}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,3} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$pOH = -\lg(2,3 \cdot 10^{-3}) = 2,64; \quad pH = 14 - 2,64 = 11,36.$$

1.4. Буферные растворы и их применение в химическом анализе

Если в растворе слабого электролита необходимо понизить степень диссоциации, достаточно добавить в раствор сильный электролит, содержащий ион, *одноименный* с ионом слабого электролита. Так, при диссоциации гидроксида аммония добавление NH_4Cl , который полностью распадается на ионы, приводит к смещению равновесия в сторону недиссоциированных молекул, т.е. подавлению диссоциации:



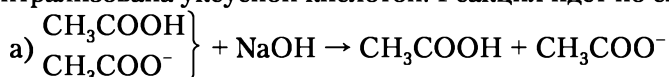
Малиновая окраска фенолфталеина в растворе NH_4OH в присутствии иона NH_4^+ ослабевает, что подтверждает *понижение степени диссоциации слабого электролита в присутствии одноименного иона*.

Точно так же для понижения концентрации ионов H^+ в растворе уксусной кислоты CH_3COOH достаточно прибавить к нему немного соли этой кислоты, например ацетата натрия или калия, содержащей одноименный ион CH_3COO^- .

Для выполнения аналитических операций, в частности реакций осаждения, иногда необходимо поддерживать в исследуемом растворе определенную, приблизительно постоянную концентрацию водородных ионов, которая не должна изменяться при разбавлении раствора, добавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или щелочи. Эти задачи выполняют *буферные растворы*. Они представляют собой смеси электролитов, содержащих одноименные ионы.

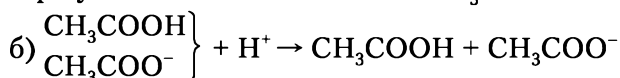
Ацетатный буфер состоит из смеси 1М растворов уксусной кислоты CH_3COOH (практически недиссоциирующей) и соли — ацетата натрия CH_3COONa (полностью распадающейся на ионы и поставляющей одноименный ион CH_3COO^-).

При добавлении к ацетатному буферу щелочи NaOH последняя будет нейтрализована уксусной кислотой. Реакция идет по схеме (а):



В буферной смеси концентрация CH_3COOH немного уменьшится, концентрация соли CH_3COONa (иона CH_3COO^-) немного увеличится, а величина pH не изменится.

При добавлении к ацетатному буферу кислоты HCl с компонентами буфера образуются соль NaCl и кислота CH_3COOH . Реакция идет по схеме (б):



В буферной системе концентрация соли CH_3COONa немного уменьшится, концентрация кислоты CH_3COOH увеличится, а величина pH не изменится.

Величину pH ацетатного буфера рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}},$$

где $K_{\text{кисл}}$ — константа диссоциации слабой кислоты; $\text{p}K_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$; $C_{\text{кисл}}$ и $C_{\text{сол}}$ — концентрации кислоты и соли.

Смесь эквивалентных количеств CH_3COOH и CH_3COONa создает

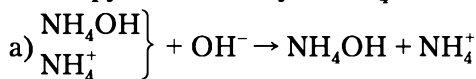
$$\text{pH} = 4,76 - \lg 1/1 = 4,76.$$

Аммонийный буфер состоит из смеси NH_4OH (практически недиссоциирующего) и соли NH_4Cl (полностью распадающейся на ионы и поставляющей одноименный ион NH_4^+).

При добавлении к аммонийному буферу щелочи NaOH образуются соль NaCl и практически недиссоциирующий NH_4OH . Буферный раствор содержит большое количество ионов NH_4^+ , образуемых хорошо диссоциирующей

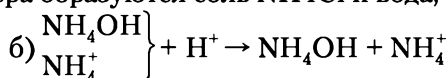


щим хлоридом аммония NH_4Cl , эти катионы связывают ионы OH^- в мало-диссоциирующие молекулы NH_4OH . Реакция идет по схеме (а):



В буферной смеси концентрация NH_4Cl немного уменьшится, концентрация NH_4OH немного увеличится, а величина рН не изменится.

При добавлении к ацетатному буферу кислоты HCl с компонентами буфера образуются соль NH_4Cl и вода; Реакция идет по схеме (б):



В буферной системе концентрация соли NH_4Cl немного увеличится, концентрация NH_4OH уменьшится, а величина рН не изменится.

Величину рН аммонийного буфера рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{сол}}},$$

где $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации слабого основания; $\text{p}K_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}}$; $C_{\text{осн}}$ и $C_{\text{сол}}$ — концентрации основания и соли.

Смесь эквивалентных количеств NH_4OH и NH_4Cl создает

$$\text{pH} = 14 - 4,75 = 9,25.$$

Не происходит заметного изменения рН и при разбавлении буферов водой. В табл. 1.2 приведены некоторые буферные системы.

Таблица 1.2

Буферные растворы, применяемые в анализе

Буферная смесь	Состав смеси (при молярном соотношении 1 : 1)	рН
Формиатная	Муравьиная кислота и формиат натрия ($\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$)	3,8
Бензоатная	Бензойная кислота и бензоат натрия ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$)	4,2
Ацетатная	Уксусная кислота и ацетат натрия ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$)	4,7
Фосфатная	Дигидрофосфат и гидрофосфат натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$)	6,8
Аммонийная	Аммиак и хлорид аммония ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	9,3

Рассмотрим еще несколько примеров.

Пример 1.8. Вычислим рН буферной смеси, состоящей из $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ и содержащей по 0,1 моль каждого из веществ. Покажем, как изменяется рН: а) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль HCl ; б) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль NaOH ; в) при разбавлении смеси водой в 100 раз.

Решение. рН ацетатного буфера рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}}.$$

Поскольку для уксусной кислоты $\text{p}K = 4,76$ ($\text{p}K = -\lg K_{\text{дис}}$), имеем

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76.$$

а) Если к 1 л этой смеси прибавить 0,01 моль HCl, то 0,01 моль CH_3COONa превратится в равное число молей CH_3COOH :

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67.$$

б) При добавлении 0,01 моль NaOH равное количество молей CH_3COOH будет превращено в CH_3COONa :

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84.$$

в) При разбавлении раствора в 100 раз получим

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76.$$

Пример 1.9. Вычислим pH буферной смеси, состоящей из NH_4OH и NH_4Cl и содержащей по 0,1 моль каждого из веществ. Покажем, как изменяется pH: а) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль HCl; б) при добавлении к 1 л смеси 0,01 моль NaOH; в) при разбавлении смеси водой в 10 раз.

Решение. pH аммонийного буфера рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{сол}}} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,24.$$

а) Если к 1 л этой смеси прибавить 0,01 моль HCl, то 0,01 моль NH_4Cl превратится в равное число молей NH_4OH :

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 9,15.$$

б) При добавлении 0,01 моль NaOH равное количество молей NH_4OH будет превращено в NH_4Cl :

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 9,33.$$

в) При разбавлении раствора в 10 раз получим

$$\text{pH} = 14 - 4,76 + \lg \frac{0,01}{0,01} = 9,24.$$

Пример 1.10. Вычислим, как изменится pH ацетатного буфера при увеличении: а) концентрации 0,1М раствора CH_3COOH в 10 раз; б) концентрации 0,1М раствора CH_3COONa в 10 раз.

Решение.

Концентрации кислоты и соли в условиях а) и б) стали равными 1М. Поэтому:

$$\text{а) } \text{pH} = 4,76 - \lg \frac{1}{0,1} = 3,76;$$

$$\text{б) } \text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{1} = 5,76.$$

1.5. Гидролиз солей в качественном анализе

Многие соли в водном растворе подвергаются гидролизу, который приводит к изменению pH раствора.



Гидролизу подвергаются соли, образованные одним слабым компонентом и другим сильным или двумя слабыми. В табл. 1.3 приведены сильные и слабые электролиты, образующие соли, подвергающиеся гидролизу.

Таблица 1.3

Компоненты электролитов, образующих соли

Соединения	Компоненты	
	сильные	слабые
Кислоты	HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₄ и др.	HCN, CH ₃ COOH, HNO ₂ , H ₂ S, H ₂ CO ₃ и др.
Основания	KOH, NaOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	NH ₄ OH, Zn(OH) ₂ , Al(OH) ₃ и др.

С количественной стороны гидролиз характеризуется степенью гидролиза, под которой понимают отношение концентрации гидролизованной части соли к общей концентрации ее в растворе и константой гидролиза K .

1. Для соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, например KCN (образована KOH + HCN), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}}}; \quad h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{сол}}}}; \quad \text{pH} = 7 + 0,5\text{p}K_{\text{кисл}} + 0,5\lg C_{\text{сол}},$$

где $K_{\text{в}}$ — ионное произведение воды; $K_{\text{кисл}}$ — константа диссоциации слабой кислоты; $C_{\text{сол}}$ — концентрация соли; $\text{p}K_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$.

2. Для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, например NH₄Cl (образована NH₄OH + HCl), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{осн}}}; \quad h \approx \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{сол}}}}; \quad \text{pH} = 7 - 0,5\text{p}K_{\text{осн}} + 0,5\lg C_{\text{сол}},$$

где $K_{\text{осн}}$ — константа диссоциации слабого основания, $\text{p}K_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}}$.

Степень гидролиза h зависит от природы слабого компонента, температуры и концентрации соли ($C_{\text{сол}}$). С разбавлением и нагреванием соли степень гидролиза увеличивается.

3. Для соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, например NH₄CN (образована NH₄OH + HCN), степень гидролиза, константа гидролиза и pH рассчитываются по формулам

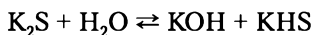
$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{кисл}}}; \quad \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{кисл}}}}; \quad \text{pH} = 7 + 0,5\text{p}K_{\text{кисл}} - 0,5\text{p}K_{\text{осн}}.$$

Для таких солей степень гидролиза h не зависит от концентрации (разбавления).

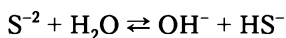
Соли, в которых слабым компонентом является многоосновная кислота (H₂S, H₂CO₃, H₃PO₄ и др.) или многокислотное основание (Zn(OH)₂, Al(OH)₃ и др.), подвергаются ступенчатому гидролизу.

Пример 1.11. Вычислим, во сколько раз степень гидролиза соли K₂S по I-й степени больше, чем по II-й.

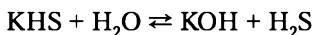
Решение. Ступенчатый гидролиз соли идет преимущественно по I-й ступени:



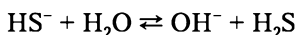
или в ионном виде



Гидролиз соли по II ступени идет ничтожно мало:



или в ионном виде



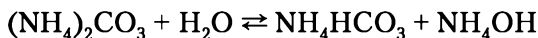
Зная из таблиц значения констант ступенчатой диссоциации слабого компонента соли (кислоты H_2S), можно рассчитать степень гидролиза соли по I-й (h_1) и II-й (h_2) ступеням ($K_{HS^-} = 1,2 \cdot 10^{-15}$, $K_{H_2S} = 5,7 \cdot 10^{-8}$):

$$h_1 = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{HS^-} \cdot C_{\text{сол}}}}; \quad h_2 = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{H_2S} \cdot C_{\text{сол}}}}; \quad \frac{h_1^2}{h_2^2} = \frac{5,7 \cdot 10^{-8}}{1,2 \cdot 10^{-15}} = 47,5 \cdot 10^6; \quad \frac{h_1}{h_2} \approx 6,9 \cdot 10^3.$$

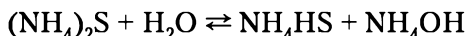
Степень гидролиза по первой ступени почти в 7000 раз превышает степень гидролиза по второй ступени.

В аналитической практике гидролиз часто мешает выполнению аналитических реакций, и его необходимо подавлять.

Например, при осаждении катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$ необходимо прибавлять NH_4OH для подавления гидролиза этого реагента:

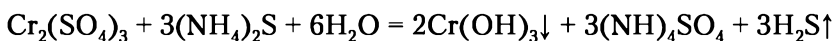


При осаждении Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} действием сульфида аммония $(NH_4)_2S$ также необходимо добавление NH_4OH для подавления гидролиза:



Соли, образованные некоторыми катионами и слабыми кислотами (например, H_2S , H_2CO_3 и др.), гидролизуются в такой степени, что практически в водных растворах не существуют. Например, хотя большинство катионов осаждается сульфидом аммония в виде сульфидов, ионы Cr^{3+} и Al^{3+} осаждаются в виде гидроксидов $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Это происходит потому, что концентрация ионов OH^- , возникающая в растворе при гидролизе, достаточна, чтобы произведения растворимости $Cr(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ были превышены и гидроксиды выпали в осадок. У других катионов этого не наблюдается, так как их гидроксиды более растворимы, чем сульфиды.

Процесс, происходящий при осаждении Cr^{3+} , можно выразить уравнением

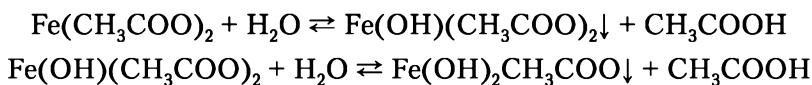


Если введение в раствор продуктов, получающихся при гидролизе, подавляет гидролиз, то связывание одного из продуктов в результате какой-нибудь реакции, наоборот, усиливает гидролиз.

Гидролиз не всегда препятствует выполнению аналитических определений. Нередко его используют для обнаружения или отделения ионов. Когда ионы Al^{3+} и Fe^{3+} удаляют из раствора действием ацетата натрия $NaCH_3COOH$,



в осадок выпадают не средние, а основные соли, образующиеся в результате гидролиза:



1.6. Произведение растворимости. Факторы, влияющие на растворимость осадков. Условия осаждения осадков

Выполняя такие аналитические операции, как осаждение или отделение ионов, промывание и растворение осадков, имеют дело с гетерогенными системами.

Любой осадок хоть в незначительной степени, но растворяется. Над осадком находится насыщенный раствор растворенной доли осадка.

Произведение растворимости (ПР) — это произведение концентраций (точнее, активностей) ионов над осадком. Например, для Ag_2S

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}].$$

Величина ПР характеризует свойство осадка растворяться. *Как бы ни изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе мало-растворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.*

Образование осадков происходит лишь в том случае, если произведение концентраций (активностей) ионов превысит величину произведения растворимости осаждаемого соединения при данной температуре:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] > \text{ПР}.$$

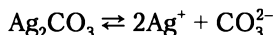
Рассмотрим примеры.

Пример 1.12. Растворимость Ag_2CO_3 при 20°C равна $3,17 \cdot 10^{-2}$ г/л. Вычислим его произведение растворимости.

Решение. Вычисляем молярную концентрацию соли:

$$C(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = \frac{m \text{ г/л}}{M(\text{Ag}_2\text{CO}_3)} = \frac{3,17 \cdot 10^{-2}}{276} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Согласно уравнению диссоциации растворенной части соли

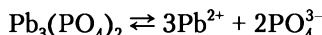


концентрации ионов будут равны: $[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $[\text{CO}_3^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Тогда

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1,15 \cdot 10^{-4} = 6,08 \cdot 10^{-12}.$$

Пример 1.13. Произведение растворимости $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ при 25°C равно $7,9 \cdot 10^{-43}$. Вычислим растворимость этой соли в г/л и концентрацию каждого из ионов в насыщенном растворе при той же температуре.

Решение. Диссоциация растворенной части осадка идет на 100% по схеме



Если молярную концентрацию насыщенного раствора $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ обозначить через x , то концентрации ионов будут равны $[\text{Pb}^{2+}] = 3x$; $[\text{PO}_4^{3-}] = 2x$. Тогда

$$\text{ПР}_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Pb}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 (2x)^2 = 7,9 \cdot 10^{-43}; \quad 108x^5 = 7,9 \cdot 10^{-43},$$

откуда $x = 1,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Чтобы выразить концентрацию соли и ионов в г/л, найденное значение в моль/л следует умножить соответственно на молярную массу соли или ионов:

$$[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2] = x = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л или } [\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2] = 1,5 \cdot 10^{-9} \cdot 812 = 12,2 \cdot 10^{-9} \text{ г/л;}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 3x = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л или } 4,5 \cdot 10^{-9} \cdot 207 = 9,1 \cdot 10^{-7} \text{ г/л;}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л или } 3 \cdot 10^{-9} \cdot 95 = 2,7 \cdot 10^{-7} \text{ г/л.}$$

Пример 1.14. Зная произведение растворимости бромата серебра, равное $5,5 \cdot 10^{-5}$, найдем растворимость этой соли в г/л.

Решение. Значение произведения растворимости сравнительно велико, поэтому при решении задачи необходимо использовать активность ионов, а не их концентрации. Для вычисления ионной силы раствора нужно определить прежде всего величины концентраций ионов в растворе:

$$\text{ПР}_{\text{AgBrO}_3} \approx [\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-].$$

Так как $[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-]$, то

$$[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgBrO}_3}} = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-5}} = 7,4 \cdot 10^{-3} \approx 0,007 \text{ моль/л.}$$

Нетрудно определить, что при такой концентрации ионов ионная сила раствора составит 0,007, а величины коэффициентов активности для катиона и аниона будут одинаковы и равны 0,9.

Теперь можно найти растворимость бромата серебра с учетом коэффициентов активности. Обозначим ее через x . Предполагая, что все молекулы бромата серебра в растворе диссоциированы нацело, имеем $[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-] = x$. Тогда

$$\text{ПР}_{\text{AgBrO}_3} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{BrO}_3^-} = f_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] \cdot f_{\text{BrO}_3^-} [\text{BrO}_3^-] = 9,9x^2 = 5,5 \cdot 10^{-5},$$

откуда

$$x = \sqrt{\frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{0,9^2}} = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л).}$$

Умножая полученный результат на молярную массу бромата серебра (235,8), получаем растворимость в г/л: $[\text{AgBrO}_3] = 8,2 \cdot 10^{-3} \cdot 235,8 = 1,93 \text{ г/л.}$

Если же расчет вести без учета коэффициентов активности, то в этом случае растворимость равна 1,74 г/л. Как легко убедиться, ошибка определения растворимости при этом составит 9,8%.

Сформулируем еще один тезис: *растворимость малорастворимого электролита понижается при введении в его раствор сильных электролитов, содержащих одноименные ионы.*

Пример 1.15. Сопоставим растворимость осадка хлорида серебра в воде и в 1М растворе хлорида натрия ($\text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

Решение. Растворимость хлорида серебра в воде равна

$$x = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПР}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л).}$$

В растворе хлорида натрия концентрация анионов хлора зависит в основном от концентрации NaCl и равна 1 моль/л, в то время как растворимость у хлорида серебра определяется концентрацией $[\text{Ag}^+]$ (x_1). Поэтому



$$x_1 = [\text{Ag}^+] = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1} = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}.$$

Таким образом, растворимость осадка хлорида серебра в растворе хлорида натрия уменьшилась на пять порядков.

Увеличение растворимости осадка в присутствии постороннего электролита называется *солевым эффектом*. Например, растворимость осадка хлорида серебра увеличивается в присутствии нитрата калия и других сильных электролитов. Объясняется это тем, что посторонний электролит увеличивает ионную силу раствора, при этом уменьшаются коэффициенты активности и, следовательно, при постоянной величине произведения растворимости увеличивается растворимость осадка.

Пример 1.16. Вычислим растворимость сульфида кадмия в 0,1М растворе нитрата калия ($\text{ПР}_{\text{CdS}} = 7,9 \cdot 10^{-27}$).

Решение. Ионная сила раствора практически определяется концентрацией KNO_3 и равна

$$\mu = 0,5([\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot 1^2) = 0,5(0,1 + 0,1) = 0,1.$$

Коэффициенты активности ионов могут быть определены по табл. 1.1 и равны 0,33.

Обозначив искомую растворимость CdS через x и учитывая, что в растворе выполняется равенство

$$x = [\text{CdS}] = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{S}^{2-}],$$

имеем

$$\text{ПР}_{\text{CdS}} = a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}} = f_{\text{Cd}^{2+}} [\text{Cd}^{2+}] \cdot f_{\text{S}^{2-}} [\text{S}^{2-}] = 0,33^2 \cdot x^2 = 7,9 \cdot 10^{-27}.$$

Решая это уравнение относительно x , получим $x = 2,7 \cdot 10^{-13} = 27 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

В чистой воде растворимость CdS составила бы $\sqrt{\text{ПР}_{\text{CdS}}} = 8,9 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

Следовательно, растворимость осадка сульфида кадмия в растворе нитрата калия повысилась в три раза.

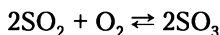
Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте закон действия масс и определите область его применения.
2. Дайте определение константы равновесия химической реакции и раскройте ее физический смысл.
3. Что называется степенью электролитической диссоциации, от каких факторов зависит ее величина?
4. Что называется ионным произведением воды и водородным показателем?
5. Приведите состав аммиачного и ацетатного буферного раствора. Каков механизм их действия? Чему равен pH этих буферов?
6. Какие процессы относятся к реакциям гидролиза?
7. Объясните понятия константы и степени гидролиза. Какие факторы влияют на степень гидролиза?

Задачи для самостоятельного решения

1.1. Напишите уравнение электролитической диссоциации гидроксида аммония и выражение для константы электролитической диссоциации. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в 0,1 н растворе NH_4OH .

1.2. Рассчитайте, как изменятся скорости прямой и обратной реакции в системе



если уменьшить ее объем в два раза. Сместится ли при этом равновесие в системе?

1.3. Вычислите концентрацию ионов калия $[\text{K}^+]$ в г/л в 0,1 н растворе KOH, если эффективная степень его диссоциации $\alpha = 87\%$.

1.4. В 1 л раствора содержится 0,98 г серной кислоты. Вычислите pH этого раствора.

1.5. 100 мл 0,1 н раствора NH_4OH разбавлено водой до 1 л. Вычислите pH полученного раствора.

1.6. Определите концентрацию ионов $[\text{S}^{2-}]$ при пропускании сероводорода через 0,5 н раствор соляной кислоты до насыщения (растворимость сероводорода — 0,385 г в 100 г раствора).

1.7. В 1 л раствора содержится 0,05 моля серной и 0,01 моля соляной кислоты. Чему равна концентрация ионов водорода в растворе?

1.8. Чему равна активность иона водорода в растворе, содержащем в 1 л 0,1 моля CH_3COOH и 0,5 моля CH_3COONa ?

1.9. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моля AgNO_3 и 0,02 моля $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

1.10. Вычислите ионную силу раствора, содержащего в 1 л 0,01 моля AgNO_3 и 0,01 моля $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

1.11. Вычислите концентрацию водородных и гидроксильных ионов, а также pH раствора, полученного при смешении 30 мл 0,1М раствора уксусной кислоты и 50 мл 0,3М раствора ацетата калия

1.12. Сколько граммов хлорида аммония необходимо растворить в 20 мл 0,5М раствора аммиака, чтобы получить концентрацию ионов гидроксила, равную $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$?

1.13. Вычислите pH раствора, полученного при смешении 15 мл 0,3М раствора циановодородной кислоты HCN и 40 мл 0,2М раствора цианида калия KCN ($K_{\text{HCN}} = 4,5 \cdot 10^{-10}$, $\text{p}K = 9,35$).

1.14. Вычислите pH раствора, полученного при смешении 30 мл 0,1М раствора уксусной кислоты CH_3COOH и 50 мл 0,3М раствора ацетата калия CH_3COOK , $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

1.15. Напишите выражение для произведения растворимости осадков: BaSO_4 , CuS , Ag_2CrO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

1.16. Вычислите ПР для сульфата свинца, если насыщенный раствор над осадком содержит 4,1 мг PbSO_4 в 100 мл воды ($M(\text{PbSO}_4) = 303,28$).

1.17. Вычислите ПР для хлорида серебра, если насыщенный раствор над осадком содержит 0,15 г AgCl в 100 мл воды ($M(\text{AgCl}) = 143,3$).

1.18. Рассчитайте растворимость CaCrO_4 в г/л в 0,01М растворе $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

1.19. К 1 мл 0,1 н раствора соляной кислоты прилили 1 мл 0,01 н раствора нитрата серебра. Выпадет ли при этом осадок?

1.20. По растворимости сульфата кальция, равной 2 г/л, вычислите произведение растворимости этого соединения. При вычислении учитывать коэффициенты активности ионов.

1.21. Во сколько раз растворимость CaCrO_4 меньше в 0,01М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ по сравнению с растворимостью его в чистой воде? При вычислении учитывать коэффициенты активности ионов.

1.22. Во сколько раз растворимость хлорида серебра меньше в 0,03М растворе соляной кислоты по сравнению с растворимостью его в чистой воде? При вычислении учитывать коэффициенты активности ионов.

1.23. Какие из указанных солей подвергаются гидролизу и какая форма гидролиза (простой, ступенчатый, полный) имеет место в каждом конкретном случае: а) K_2CO_3 ; б) Na_2S ; в) FeCl_3 ; г) NH_4NO_2 ; д) NaCl ; е) KCl ? Напишите ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций. Определите реакцию среды.



1.24. Какую реакцию среды (рН) имеют растворы следующих солей: а) NaNO_3 ; б) NH_4CNS ; в) NaCN ; г) CuSO_4 ; д) NH_4NO_3 ? Напишите ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций. Укажите случай и форму гидролиза.

1.25. Какую реакцию среды имеет раствор сульфата хрома? В каком направлении сместится равновесие при прибавлении: а) кислоты; б) щелочи?

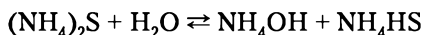
1.26. При сливании водных растворов AlCl_3 и Na_2S образуется осадок гидроксида алюминия и выделяется газ. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения соответствующего процесса.

1.27. Напишите уравнения реакций гидролиза следующих соединений: SbCl_3 , BiCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ZnCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

1.28. Закончите уравнение реакции: $\text{CrCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$

Тесты

1. Укажите, как в реакции



сместить равновесие (подавить гидролиз группового реагента):

- а) повысить t ;
- б) добавить H_2O ;
- в) понизить t ;
- г) добавить NH_4OH .

2. Эффективная концентрация ионов H^+ (моль /л) в 0,3 н растворе HNO_3 , если кажущаяся степень диссоциации HNO_3 составляет 84%, равна:

- а) 0,504;
- б) 0,136;
- в) 0,252;
- г) 1,36;
- д) 2,52.

3. Какие значения приведенных величин верны — а) рН 0,1М раствора NaOH и б) рН 0,1М раствора уксусной кислоты; в) степень диссоциации уксусной кислоты в данном растворе ($K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$)?

- а) 13; 2,77; 1,32%;
- б) 13; 2,92; 1,45%;
- в) 1; 2,77; 1,32%;
- г) 1; 1,33; 3,1%.

4. Растворимость Ag_3PO_4 (моль/л) в 0,1М растворе AgNO_3 ($\text{PP}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-18}$) равна:

- а) $3,8 \cdot 10^{-5}$;
- б) $1,98 \cdot 10^{-18}$;
- в) $4,8 \cdot 10^{-15}$;
- г) $1,8 \cdot 10^{-19}$;
- д) $2,3 \cdot 10^{-9}$.

5. Добавление какой из указанных солей к раствору сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ приводит к полному необратимому гидролизу:

- а) NH_4Cl ;
- б) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$;
- в) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- г) NH_4NO_3 ;
- д) NaCl .



Глава 2

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

2.1. Характеристика комплексных соединений

Молекулярные соединения, образующие сложные ионы, способные к существованию как в растворе, так и в кристалле, относятся к *комплексным соединениям*.

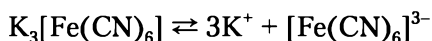
Способность образовывать комплексные соединения наиболее сильно выражена у элементов середины больших периодов периодической системы. Большинство катионов 3-й аналитической группы образовано элементами середины 4-го периода. Естественно, при анализе их смесей комплексообразование должно играть важную роль.

По теории Вернера молекула комплексного соединения содержит центральный ион (чаще всего положительно заряженный) — *комплексообразователь*. Вокруг него располагаются ионы с противоположным зарядом (или полярные молекулы), называемые *лигандами*. Число лигандов, удерживаемых комплексообразователем, — *координационное число*. Оно чаще всего может принимать значения 2, 4, и 6. У большинства комплексообразователей (Pt^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и др.) оно равно 6. Но существуют координационно ненасыщенные соединения. Например, ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ является координационно насыщенным, а ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — координационно ненасыщенным.

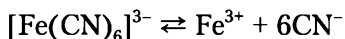
Ион-комплексообразователь и лиганды составляют вместе так называемую *внутреннюю сферу* соединения (при записи ее помещают в квадратные скобки). Остальные ионы (за квадратной скобкой) образуют *внешнюю сферу*.

В молекуле гексацианоферрата(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплексообразователем является ион Fe^{3+} , лигандами — ионы CN^- , во внешней сфере находятся катионы K^+ .

Ионы внешней сферы легко отщепляются при диссоциации комплексного соединения:



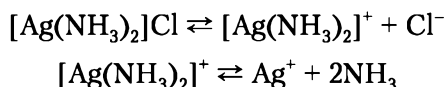
Диссоциация самого комплексного иона (внутренней сферы) идет ничтожно мало:



2.2. Устойчивость комплексных соединений

Прочность комплексного соединения характеризуется *константой нестойкости* (константой равновесия диссоциации комплексного иона) или обратной ей *константой устойчивости*. Чем больше величина константы нестойкости, тем сильнее комплексный ион диссоциирует в растворе и тем менее он устойчив.

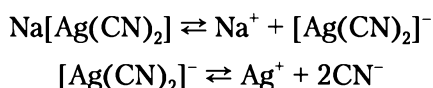
Например, при диссоциации хлорида диаминсеребра(I)



константы имеют значения

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = 6,8 \cdot 10^{-8}; \quad K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{н}}} = 1,5 \cdot 10^5.$$

При диссоциации цианидного комплекса серебра дицианоаргентата(I) натрия



константы имеют значения

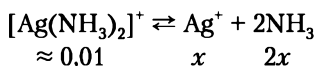
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = 1 \cdot 10^{-21}; \quad K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{н}}} = \frac{1}{1 \cdot 10^{-21}} = 1 \cdot 10^{21}.$$

Сопоставляя значения констант нестойкости, можно сделать вывод, что ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ более устойчив, так как его константа во много раз меньше константы нестойкости иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Константы нестойкости (и константы устойчивости) важнейших комплексных ионов приведены в табл. ПЗ приложения.

Исходя из значений констант нестойкости комплексов можно вычислять концентрации простых ионов, присутствующих в растворах комплексных солей. Это необходимо для выбора условий осаждения из раствора определяемого иона.

Пример 2.1. Вычислим концентрацию ионов $[\text{Ag}^+]$ в 0,01М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ($K_{\text{н}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$).

Решение. Комплексный ион диссоциирует по уравнению (концентрация комплексного иона практически равна концентрации соли, т.е. 0,01)



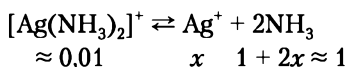
Тогда

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,01} = 6,8 \cdot 10^{-8}; \quad x = \sqrt[3]{\frac{68 \cdot 10^{-9}}{4}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

В комплексной соли концентрация ионов серебра составляет $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Пример 2.2. Вычислим концентрацию ионов $[\text{Ag}^+]$ в 0,01М растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ в присутствии 1 моля NH_3 ($K_{\text{н}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$).

Решение. Комплексный ион диссоциирует по уравнению (концентрация иона практически равна концентрации соли, т.е. 0,01)



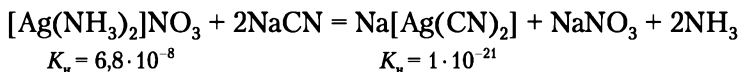
Концентрация $[\text{NH}_3]$ будет практически равна 1 моль, так как $2x < 1$. Тогда

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{x \cdot (1)^2}{10^{-2}} = 6,8 \cdot 10^{-8}, \quad x = 6,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

В комплексной соли концентрация ионов серебра в присутствии избытка лиганда составляет $6,8 \cdot 10^{-10}$ моль/л (понижилась в 38 000 раз, см. пример выше).

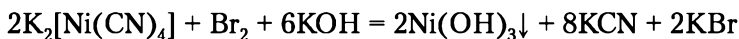
Разрушить комплексные соединения можно следующими способами.

1. При образовании более прочного комплекса:

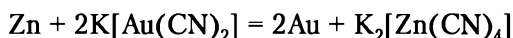


2. При окислительно-восстановительных процессах.

2а. Окисление. Комплексообразователь окисляется ($\text{Ni}^{+2} - 1e = \text{Ni}^{+3}$) и переводится в осадок:



2б. Восстановление. Комплексообразователь восстанавливается ($\text{Au}^{+1} + 1e = \text{Au}$) и выделяется в свободном виде:



3. Связывание комплексообразователя в осадок (наиболее эффективный способ). *Чем больше константа нестойкости и меньше произведение растворимости, тем наиболее вероятно, что осадок с комплексообразователем образуется.*

Для образования осадка Ag_2S нужна настолько ничтожная концентрация S^{2-} , что из растворов большинства комплексных соединений серебра этот осадок выпадает ($\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$).

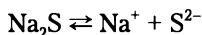
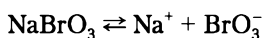
4. Связывание лигандов также ведет к разрушению комплексов. Так, если на раствор комплексной соли меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, имеющей сине-фиолетовую окраску, действовать какой-либо кислотой, например H_2SO_4 , то окраска изменится на бледно-голубую:



Комплекс разрушается, так как лиганд NH_3 переходит в ион аммония NH_4^+ , с которым комплекс не образуется.

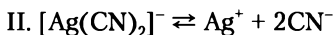
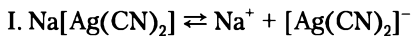
Пример 2.3. Определим, выпадет ли осадок бромата и сульфида серебра при добавлении к 0,01М раствору $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ по 0,01 моль/л NaBrO_3 и Na_2S ($\text{ПР}_{\text{AgBrO}_3} = 5,5 \cdot 10^{-5}$; $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$; $K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1,0 \cdot 10^{-21}$).

Решение. Выпишем уравнения реакций для добавляемых веществ:



Считая диссоциацию солей полной, можно записать: $[\text{BrO}_3^-] = 0,01$; $[\text{S}^{2-}] = 0,01$ моль/л.

Концентрацию ионов серебра для данных условий рассчитываем как в предыдущем примере исходя из реакций



Обозначим концентрацию $[\text{Ag}^+]$ через x . Тогда согласно уравнению диссоциации комплекса можно написать, предполагая, что $[\text{CN}^-] = 2x$, а $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 0,01 - x \approx 0,01$:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,01} = 1,0 \cdot 10^{-21}.$$

Решая последнее уравнение относительно x , имеем $x = [\text{Ag}^+] = 1,36 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Тогда произведение концентраций ионов для бромата серебра окажется меньше $\text{PP}_{\text{AgBrO}_3}$:

$$[\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-] = 1,36 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01 = 1,36 \cdot 10^{-10} < \text{PP}_{\text{AgBrO}_3} = 5,5 \cdot 10^{-5}$$

и осадок бромата серебра не выпадает.

Для сульфида серебра имеем

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (1,36 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 0,01 = 1,36 \cdot 10^{-18} > \text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}.$$

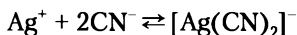
Сульфид серебра выпадает в осадок.

Пример 2.4. Рассчитаем, какое количество цианида калия необходимо ввести в раствор, содержащий 0,01М нитрата серебра, чтобы при действии на смесь 0,1М иодида калия не происходило образование осадка ($\text{PP}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$, $K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1,0 \cdot 10^{-21}$).

Решение. Определим концентрацию ионов серебра в растворе, при которой образование осадка происходить не будет, считая при этом диссоциацию KI полной:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{PP}_{\text{AgI}}}{[\text{I}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{0,1} = 8,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Обозначим искомое количество KCN через x . При введении этого соединения в раствор будет протекать реакция



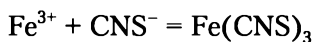
Так как KCN берется в избытке, концентрация образовавшегося комплексного аниона будет приблизительно равна концентрации нитрата серебра в растворе (0,01 моль/л). Тогда концентрация анионов CN^- составит $(x - 0,02)$ (количество анионов CN^- , идущих на образование комплекса, в два раза больше концентрации самого комплекса). Получим уравнение

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-16}(x - 0,02)^2}{0,01} = 1,4 \cdot 10^{-20}.$$

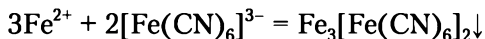
Решая его, находим $x = 0,024$ моль/л.

Таким образом, для того чтобы осадок AgI не выпал, исходное количество KCN должно превышать 0,024 моль/л.

Комплексные соединения находят широкое применение в качественном анализе. Это *специфические реакции*, например Fe^{3+} с ионом CNS^- образует соединение с кроваво-красной окраской:

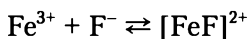


а ион Fe^{2+} с гексацианоферратом(III) калия дает темно-синий осадок так называемой турнбулевой сини:

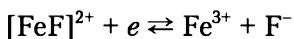


Комплексообразование используют, кроме того, для так называемого *маскирования* мешающих ионов. Если ион Fe^{3+} , присутствуя в растворе, мешает обнаружению других катионов (например, Co^{2+}), то необязательно осаждают его в виде гидроксида железа(III). Его можно легко связать в прочный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ действием ортофосфорной кислоты H_3PO_4 или в комплексный ион $[\text{FeF}_6]^{3-}$, действуя фторидом аммония. Благодаря этому концентрация Fe^{3+} в растворе настолько понижается, что он уже не мешает обнаружению других ионов. Довольно прочные комплексы Fe^{3+} образует также с винной и лимонной кислотами.

Образовавшийся комплексный ион может участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. Например, в водном растворе трехзарядный ион железа координирует фторид-ион с образованием комплекса:

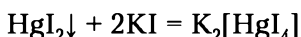
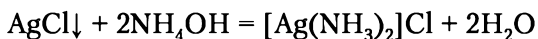


Но в присутствии восстановителя (например, KI) происходит разрушение комплексного иона:



Комплексообразование имеет значение в анализе не только для обнаружения отдельных ионов, но и для их разделения. Если на смесь катионов 3-й группы подействовать гидроксидом аммония в присутствии хлорида аммония, то осаждаются не все ионы. Поскольку хлорид аммония сильно подавляет диссоциацию NH_4OH , концентрация ионов OH^- в растворе оказывается достаточной, чтобы превысить произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3$, но недостаточной для осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Однако помимо Fe^{2+} и Mn^{2+} при этом не дают осадков также ионы Zn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . При действии NH_4OH они образуют прочные комплексные катионы $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Таким образом, удается отделить трехзарядные ионы 3-й группы от всех двухзарядных.

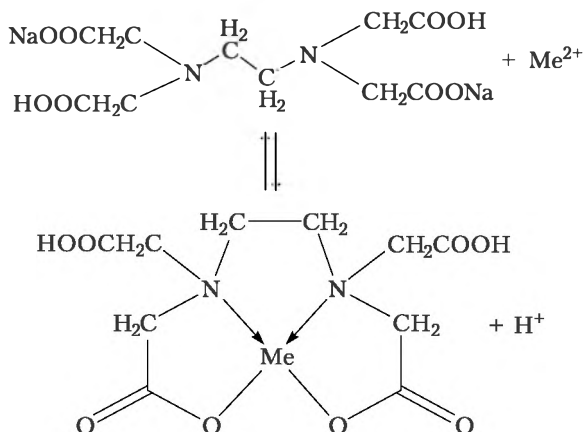
Комплексообразование используют также для перевода в раствор некоторых малорастворимых соединений (AgCl , AgBr , HgI_2 и др.). Для этого применяют растворы аммиака, тиосульфатов, иодидов, цианидов, например:



Комплексообразующие растворители — это также щавелевая кислота, оксикислоты (винная и лимонная), комплексоны, некоторые другие органические соединения.



Органические реагенты — комплексоны образуют так называемые внутрикомплексные (хелатные) комплексы с ионами металлов и имеют большое применение в аналитической химии. Широкое применение находит двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА):



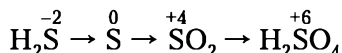
Способность образовывать внутрикомплексные соединения наиболее характерна для катионов 3-й и 4-й аналитических групп (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.) как типичных комплексообразователей. Эти соединения широко применяются в анализе благодаря их свойству образовывать яркоокрашенные и малодиссоциирующие соединения, малорастворимые осадки.

Кроме комплексонов большое применение находят и другие органические реагенты, дающие иногда специфические реакции с определяемыми ионами, например 8-оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$, ализарин $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$, бензидин $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$, α -диметилглиоксим и др.

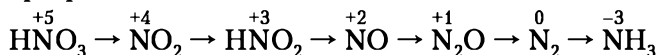
2.3. Окислительно-восстановительные реакции в химическом анализе

Реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, относятся к окислительно-восстановительным реакциям (ОВР).

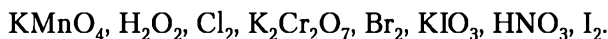
Окислением называют процесс *потери* электронов восстановителем (атомом или ионом). Например, окисление имеет место при следующих превращениях:



Восстановлением называют процесс *приобретения* электронов окислителем (атомом или ионом). Например, восстановление имеет место при следующих превращениях:



Окислительные или восстановительные свойства выражены у различных веществ неодинаково. По сравнительной способности отдавать или приобретать электроны иногда вещества располагают в ряд окислителей или восстановителей. Вот ряд наиболее распространенных окислителей (сила окислительной способности по ряду убывает):



Восстановительные свойства важнейших восстановителей усиливаются по ряду



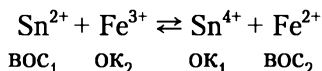
С количественной стороны окислительно-восстановительные реакции характеризуют так называемыми *окислительно-восстановительными потенциалами*, выраженными в вольтах. Они являются проявлением неодинакового сродства атомов или ионов к электронам.

Величину потенциала металла рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad \text{или} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{n} \lg [\text{Me}^{n+}],$$

где φ^0 — стандартный электродный потенциал; a — активность иона металла ($a = [\text{Me}^{n+}] f$); R — газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(К·моль); T — температура, К; n — число e ; F — число Фарадея (96 494 Кл).

Окислительные потенциалы. В любой окислительно-восстановительной реакции из окислителя и восстановителя образуются новые восстановитель и окислитель, например:



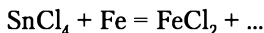
Для определения направления реакции сравнивают потенциалы двух окислительных пар (табл. П4 приложения)

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}.$$

Как очевидно, окислительный потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ больше окислительного потенциала $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ($0,77 > 0,15$).

Выбор направления реакции подчиняется следующему правилу: *любая ОВР протекает в направлении от большего окислительного потенциала пары к меньшему или в сторону уменьшения ЭДС* (ЭДС реакции: $E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}}$).

Пример 2.5. Определим, какие продукты образуются при реакции



— SnCl_2 или Sn^0 ?

Решение. Имеем следующие потенциалы:

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0}^0 = 0,01 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}.$$

ЭДС реакции $E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вос}}$:

$$E_1 = 0,15 - (-0,44) = 0,59 \text{ В}; \quad E_2 = 0,01 - (-0,44) = 0,45 \text{ В}.$$

$E_1 > E_2$, следовательно, образуется Sn^{2+} .

Образуется тот продукт реакции, который определит максимальную величину ЭДС этой реакции.

Потенциал окислительно-восстановительной пары вычисляют по уравнению

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

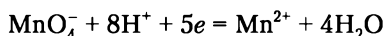


или, при участии ионов водорода:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]},$$

где $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ — концентрации окисленной и восстановленной форм; $[\text{H}^+]$ — концентрация водородных ионов; m — коэффициент при водородном ионе в уравнении реакции.

Пример 2.6. Вычислим величину электродного потенциала перманганата калия при $[\text{Mn}^{2+}] = [\text{MnO}_4^-]$ и концентрации ионов водорода, равной $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л.
Решение. Уравнение реакции



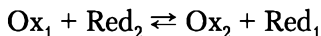
Для него имеем

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Подставив значение $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51$ В, число электронов $n = 5$ и приняв во внимание, что в момент равновесия $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, получим

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{n} \lg (10^{-7})^8 = 1,51 - \frac{0,058 \cdot 7 \cdot 8}{5} = 0,86 \text{ В.}$$

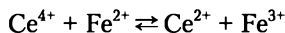
Константа равновесия ОВР. Чтобы выяснить степень протекания той или иной реакции в определенном направлении, к состоянию равновесия между окислителем и восстановителем применяют закон действия масс. При этом константу равновесия окислительно-восстановительной реакции



вычисляют исходя из стандартных окислительно-восстановительных потенциалов обеих пар по уравнению

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 - \varphi_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0)n}{0,058}.$$

Пример 2.7. Вычислим константу равновесия для окислительно-восстановительной реакции



Решение. Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для обеих пар составляют $\varphi^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,45$ В, $\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ В. Подставив значения потенциалов в уравнение, получаем

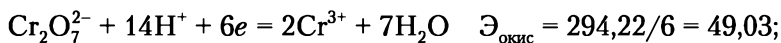
$$\lg K = (1,45 - 0,77) \cdot 1/0,058 \approx 11,7;$$

$$K = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = 10^{11,7}.$$

Большая величина константы равновесия указывает, что рассматриваемая реакция протекает достаточно полно слева направо.

Эквиваленты окислителей и восстановителей. Эквиваленты окислителей и восстановителей определяют делением молярной массы на число электронов в уравнении.

Так, при взаимодействии окислителя — бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ ($M = 194,21$) с восстановителем — сульфитом натрия Na_2SO_3 в кислой среде имеем



Контрольные вопросы и задания

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Какие элементы могут быть комплексообразователями? Приведите примеры.
3. Перечислите распространенные лиганды (ионы и молекулы).
4. Какие факторы влияют на координационное число комплексообразователя?
5. Приведите примеры использования процессов комплексообразования в анализе.
6. Какие реакции называют окислительно-восстановительными?
7. Что характеризует стандартный окислительно-восстановительный потенциал?
8. Как можно оценить направление окислительно-восстановительной реакции?
9. Какие факторы влияют на величину формального окислительно-восстановительного потенциала?

Задачи для самостоятельного решения

2.1. Определите степень окисления и координационное числа комплексообразователя в следующих комплексных ионах и соединениях: $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$; $[Hg(CN)_4]^{2-}$; $[Ni(NH_3)_5Cl]Cl$; $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$.

2.2. Напишите уравнения следующих реакций комплексообразования в молекулярном и ионном видах: а) $AlCl_3 + NaOH \rightarrow$; б) $Hg(NO_3)_2 + KI \rightarrow$; в) $FeCl_3 + KCN \rightarrow$.

2.3. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных соединений: $K_2[HgI_4]$; $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$; $K_2[Pt(OH)_5Cl]$; $[PtCl_4(NH_3)_2]$.

2.4. Определите, какой комплексный ион более устойчив: $[Ag(NO_2)_2]^-$ ($K_n = 1,8 \cdot 10^{-3}$); $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($K_n = 6,8 \cdot 10^{-8}$); $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ ($K_n = 1 \cdot 10^{-13}$); $[Ag(CN)_2]^-$ ($K_n = 1 \cdot 10^{-21}$)?

2.5. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1 моль/л растворе соли $K[Ag(CN)_2]$, если $K_n = 1 \cdot 10^{-21}$.

2.6. Образуется ли осадок сульфида серебра, если к 0,1 моль/л раствору $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ прилить равный объем 0,2 н раствора K_2S ($ПР_{Ag_2S} = 5,9 \cdot 10^{-52}$, $K_n[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 1 \cdot 10^{13}$)?

2.7. Какая кислота является более сильной — HCN или $H[Au(CN)_2]$?

2.8. Какое основание является более сильным:

а) $Ni(OH)_2$ или $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$;

б) $Zn(OH)_2$ или $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$?

2.9. Вычислите концентрацию ионов кадмия в 0,1М растворе $K_2[Cd(CN)_4]$, содержащем в избытке 0,1 моля KCN в литре раствора. Константа нестойкости иона $[Cd(CN)_4]^{2-}$ составляет $1,4 \cdot 10^{-17}$.

2.10. Вычислите концентрацию ионов ртути в 0,05М растворе $K_2[HgI_4]$, содержащем, кроме того, 0,3М KI.

2.11. Какова концентрация катионов серебра в 0,08М растворе $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, содержащем также 0,8М аммиака? Сколько граммов хлорида натрия можно прибавить к 1 л этого раствора до начала образования осадка хлорида серебра?



- 2.12. На кислый раствор, содержащий ионы MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, IO_3^- , NO_3^- , действуют H_2S . Какой из указанных ионов вступит в реакцию: а) первым; б) последним?
- 2.13. На кислый раствор, содержащий Sn^{2+} , HNO_2 , Fe^{2+} , I^- , действуют KMnO_4 . Какой восстановитель будет окисляться: а) первым; б) последним?
- 2.14. Закончите уравнения реакций:
 а) $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$;
 б) $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$.
- 2.15. Объясните, почему нитрит калия в одном случае ведет себя как восстановитель, а в другом — как окислитель.
- 2.16. Чему равны окислительные потенциалы (в вольтах):
 а) пары $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ при $[\text{Sn}^{4+}] = 0,001$ моль/л и $[\text{Sn}^{2+}] = 0,1$ моль/л;
 б) пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при равных концентрациях окисленной и восстановленной форм и $\text{pH} = 5$?
- 2.17. Чему равен окислительный потенциал (в вольтах) пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ при единичной концентрации окисленной и восстановленной форм и $\text{pH} = 1$?
- 2.18. Вычислите окислительный потенциал (в вольтах) пары $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-$ при равных концентрациях окисленной и восстановленной форм и pH , равном: а) 0; б) 8.
- 2.19. Выведите формулы для вычисления констант равновесия реакций:
 а) $\text{Sn}^{2+} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{I}^-$;
 б) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$.
- Найдите их числовые значения. В какой из этих реакций превращение взятых веществ будет более полным?
- 2.20. Чему равна эквивалентная масса KMnO_4 в реакциях взаимодействия с Na_2SO_3 в различных средах: а) кислой; б) нейтральной; в) щелочной?
- 2.21. Как изменится электродный потенциал серебряного электрода, помещенного в 0,1 моль/л раствор AgNO_3 , при введении в раствор 0,5 моль/л KI ($\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80$ В; $\text{IP}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-18}$)?
- 2.22. Как влияет комплексообразование на окислительно-восстановительный потенциал? Определите, как изменится стандартный электродный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, если в раствор будут введены ионы фтора в количестве, достаточном для перевода Fe^{3+} в комплексное соединение $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ($\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ В; $K_{[\text{FeF}_6]^{3-}} = 7,9 \cdot 10^{-17}$)?

Тесты

1. Для комплексного соединения $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ комплексообразователь, координационное число комплексообразователя и его заряд следующие:
 а) Cl , 6, -1;
 б) Cr , 4, +3;
 в) Cr , 6, +3;
 г) Cr , 2, +2.
2. Укажите более сильное основание — $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ или NH_4OH :
 а) оба сильные;
 б) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$;
 в) NH_4OH ;
 г) оба слабые.
3. К разрушению комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ приведет добавление реагента:
 а) NaCl ;
 б) NaCN ;
 в) NaOH ;
 г) NH_4OH .

4. По реакции $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ выделяется количество молей иода, равное:

- а) 5;
- б) 2;
- в) 1;
- г) 3.

5. Окислительный потенциал (в вольтах) пары $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-$ при равных концентрациях окисленной и восстановленной форм и $\text{pH} = 8$ составляет:

- а) 0,11;
- б) 1,1;
- в) 0,54;
- г) 1,36.



Глава 3

ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ

И ХОД АНАЛИЗА СМЕСИ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

3.1. Условия выполнения аналитических реакций

Качественный анализ представляет собой раздел аналитической химии, основной задачей которого является обнаружение отдельных элементов, групп элементов или ионов, входящих в состав вещества.

Для качественного анализа пригодны не все реакции, а лишь сопровождающиеся каким-либо внешним эффектом, т.е. легко различимыми изменениями, по которым можно судить о том, что соответствующая реакция действительно происходит. Такими внешними эффектами обычно являются:

- а) изменение окраски раствора;
- б) образование характерного осадка или растворение его;
- в) выделение газов.

При анализе неорганических веществ имеют дело с растворами кислот, оснований или солей, которые в той или иной степени диссоциированы на ионы. Поэтому в качественном анализе химические реакции используются для определения не элементов, а образуемых ими ионов — катионов и анионов, что значительно облегчает задачу анализа.

Проводя ту или иную аналитическую реакцию, необходимо создать определенные условия для ее протекания, иначе результат реакции окажется недостоверным. К важнейшим условиям проведения реакций, подлежащих обязательному контролю, относятся рН среды, температура, отсутствие в растворе ионов, мешающих определению данного компонента. Например, обнаружению Cd^{2+} в виде характерного ярко-желтого осадка CdS мешает присутствие ионов меди, которые дают в этих условиях черный осадок CuS . С этой точки зрения аналитические реакции делятся на специфические, с помощью которых можно обнаруживать данный ион в присутствии других ионов, и селективные, дающие сходный эффект с ограниченным числом ионов. Степень селективности реакции тем выше, чем меньше число ионов, с которыми реакция дает положительный эффект.

Другой важной характеристикой аналитических реакций является их чувствительность, которая количественно характеризуется открываемым минимумом и предельным разбавлением. Открываемый минимум — это наименьшее количество вещества, которое может быть обнаружено посредством данной реакции при определенных условиях ее выполнения. Его обычно выражают в микрограммах. Предельное разбавление — это минимальная концентрация определяемого вещества в растворе, при которой обнаружение его данной реакцией еще возможно. Предельное разбавление выражают отношением 1 : g (g — весовое количество растворителя, приходящееся



на 1 весовую часть определяемого вещества). Чем меньше определяемый минимум и чем больше предельное разбавление (величина g), тем выше чувствительность реакции.

Применяя специфические реакции, раствор можно анализировать дробным методом, при котором каждый ион определяется независимо от других в отдельных порциях раствора. К сожалению, набор специфических реакций ограничен, поэтому при анализе сложных смесей ионов приходится использовать систематический метод анализа, который заключается в том, что к обнаружению каждого данного иона приступают лишь после того, как все другие ионы, мешающие его обнаружению, будут предварительно определены и удалены из раствора.

При систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а целыми аналитическими группами, пользуясь одинаковым отношением их к действию некоторых веществ, называемых *групповыми реагентами*. Групповым реагентом может служить вещество, удовлетворяющее следующим требованиям:

- 1) он должен осаждать ионы практически количественно (концентрация иона в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/л);
- 2) полученный осадок должен легко растворяться, чтобы можно было провести дальнейший анализ;
- 3) избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению тех ионов, которые остались в растворе.

3.2. Классификация катионов и анионов

Существует несколько схем классификации катионов по аналитическим группам. Одной из наиболее распространенных является классификация, основанная на свойствах хлоридов, сульфидов и карбонатов. При разделении по так называемому сероводородному методу систематический ход анализа заключается в следующем.

1. Раствором хлороводородной кислоты осаждают нерастворимые хлориды: AgCl , Hg_2Cl_2 и PbCl_2 . Таким образом, катионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} составляют так называемую 5-ю аналитическую группу.

2. Раствор, имеющий кислую реакцию, обрабатывают сероводородом. При этом в осадок переходят катионы меди(II), кадмия(II), ртути(II), висмута(III), мышьяка, сурьмы и олова, сульфиды которых нерастворимы в разбавленных кислотах. Эти катионы образуют 4-ю аналитическую группу.

3. Отделив раствор от осадка, его нейтрализуют до слабощелочной реакции и обрабатывают сульфидом аммония, который осаждает катионы железа, цинка, марганца(II), никеля(II), кобальта(II), хрома(III), алюминия(III) и ряда других элементов. Эти катионы составляют 3-ю аналитическую группу.

4. После отделения осадка, содержащего катионы 3-й группы, катионы щелочноземельных элементов (кроме магния) осаждают из раствора в виде карбонатов. Эта группа называется 2-й аналитической группой.

5. После отделения карбонатов 2-й группы в растворе остаются катионы щелочных металлов, магния и аммония, которые не имеют группового реагента и составляют 1-ю аналитическую группу.

Итак, в основу классификации катионов положено различие в растворимости образуемых ими соединений, позволяющее отделять одни группы ионов от других (табл. 3.1).



Классификация катионов

Сульфиды, растворимые в воде		Сульфиды, нерастворимые в воде (гидроксиды, образующиеся при действии группового реагента)		
Карбонаты, растворимые в воде	Карбонаты, нерастворимые в воде	Сульфиды (гидроксиды), растворимые в разбавленных кислотах	Сульфиды, нерастворимые в разбавленных кислотах	
1-я группа	2-я группа	3-я группа	4-я группа	5-я группа
$K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}$ ($MgCO_3$ растворим только в присутствии солей аммония)	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	а) первая подгруппа: сульфиды не образуют тиосолей при действии Na_2S ; в) вторая подгруппа: сульфиды растворяются в Na_2S с образованием тиосолей	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах (Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+})
Группового реагента не имеют	Групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$	Групповой реагент $(NH_4)_2S$	Групповой реагент $H_2S + HCl$	Групповой реагент HCl

Применение групповых реагентов позволяет задачу анализа свести к определению катионов в пределах группы, если она присутствует в растворе.

Неметаллы в воде содержатся обычно в виде анионов соответствующих кислот. Исключение составляет азот, который может существовать как в форме анионов NO_3^- и NO_2^- , так и в форме катиона NH_4^+ , и углерод, присутствующий в виде неорганических анионов и органических веществ. Кроме того, следует иметь в виду, что некоторые металлы также могут образовывать анионы, например, такие, как CrO_4^{2-} , $[Al(OH)_6]^{3-}$, и ряд других.

Анионы принято делить на три аналитические группы в зависимости от растворимости соответствующих солей бария и серебра. Групповыми реагентами служат хлорид бария и нитрат серебра (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Классификация анионов

Номер аналитической группы	Анионы, составляющие группу	Характеристика группы	Групповой реагент
1	$SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, Cr_2O_7^{2-}, F^-$ и др.	Соли бария малорастворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах (кроме $BaSO_4$)	Раствор $BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде
2	Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} и др.	Соли серебра нерастворимы в воде и в азотной кислоте	Раствор нитрата серебра в присутствии азотной кислоты
3	$NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-$ и др.	Соли бария и серебра растворимы в воде	Группового реагента нет

3.3. Реакции обнаружения катионов первой аналитической группы

К 1-й аналитической группе относятся катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} и некоторые другие. Большинство солей этих катионов хорошо растворимо в воде. Поэтому группового реагента, осаждающего все четыре катиона, не существует. При систематическом анализе катионы натрия, калия и магния определяются в последнюю очередь, так как катионы других групп мешают их обнаружению и должны быть предварительно удалены. В водных растворах все катионы этой группы бесцветны.

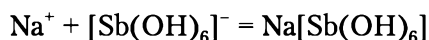
Ион NH_4^+ близок по свойствам к катиону K^+ и образует несколько аналогичных малорастворимых солей. Очень важно, что соли аммония в отличие от солей натрия и калия разлагаются при нагревании и, следовательно, могут быть удалены прокаливанием. Все соли NH_4^+ легко гидролизуются, тогда как из солей калия и натрия гидролизу подвергаются только соли слабых кислот.

Магний отличается от остальных катионов 1-й аналитической группы рядом свойств. Так, гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и карбонат гидроксомагния $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ подобно аналогичным соединениям катионов 2-й аналитической группы плохо растворимы в воде. Однако они растворимы в избытке солей аммония, поэтому магний остается в растворе с катионами 1-й группы при осаждении катионов 2-й группы групповым реагентом.

Натрий

А) Реакция с гексагидроксостибиатом(V) калия

Гексагидроксостибиат(V) калия $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ образует с растворами солей натрия белый кристаллический осадок гексагидроксостибиата(V) натрия:



Описание опыта. К 2–3 каплям раствора соли натрия прибавляют равный объем реактива и трут стеклянной палочкой внутреннюю поверхность стенок пробирки для ускорения образования осадка. Эта реакция не отличается высокой чувствительностью (предельное разбавление 1 : 3300).

Условия выполнения реакции. Реакцию можно выполнять только в нейтральной среде ($\text{pH} = 7$) и на холоде. В кислой среде вместо кристаллического осадка может выделяться белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты HSbO_3 , что не дает оснований для вывода о наличии ионов натрия в растворе. Прежде чем делать вывод об отсутствии иона натрия в растворе, нужно дать содержимому пробирки постоять 10–15 мин. Ионы аммония, магния и катионов 2-й аналитической группы мешают его обнаружению.

Б) Микрокристаллоскопическая реакция с ацетатом уранила

Описание опыта. На сухое предметное стекло помещают каплю раствора соли натрия и осторожно выпаривают досуха. Помещают рядом каплю раствора ацетата уранила $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в разбавленной уксусной кислоте и смешивают палочкой реактив с сухим остатком. Через 1–2 мин образуются кристаллы ацетата натрия-уранила $\text{NaCH}_3\text{COOUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, имеющие вид желтоватых тетраэдров или октаэдров, хорошо различимых под микроскопом.

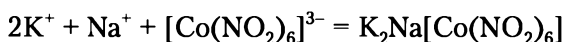


Эта реакция специфична для натрия, однако в присутствии больших количеств магния могут получаться похожие кристаллы тройной соли: ацетат натрия-магния-уранила $\text{NaCH}_3\text{COOMg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Открываемый минимум для нее — около 1 мкг Na.

Калий

А) Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия

Гексанитрокобальтат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ осаждает из раствора ион калия в виде желтого кристаллического осадка двойной соли калия и натрия:

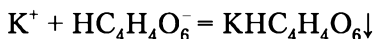


Описание опыта. К 2—3 каплям раствора соли калия прибавляют 3 капли свежеприготовленного реактива и трут стеклянной палочкой о стенки пробирки. Выпадает желтый кристаллический осадок. Реакция достаточно чувствительна, предельное разбавление для нее 1 : 13 000.

Условия выполнения реакции. Катион калия этим реактивом нужно определять в нейтральном или уксуснокислом растворе, не содержащем солей аммония, которые с гексанитрокобальтатом(III) натрия образуют аналогичный желтый кристаллический осадок. Соли аммония из раствора должны быть предварительно удалены прокаливанием.

Б) Реакция с гидротартратом натрия

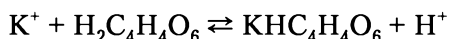
Гидротартрат натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ выделяет из нейтральных растворов солей калия белый мелкокристаллический осадок гидротартрата калия:



Описание опыта. К 4—5 каплям раствора соли калия прибавляют столько же реактива, трут палочкой о стенки пробирки и охлаждают под краном. Реакция малочувствительна, предельное разбавление 1 : 1000.

Условия проведения реакции. Реакцию нужно проводить в нейтральной среде. В присутствии щелочей получаются хорошо растворимые средние соли винной кислоты, в сильноокислой среде осадок также не выпадает из-за образования растворимой винной кислоты. В уксусной кислоте осадок не растворяется. С повышением температуры растворимость осадка увеличивается, поэтому реакцию следует проводить на холоде. Присутствие солей аммония мешает обнаружению калия, поскольку ион аммония также образует с реактивом малорастворимый осадок. Очевидно, что перед открытием калия, ион аммония должен быть удален из раствора. Быстрому выпадению осадка способствует потирание стеклянной палочкой стенок пробирки.

Вместо гидротартрата натрия для обнаружения иона калия можно использовать винную кислоту, но в этом случае реакция обратима:

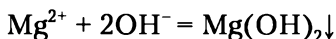


Для того чтобы сместить равновесие вправо, в раствор добавляют ацетат натрия NaCH_3COO , поставляющий в результате гидролиза ионы OH^- .

Магний

А) Реакция с сильным основанием

Щелочи NaOH и KOH выделяют из растворов солей магния белый аморфный осадок гидроксида магния:



Реакция может быть использована для отделения иона магния, поскольку гидроксиды остальных катионов 1-й группы хорошо растворимы в воде. Гидроксид магния растворим в кислотах и солях аммония, поэтому в присутствии иона аммония эта реакция становится ненадежной.

Описание опыта. К 2–3 каплям раствора соли магния прибавляют столько же раствора гидроксида натрия или калия. Следует обратить внимание на аморфный характер осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Б) Реакция с гидрофосфатом натрия

Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl образует с солями магния белый кристаллический осадок фосфата магния-аммония:



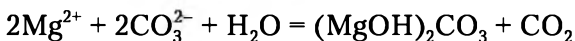
Хлорид аммония добавляют для того, чтобы не выпадал осадок гидроксида магния. Фосфат магния-аммония растворим в кислотах, поэтому реакцию выполняют в нейтральном или слабощелочном растворе.

Описание опыта. К 2–3 каплям раствора соли магния добавляют 2 капли раствора NH_4Cl и 4 капли реактива Na_2HPO_4 . Затем добавляют 2 н NH_4OH до появления запаха аммиака, перемешивая раствор после добавления каждой капли реактива. Из разбавленных растворов осадок выпадает не сразу, поэтому раствору дают постоять 15–20 мин.

Реакция с гидрофосфатом натрия достаточно чувствительна и чаще всего используется для открытия магния в ходе систематического анализа. Однако проведению этой реакции мешают катионы других аналитических групп, так как они тоже дают нерастворимые осадки с гидрофосфатом натрия. Поэтому эти катионы нужно предварительно удалить.

В) Реакция с карбонатом натрия

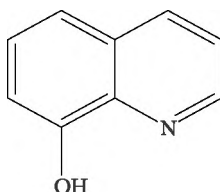
Растворимые карбонаты Na_2CO_3 и K_2CO_3 выделяют из растворов солей магния белый аморфный осадок основного карбоната:



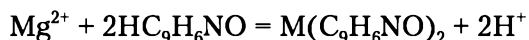
Описание опыта. К 2–3 каплям раствора соли магния добавляют равный объем раствора карбоната натрия или калия и убеждаются, что осадок основного карбоната магния растворим в кислотах и солях аммония).

Г) Реакция с 8-оксихинолином

8-оксихинолин имеет формулу $\text{HC}_9\text{H}_6\text{NO}$ и представляется следующим образом:



8-оксихинолин из аммиачных растворов солей магния выделяет зелено-вато-желтый кристаллический осадок оксихинолята магния:

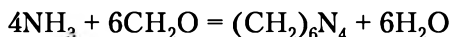


Осадок растворим в кислотах; он образуется только в присутствии аммонийной буферной смеси ($\text{pH} = 9,5 \div 12,5$).

Описание опыта. К 2 каплям раствора соли магния добавляют 1 каплю насыщенного раствора NH_4Cl , 2 капли концентрированного NH_4OH и затем 3 капли 5%-ного спиртового раствора оксихинолина. Перемешивают содержимое пробирки и наблюдают образование осадка. Катионы 1-й и 2-й групп выполнению реакции не мешают.

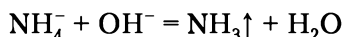
Аммоний

Ион аммония мешает определению натрия и калия, поэтому перед обнаружением этих элементов его надо удалить, пользуясь летучестью солей аммония при прокаливании или способностью его реагировать в щелочных, нейтральных и слабокислых средах с формальдегидом с образованием осадка уротропина:



А) Реакция с сильными основаниями

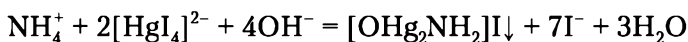
Сильные основания KOH , NaOH и др. выделяют из солей аммония при нагревании газообразный аммиак:



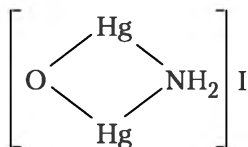
Описание опыта. К 2—3 каплям раствора соли аммония прибавляют 3—4 капли щелочи и ставят на водяную баню. Выделение аммиака можно обнаружить по запаху, но лучше воспользоваться для этого индикаторной бумагой или бумагой, пропитанной нитратом ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Выделяющийся аммиак окрашивает влажную индикаторную бумагу в цвет, характерный для слабощелочного раствора, а бумагу с нитратом ртути — в черный цвет.

Б) Реакция с реактивом Несслера

Реактив Несслера — это смесь тетраиодомеркурата(II) и гидроксида калия: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ и KOH . При реакции с солями аммония образуется красноватый осадок иодида оксодимеркураммония, растворимый в избытке солей аммония:



Структурное строение этого осадка



Описание опыта. К одной капле разбавленного раствора соли аммония прибавляют 2—3 капли реактива Несслера (реактив нужно брать в избытке). Реакция чрезвычайно чувствительна и показывает присутствие даже случайных примесей NH_4^+ .

Результаты действия важнейших реагентов на катионы 1-й группы приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Реакции катионов 1-й группы

Реагенты	Катионы			
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺
NaHC ₄ H ₄ O ₆	Белый кристаллический осадок	—	Белый кристаллический осадок	—
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Желтый кристаллический осадок	—	Желтый кристаллический осадок	—
K[Sb(OH) ₆]	—	Белый кристаллический осадок	Белый аморфный осадок	Белый кристаллический осадок
UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ + CH ₃ COOH	*	Желтый кристаллический осадок	—	—
KOH, NaOH	—	—	Выделение аммиака	Белый аморфный осадок
K ₂ [HgI ₄] + KOH	—	—	Красно-бурый осадок	Белый аморфный осадок
Na ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH + NH ₄ Cl	—	—	—	Белый кристаллический осадок
Оксихинолин	—	—	—	Зеленовато-желтый осадок
Окрашивание пламени	Фиолетовое	Желтое	—	—

* При большой концентрации катиона калия может образоваться осадок.

Как очевидно из таблицы, присутствие катиона NH₄⁺ мешает обнаружению катиона калия, так как он дает осадки с NaHC₄H₄O₆ и Na₃[Co(NO₂)₆], неотличимые по виду от соответствующих осадков, образуемых калием. Следовательно, перед обнаружением калия ион аммония должен быть удален из раствора. Для этого исследуемый раствор подкисляют азотной или соляной кислотой, выпаривают в фарфоровой чашке, а образовавшийся сухой осадок прокаливают до полного удаления катиона аммония (проба с реактивом Несслера). Ион NH₄⁺ можно также удалить, связав его формальдегидом в уротропин. Определению натрия с помощью ацетата уранила NH₄⁺ не мешает.

Ион магния обнаружению калия и натрия не мешает.

3.4. Реакции обнаружения катионов второй аналитической группы

Ко 2-й группе относятся ионы Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺. Образующие их металлы расположены во 2-й группе периодической системы, называются щелочно-земельными и характеризуются высокой химической активностью.

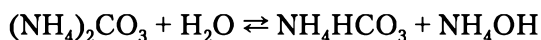


Ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} (в отличие от катионов 1-й группы) образуют малорастворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который и является групповым реагентом.

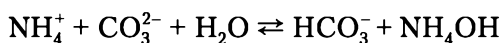
Из солей Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} нерастворимы, кроме того, сульфаты, фосфаты и оксалаты.

От катионов 3–5-й групп Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} отличаются хорошей растворимостью сульфидов в воде.

Групповой реагент — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ гидролизует по реакции

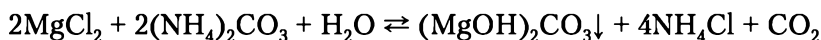


или



Гидролиз препятствует полному осаждению катионов 2-й группы, так как кислые соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ растворимы в воде. Для подавления гидролиза карбоната аммония к раствору прибавляют NH_4OH . Нагревание раствора до 50–70°C предотвращает частичное разложение карбоната аммония до карбамината аммония $(\text{NH}_2\text{COONH}_4)$, не осаждающего катионы 2-й группы. Кроме того, нагревание способствует превращению аморфного осадка в кристаллический, легче отделяемый центрифугированием.

При действии карбоната аммония помимо катионов 2-й группы частично осаждается ион Mg^{2+} в виде основной соли:



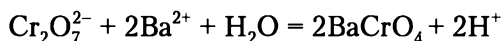
При добавлении хлорида аммония этот осадок растворяется.

Итак, *катионы 2-й группы осаждают карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl при нагревании раствора до 50–70°C.*

Барий

А) Реакция с бихроматом (дихроматом) калия

Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ выделяет из растворов солей бария желтый осадок хромата бария BaCrO_4 , так как последний менее растворим, чем бихромат бария:

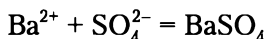


Для полного осаждения бария к раствору помимо бихромата калия для нейтрализации выделяющейся кислоты добавляют избыток ацетата натрия, с которым продукты реакции образуют ацетатную буферную смесь, обеспечивающую оптимальное значение pH раствора (pH 5). Эта реакция служит как для открытия, так и для отделения катиона бария от кальция и стронция. Предельное разбавление для нее 1 : 12 500.

Описание опыта. К 2–3 каплям раствора соли бария приливают 1–2 капли раствора ацетата натрия и 2–3 капли раствора бихромата калия. Следует испытать растворимость осадка в соляной и уксусной кислотах.

Б) Реакция с серной кислотой и растворимыми сульфатами

Серная кислота или растворимые сульфаты образуют с катионом бария белый мелкокристаллический осадок:

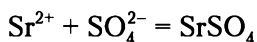


Описание опыта. К 2—3 каплям раствора соли бария прибавляют столько же серной кислоты или раствора сульфата натрия Na_2SO_4 и убеждаются, что сульфат бария нерастворим в кислотах. Гипсовая вода (насыщенный раствор гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) дает с растворами солей бария белую муть, появляющуюся сразу же после начала реакции.

Стронций

А) Реакция с растворимыми сульфатами и гипсовой водой

Серная кислота и растворимые сульфаты дают с ионом стронция нерастворимый в кислотах белый осадок сульфата стронция:



При действии гипсовой воды образуется небольшая белая муть, появляющаяся не сразу (отличие от бария!) из-за образования пересыщенного раствора (убедитесь в этом на соответствующем опыте). В ходе анализа эта реакция служит для открытия стронция, но только после отделения бария.

Б) Обнаружение родизонатом натрия

Описание опыта. На фильтровальную бумагу помещают каплю нейтрального раствора соли стронция и действуют каплей водного раствора родизоната натрия $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$. При этом на бумаге появляется красно-бурое пятно осадка SrC_6O_6 . При смачивании пятна каплей разбавленной соляной кислоты осадок растворяется и пятно исчезает.

Катион бария с родизонатом образует такой же осадок родизоната бария, который, однако, легко отличить от родизоната стронция, так как при действии соляной кислоты он становится розово-красным.

Реакция очень удобна для дробного обнаружения стронция и бария в присутствии всех остальных катионов 1-й и 2-й аналитических групп. Катионы других групп должны отсутствовать.

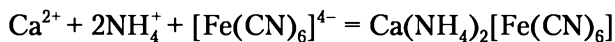
Кальций

А) Реакция с растворимыми сульфатами

Ион SO_4^{2-} осаждает кальций только из достаточно концентрированных растворов его солей. Осадок растворяется в сульфате аммония с образованием комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$. Растворы солей кальция в отличие от бария и стронция не образуют муты с гипсовой водой.

Б) Реакция с гексацианоферратом(II) калия

Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из растворов солей кальция в присутствии аммонийной буферной смеси выделяет белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте:



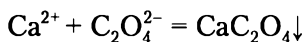
Ион стронция не мешает обнаружению кальция, но барий образует аналогичный осадок и, следовательно, перед обнаружением кальция должен быть удален.

Описание опыта. К 1—2 каплям раствора соли кальция прибавляют по капле растворов NH_4OH и NH_4Cl , нагревают и осаждают кальций действием 3—4 капель насыщенного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



В) Реакция с оксалатом аммония

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ осаждает из растворов солей кальция белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция:



Описание опыта. К 1–2 каплям раствора соли кальция прибавляют столько же оксалата аммония. Нагревание способствует быстрому осаждению осадка, который растворим в минеральных кислотах, но нерастворим в уксусной кислоте. Этой реакцией обнаруживают кальций, но только после удаления бария и стронция, которые также образуют аналогичные осадки.

Результаты действия важнейших реагентов на катионы второй группы приведены в табл. 3.4. Как очевидно из таблицы, карбонаты, фосфаты, оксалаты и сульфаты катионов 2-й группы малорастворимы в воде. Растворимость сульфатов повышается в ряду Ba, Sr, Ca. Из хроматов нерастворимы лишь BaCrO_4 и SrCrO_4 . Хромат кальция растворим хорошо.

Таблица 3.4

Реакции катионов 2-й группы

Реагенты	Катионы		
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	Белый осадок BaCO_3	Белый осадок SrCO_3	Белый осадок CaCO_3
Na_2HPO_4	Белый осадок BaHPO_4	Белый осадок SrHPO_4	Белый осадок CaHPO_4
H_2SO_4 и растворимые сульфаты	Белый осадок BaSO_4	Белый осадок SrSO_4	Белый осадок* CaSO_4
CaSO_4	Белый осадок BaSO_4 выпадает сразу	Белый осадок SrSO_4 выпадает не сразу	—
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Белый осадок BaC_2O_4	Белый осадок SrC_2O_4	Белый осадок CaC_2O_4
K_2CrO_4	Желтый осадок BaCrO_4	Желтый осадок SrCrO_4	—
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$	Желтый осадок BaCrO_4	—	—
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	**	—	Белый осадок $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Окрашивание пламени	Желто-зеленое	Карминово-красное	Кирпично-красное

* Осадок выпадает только из концентрированных растворов.

** При большой концентрации Ba^{2+} возможно образование осадка.

3.5. Анализ смеси катионов первой и второй группы

1. Предварительные испытания. Анализ начинают с предварительных испытаний, проводимых в отдельных порциях исследуемого раствора.

А) Определение pH раствора с помощью набора индикаторов или универсального индикатора. Прежде чем обнаруживать отдельные ионы, необходимо приблизительно определить величину pH раствора, поскольку со-

здание надлежащей реакции среды является одним из важнейших условий выполнения аналитических реакций. Кроме того, это определение дает некоторые представления о составе исследуемого раствора.

Б) Обнаружение NH_4^+ действием щелочи или с помощью реактива Несслера. Так как в дальнейшем в ходе анализа катион аммония будет введен в раствор с групповым реагентом 2-й группы, он должен быть предварительно обнаружен в отдельной порции раствора. Возможное образование осадка в исследуемом растворе при действии реактива на NH_4^+ его определению не мешает.

Для обнаружения NH_4^+ 1–2 капли исследуемого раствора обрабатывают 2–4 каплями 2 н раствора NaOH в присутствии влажной фенолфталеиновой (или красной лакмусовой) бумаги или бумаги, смоченной раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, и нагревают на водяной бане. Покраснение фенолфталеиновой бумаги, посинение лакмусовой или почернение бумаги, смоченной нитратом ртути, указывает на присутствие катиона аммония в растворе.

Параллельно можно также на 1 каплю раствора подействовать 2–3 каплями реактива Несслера. Образование красно-бурого осадка подтверждает присутствие в растворе NH_4^+ .

2. Растворение осадка. В коническую пробирку помещают 12–15 капель исследуемого раствора вместе с осадком и растворяют осадок в возможно малом объеме 2 н раствора соляной кислоты при тщательном перемешивании и нагревании.

3. Проба на присутствие катионов 2-й группы. Прежде чем приступить к анализу раствора, нужно выяснить, имеются ли в нем катионы 2-й группы. Пробу эту целесообразно проводить не со всем раствором, а с отдельной его порцией. К 2 каплям исследуемого раствора прибавляют до щелочной реакции 2 н раствор NH_4OH , 1 каплю раствора NH_4Cl , 2–3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и нагревают. Образование осадка указывает на присутствие катионов 2-й группы. В этом случае дальнейшее исследование ведут по п. 4. Если осадок отсутствует, раствор исследуют на катионы 1-й группы по п. 10.

4. Отделение катионов 2-й группы от катионов 1-й группы. Прежде всего необходимо отделить катионы 2-й группы от катионов 1-й группы, так как катионы кальция, стронция и бария образуют осадки с некоторыми реагентами, применяемыми при анализе 1-й группы.

Для этого доводят реакцию исследуемого раствора до pH 9, прибавляя по несколько капель 2 н растворов NH_4OH и NH_4Cl и проверяя pH по универсальному индикатору. Если $\text{pH} < 9$, то добавляют гидроксид аммония, если $\text{pH} > 9$ — хлорид аммония или соляную кислоту. Создав нужную среду, раствор пробирки нагревают и вводят в него 8–10 капель раствора карбоната аммония. Содержимое хорошо перемешивают и нагревают в течение 1–2 мин на водяной бане, осадок центрифугируют и, не отделяя его от раствора, проверяют полноту осаждения прибавлением 1 капли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Добившись полного осаждения катионов второй группы, отделяют осадок от раствора и один раз промывают его горячей водой. Осадок карбонатов кальция, стронция и бария исследуют по п. 5, а центрифугат, содержащий катионы 1-й группы и избыток солей аммония, — по п. 10.

5. Растворение осадка карбонатов катионов 2-й группы. Осадок карбонатов, полученный по п. 4, растворяют при нагревании в 8–10 каплях 2 н



раствора уксусной кислоты. Если раствор получается слегка мутным, его центрифугируют и осадок отбрасывают, а совершенно прозрачный центрифугат переносят в другую пробирку и исследуют по п. 6.

6. Обнаружение и отделение катиона бария. В полученном растворе прежде всего необходимо обнаружить Ba^{2+} и, поскольку он мешает обнаружению стронция и кальция, удалить его из раствора. Для этого к капле раствора прибавляют по капле растворов ацетата натрия и бихромата калия. Образование желтого осадка хромата бария указывает на присутствие катиона бария.

Если барий обнаружен, прибавлением ко всему раствору CH_3COONa доводят pH до 4–5, после чего добавляют по каплям $K_2Cr_2O_7$ до тех пор, пока жидкость над осадком не окрасится в оранжево-желтый цвет. Появление окраски свидетельствует об избытке реагента и, следовательно, о полноте осаждения катиона бария.

После 1–2 мин нагревания осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают, а центрифугат исследуют на присутствие в нем катионов стронция и кальция.

7. Осаждение катионов стронция и кальция. Прежде всего необходимо избавиться от избытка бихромата калия, окраска которого затрудняет обнаружение стронция. Для этого прибавляют к раствору до щелочной реакции твердый карбонат натрия и нагревают содержимое пробирки на водяной бане в течение 2–3 мин, после чего выпавший осадок карбонатов стронция и кальция отделяют центрифугированием, промывают и исследуют, как описано ниже.

Центрифугат, содержащий хроматы и избыток карбоната натрия, не исследуют.

8. Обнаружение катиона стронция. Осадок карбонатов кальция и стронция растворяют в 4–6 каплях 2 н раствора уксусной кислоты и, если раствор не совсем прозрачен, нерастворившийся осадок отделяют центрифугированием и отбрасывают.

К 1–2 каплям центрифугата прибавляют 2–3 капли насыщенного раствора $CaSO_4$ (гипсовой воды) и нагревают на водяной бане. Появление через некоторое время белой мути указывает на присутствие в растворе стронция.

При отсутствии мути нагревают еще 10 мин и только после этого делают вывод об отсутствии Sr^{2+} . Появление мути сразу же при действии реактива указывает на неполное отделение бария. Вопрос о присутствии стронция в этом случае остается нерешенным.

9. Обнаружение катиона кальция. Применяя в качестве реактива на кальций раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, можно обойтись и без отделения стронция. Только необходимо обязательно испытать выпадающий при действии реактива осадок на растворимость в уксусной кислоте, иначе можно сделать неверный вывод о присутствии кальция в растворе. В присутствии бария эту реакцию использовать не следует.

Кроме того, для проверки можно провести микрокристаллоскопическую реакцию с серной кислотой. Для этого на предметное стекло помещают каплю исследуемого раствора, действуют каплей 2 н раствора серной кислоты и слегка упаривают до появления каемки по краям капли. образу-

ющиеся крупные кристаллы гипса имеют характерную форму, резко отличающую их от мелких кристаллов сульфатов бария и стронция. Поэтому, пользуясь этой реакцией, обычно удается обнаружить кальций в присутствии бария и стронция.

10. Обнаружение магния. В центрифугате, полученном по п. 4, содержатся катионы 1-й группы. Определение их можно начать с магния, так как остальные катионы его обнаружению не мешают. Для этого к 2—3 каплям исследуемого раствора прибавляют 1—2 капли раствора Na_2HPO_4 . Если осадок сразу не выпадает, раствор выдерживают некоторое время. Образование белого кристаллического осадка указывает на присутствие в растворе магния. Вместо этой реакции можно также использовать реакцию с оксихинолином.

11. Удаление катиона аммония. Катион аммония введен в раствор в составе группового реактива при отделении катионов 2-й группы, но его присутствие мешает определению калия, поэтому перед проведением дальнейшего анализа он должен быть удален. Для этого 12—15 капель исследуемого раствора помещают в микротигель или в маленькую фарфоровую чашку, подкисляют концентрированной азотной или соляной кислотой, выпаривают досуха и затем прокаливают до полного удаления солей аммония.

Чтобы убедиться в этом, собирают немного сухого налета из тигля или чашки в коническую пробирку, растворяют в 2—3 каплях дистиллированной воды и добавляют 2—3 капли реактива Несслера. Появление оранжево-бурого осадка или желтого окрашивания указывает на то, что катион аммония удален не полностью. Тогда снова обрабатывают сухой осадок в тигле или чашке концентрированной кислотой, выпаривают и прокаливают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока проба на NH_4^+ не станет отрицательной. Добившись полного удаления катиона аммония, сухой осадок растворяют в воде и, если он не полностью растворяется, оставшийся осадок или муть отделяют центрифугированием и отбрасывают. Центрифугат исследуют, как описано ниже.

12. Обнаружение калия. К 1—2 каплям раствора, полученного по п. 11, прибавляют 2—3 капли раствора $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и (в случае кислой реакции) 1—2 капли ацетата натрия. Появление желтого осадка указывает на присутствие калия.

Можно также каплю раствора выпарить досуха на предметном стекле, сухой остаток после охлаждения обработать каплей раствора $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ и через 1—2 мин рассмотреть осадок под микроскопом. Образование черных кубических кристаллов подтверждает присутствие калия.

13. Обнаружение натрия. Его проводят следующим образом. Каплю исследуемого раствора выпаривают досуха на предметном стекле и после полного охлаждения обрабатывают сухой остаток каплей раствора ацетата уранила $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$. Образование характерных кристаллов, имеющих под микроскопом вид тетраэдров или октаэдров, указывает на присутствие натрия. Для проведения этой реакции можно воспользоваться также ацетатом цинка-уранила или никеля-уранила.

Катионы калия при большой концентрации также могут давать кристаллический осадок с реактивом, но под микроскопом этот осадок имеет вид игл и его легко отличить от осадка соответствующей натриевой соли.



Пятую аналитическую группу составляют катионы Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} и ряда других менее распространенных элементов, хлориды которых мало-растворимы в воде и разбавленных кислотах. Это свойство хлоридов используется в систематическом ходе анализа для отделения катионов 5-й группы из общей смеси всех катионов.

Групповым реагентом для катионов 5-й группы является 2 н раствор соляной кислоты.

Кроме хлоридов катионы этой группы образуют нерастворимые в воде гидроксиды, сульфиды, фосфаты и хроматы. Сульфиды катионов группы окрашены в черный цвет и по своим свойствам аналогичны сульфидам катионов 4-й группы.

Экспериментально частные реакции с применением сероводорода в качестве группового реагента не проводятся по технике безопасности. Но теоретическое рассмотрение этих процессов очень полезно для развития творческого отношения к разработке хода анализа смеси катионов и хорошему усвоению химических свойств элементов. Также по условиям техники безопасности экспериментально не проводятся реакции обнаружения токсичных катионов четвертой и пятой групп.

Реакции катионов 4-й и 5-й групп представлены в виде таблиц. Реакции важнейших реагентов с катионами подгруппы меди 4-й группы приведены в табл. 3.7.

Действия важнейших реагентов на ионы, образуемые элементами подгруппы мышьяка 4-й группы, приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.7

Реакции катионов подгруппы меди

Реагенты	Катионы			
	Hg^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}
H_2S в 0,3 н HCl	Черный осадок HgS , нерастворимый в HNO_3	Черный осадок CuS	Желтый осадок CdS	Черный осадок Bi_2S_3
HCl или хлориды	—	—	—	Белый осадок BiOCl , растворимый в избытке HCl
NaOH , KOH	Желтый осадок HgO	Голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2^*$	Белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2^{**}$	Белый осадок $\text{Bi}(\text{OH})_3^{**}$
NH_4OH (избыток)	Белый осадок $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$	Образование ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ синего цвета	Образование бесцветных ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Белый осадок основных солей
$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$	Белый, постепенно чернеющий осадок	—	—	—
$\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{NaOH}$	Желтый осадок HgO	Голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$	Белый осадок $\text{Cd}(\text{OH})_2$	Черный осадок висмута

* Осадок не образуется в присутствии глицерина.

** Присутствие глицерина не влияет на образование осадка.

3.6. Реакции обнаружения катионов третьей аналитической группы

Третью аналитическую группу составляют катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и ряда других менее распространенных элементов. Их сульфиды, в противоположность сульфидам 1-й и 2-й групп, практически нерастворимы в воде (сульфиды хрома и алюминия подвергаются полному и необратимому гидролизу и переходят в нерастворимые гидроксиды). Однако они растворяются в разбавленных кислотах, чем и отличаются от сульфидов катионов 4-й и 5-й групп.

Групповым реагентом является сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, осаждение которым проводится в присутствии аммонийной буферной смеси при pH 9. В осадок выпадают сульфиды всех катионов 3-й группы, за исключением алюминия и хрома, которые осаждаются в виде гидроксидов.

Кроме того, катионы 3-й группы делятся на две подгруппы: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} осаждаются гидроксидом аммония в присутствии солей аммония; остальные катионы остаются в растворе.

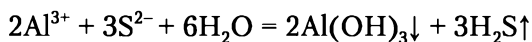
Все соли катионов 3-й группы в растворе подвержены гидролизу, а соли алюминия и хрома, образованные слабыми кислотами, гидролизуются практически полностью. Кроме сульфидов, у катионов этой группы нерастворимы в воде гидроксиды, фосфаты и карбонаты.

Алюминий

В водных растворах катион алюминия бесцветен.

А) Действие группового реагента

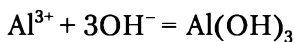
Сульфид аммония в присутствии аммонийной буферной смеси осаждает из растворов солей алюминия белый осадок гидроксида алюминия:



Описание опыта. К 2 каплям раствора соли алюминия прибавляют по 2–3 капли растворов хлорида аммония NH_4Cl гидроксида аммония NH_4OH и сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и наблюдают образование осадка. В силу амфотерного характера гидроксида алюминия осадок его хорошо растворяется как в кислотах, так и в сильных основаниях, чем иногда пользуются для отделения алюминия от других катионов группы.

Б) Реакция с сильными основаниями

Сильные основания NaOH и KOH при осторожном прибавлении (по каплям) к раствору соли алюминия осаждают его в виде гидроксида:



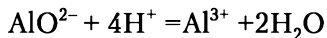
Полное осаждение достигается при pH = 5–10. При меньших или больших значениях pH раствора осадок растворяется.

Описание опыта. Помещают в пробирку 5–6 капель раствора соли алюминия и прибавляют 1 каплю 2 н раствора NaOH . Наблюдают образование белого аморфного осадка.

В) Реакция с гидроксидом аммония

Гидроксид аммония NH_4OH подобно сильным основаниям осаждает алюминий в виде гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$, нерастворимого в солях аммония

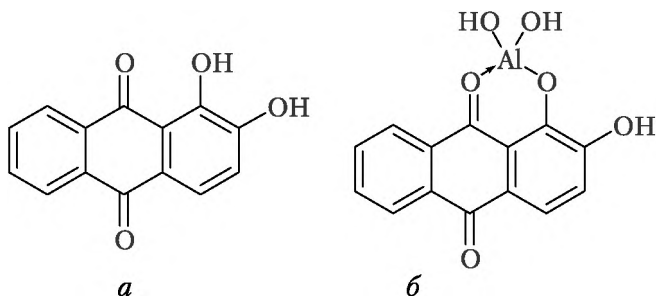
вследствие малой величины произведения растворимости. Действуя смесью NH_4OH и NH_4Cl , открывают алюминий в присутствии солей цинка. Если в растворе находится ион AlO^{2-} ($\text{pH} > 10$), то перед прибавлением NH_4OH его переводят в катион Al^{3+} , добавляя необходимое количество кислоты:



Реакция служит для открытия алюминия при систематическом ходе анализа. Ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} также осаждаются гидроксидом аммония в присутствии солей аммония, образуя $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, поэтому их нужно предварительно удалить.

Г) Реакции получения лаков с органическими красителями

Ализарин (1,2-диоксиантрахинон $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$) (*а*) дает с гидроксидом алюминия малорастворимое соединение ярко-красного цвета (*б*), называемое *алюминиевым лаком*:



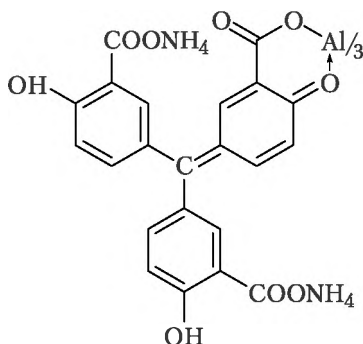
Подобные окрашенные лаки дают с ализарином и другие катионы. Поэтому необходимо отделять их от алюминия. Достигается это следующим образом.

Описание опыта. На полоску фильтровальной бумаги наносят каплю раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В центр влажного пятна помещают каплю исследуемого раствора. Если в растворе кроме алюминия присутствуют мешающие реакции катионы (например, Fe^{3+}), то в центре пятна появится осадок малорастворимых гексацианоферратов. Чтобы вымыть из него адсорбированные катионы алюминия, полезно нанести на осадок каплю воды. Обрабатывают бумагу газообразным аммиаком, для чего 1—2 мин держат ее над отверстием склянки с концентрированным аммиаком. Пятно по периферии обводят капилляром с раствором ализарина и снова обрабатывают газообразным аммиаком. При этом не должно оставаться желтого окрашивания, свойственного ализарину в кислой среде. В присутствии катиона алюминия появляется розовое кольцо на фиолетовом фоне. Этот фон представляет собой окраску ализарина в щелочной среде. Красноватая окраска алюминиевого лака становится более отчетливой после подсушивания бумаги.

Эта реакция очень чувствительна и применяется для дробного открытия алюминия в присутствии других катионов.

Алюминон $(\text{NH}_4)_3\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{COO})_3$ — аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты — образует с гидроксидом алюминия соединение красного цвета:



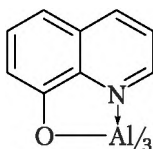


Описание опыта. Для выполнения реакции к 2 каплям раствора соли алюминия добавляют 1 каплю уксусной кислоты, 1—2 капли раствора алюминона и нагревают на водяной бане. Затем прибавляют раствор NH_4OH до появления запаха и 2—3 капли раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Красные хлопья алюминиевого лака доказывают присутствие алюминия.

Реакция очень чувствительна. Следует иметь в виду, что кроме иона алюминия лаки красного цвета с алюминоном образуют Fe^{3+} , Cr^{3+} и Ca^{2+} . Лак, образованный хромом, разрушается действием гидроксида аммония, а образованный кальцием — действием карбоната аммония. Ион железа должен быть предварительно удален действием избытка сильного основания, после чего раствор подкисляют уксусной кислотой.

Д) Реакция с оксихинолином

8-Оксихинолин в присутствии ацетатного буферного раствора (отличие от магния) осаждает алюминий из раствора в виде зеленовато-желтого кристаллического осадка оксихинолята алюминия, растворимого в минеральных кислотах:



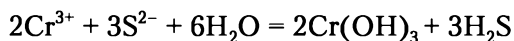
Описание опыта. На фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащего ионы алюминия, каплю ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 6,5 \div 9,5$) и каплю 0,03%-ного этанольного раствора оксихинолина. В присутствии алюминия влажное пятно в ультрафиолетовом свете имеет зеленое свечение.

Хром

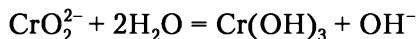
Хром образует два ряда устойчивых солей: соли хрома(III), содержащие катион Cr^{3+} , и соли хрома(VI), содержащие либо хромат-ион CrO_4^{2-} , либо бихромат (дихромат)-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Растворы солей хрома(III) имеют зеленую или фиолетовую окраску, растворы хроматов — желтую, а растворы бихроматов — оранжевую.

А) Действие группового реагента

Групповой реагент осаждает катион хрома в виде гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-фиолетового или серо-зеленого цвета, обладающего амфотерными свойствами:



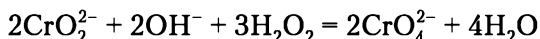
Образующиеся при действии щелочей на осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ хромиты окрашены в ярко-зеленый цвет. В отличие от алюминатов они необратимо разлагаются при кипячении (гидролиз) с образованием гидроксида хрома:



Сильные основания NaOH и KOH , гидроксид аммония NH_4OH и соли слабых кислот Na_2CO_3 , Na_2SO_3 и др. также осаждают катион хрома(III) в виде гидроксида. Убедитесь в этом на соответствующих опытах.

Б) Окисление хрома(III) в хром(VI)

Многие окислители (H_2O_2 , Na_2O_2 , Cl_2 , KMnO_4 и т.п.) переводят хром(III) в хром(VI). При этом в кислой среде образуются анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а в щелочной — CrO_4^{2-} . В систематическом ходе анализа предусмотрено окисление иона хрома(III) действием пероксида водорода H_2O_2 в щелочной среде:



Описание опыта. К 2—3 каплям раствора соли хрома(III) прибавляют избыток 2 н раствора гидроксида натрия так, чтобы образовавшийся осадок растворился. Затем приливают 2—3 капли 3%-ного пероксида водорода и нагревают до перехода зеленой окраски раствора в желтую. Раствор подкисляют уксусной кислотой и, действуя хлоридом бария, по образованию осадка хромата бария убеждаются в присутствии аниона CrO_4^{2-} .

Хромат- и бихромат-ионы

А) Образование малорастворимых солей

Хромат-ион CrO_4^{2-} дает малорастворимые соли с Pb^{2+} и Ba^{2+} желтого цвета, Ag^+ — кирпично-красного цвета, что может быть использовано для его обнаружения и отделения. Реакцию следует выполнять в присутствии в растворе ацетатной буферной смеси.

Б) Реакция с бензидином

Бензидин $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ в присутствии CH_3COOH окисляется ионами хрома(VI) с образованием продукта, окрашенного в синий цвет.

Описание опыта. Эта реакция обнаружения хрома выполняется капельным методом после окисления катиона хрома до CrO_4^{2-} действием H_2O_2 или Na_2O_2 . Каплю полученного при реакции с пероксидом водорода раствора наносят на полоску фильтровальной бумаги и действуют на нее каплей ацетата бензидина. Пятно синеет.

Реакция позволяет обнаружить 0,25 мкг хрома. Предельное разбавление — 1 : 200 000. Реакции мешает присутствие в растворе сильных окислителей, также способных окислять бензидин.

В) Образование надхромовой кислоты

При действии H_2O_2 на подкисленный раствор хромата или бихромата получается надхромовая кислота H_2CrO_6 , вследствие чего раствор окрашивается в интенсивно синий цвет:



В водном растворе надхромовая кислота очень неустойчива, и синяя окраска быстро переходит в зеленую. Если, однако, к раствору прибавить



амиловый спирт или диэтиловый эфир, то при взбалтывании надхромовая кислота переходит в органическую фазу, что сильно повышает ее устойчивость.

Комбинируя описанную реакцию с какой-либо реакцией окисления хрома(III) до хрома(VI), можно использовать ее для дробного открытия катиона хрома в присутствии всех остальных катионов 3-й группы.

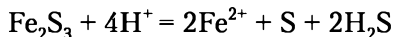
Железо

Железо образует два ряда устойчивых солей: соли железа(II) и соли железа(III). Растворы солей железа(III) содержат катион Fe^{3+} и имеют желтую или красно-бурю окраску, а растворы солей железа(II) — катион Fe^{2+} и имеют бледно-зеленую окраску.

Железо(III) Fe^{3+}

А) Действие группового реагента

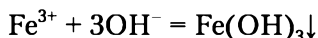
Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии аммонийной буферной смеси осаждает из растворов железа(III) Fe_2S_3 черного цвета. При растворении сульфида железа(III) в кислотах катион Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} :



Таким образом, в процессе осаждения катионов 3-й группы групповым реагентом железо(III) может быть определено неправильно. Поэтому обнаружение железа проводят дробными реакциями до осаждения остальных катионов групповым реагентом.

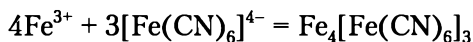
Б) Реакция с сильными основаниями

Щелочи NaOH и KOH , а также гидроксид аммония NH_4OH осаждают железо(III) из раствора его солей в виде красно-бурого аморфного гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$, нерастворимого в избытке щелочи и солях аммония:



В) Реакция с гексацианоферратом(II) калия

Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает с ионом Fe^{3+} темно-синий осадок берлинской лазури:



В разбавленной соляной кислоте осадок не растворяется, но растворяется в избытке реагента и разлагается в щелочной среде. Поэтому реакцию проводят в кислом растворе. Ион цинка мешает реакции, так как образует с гексацианоферратом(II) калия белый осадок двойной соли.

Описание опыта. К 1–2 каплям раствора соли железа(III) прибавляют столько же соляной кислоты и 2–3 капли раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Г) Реакция с тиоционатом (роданидом) калия или аммония

Роданиды NH_4SCN или KSCN образуют с катионом Fe^{3+} комплексы, окрашивающие раствор в кроваво-красный цвет:



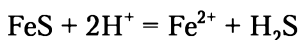
При избытке реактива равновесие этой обратимой реакции смещается вправо и окраска раствора усиливается.

Этой важнейшей и наиболее чувствительной реакции на железо(III) мешают щавелевая, винная, фосфорная кислоты, а также фториды, образующие с железом более прочные комплексные соединения.

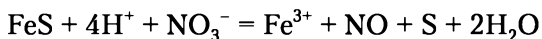
Железо(II) Fe^{2+}

Д) Действие группового реагента

Сульфид аммония в присутствии аммонийной буферной смеси осаждает из раствора солей железа(II) черный сульфид железа FeS , хорошо растворимый в соляной кислоте:



При растворении осадка в концентрированной азотной кислоте железо окисляется до Fe^{3+} :



Этим обстоятельством иногда пользуются для последующего отделения железа действием гидроксида аммония.

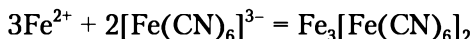
Е) Реакция с сильными основаниями

Щелочи NaOH или KOH осаждают железо(II) из растворов в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ грязно-зеленой окраски. Кислород воздуха постепенно окисляет его до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадок растворим в кислотах.

Гидроксид аммония осаждает Fe^{2+} не полностью, в присутствии солей аммония осаждения вообще не происходит.

Ж) Реакция с гексацианоферратом(III) калия

Гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ дает с ионом Fe^{2+} темно-синий осадок турнбулевой сини:



Осадок нерастворим в соляной кислоте, но разлагается сильными основаниями с образованием гидроксида железа(II). Поэтому реакцию ведут в нейтральной либо слабокислой среде. Реакция чувствительна и чаще других используется для открытия Fe^{2+} .

Описание опыта. К 2—3 каплям раствора соли железа(II) приливают 1—2 капли раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и наблюдают образование характерного темно-синего осадка.

Марганец

Растворы солей Mn^{2+} имеют бледно-розовый цвет, едва заметный в большом слое раствора.

А) Действие группового реагента

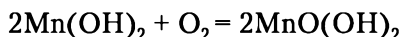
Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ осаждает из растворов солей Mn^{2+} осадок сульфида марганца MnS телесного цвета, хорошо растворимый в сильных кислотах с выделением сероводорода.

Б) Реакция с сильными основаниями

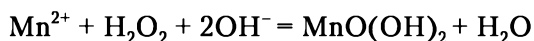
Щелочи NaOH и KOH образуют с ионом Mn^{2+} белый осадок гидроксида марганца(II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Последний растворим в кислотах, но не растворя-



ется в избытке щелочи. Кислородом воздуха он постепенно окисляется до бурого гидроксида марганца(IV):

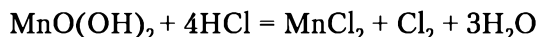


Осадок $\text{MnO}(\text{OH})_2$ получается также при окислении Mn^{2+} пероксидом водорода в щелочной среде:



Описание опыта. К 2—3 каплям раствора соли марганца(II) прибавляют несколько капель раствора гидроксида натрия до появления белого осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Следует обратить внимание на то, что осадок постепенно буреет вследствие окисления гидроксида марганца(II). Затем прибавляют к осадку 2—3 капли 3%-ного раствора H_2O_2 . Осадок сразу же становится буро-черным.

Гидроксид марганца(IV) растворяется в соляной кислоте при нагревании:



или в серной кислоте в присутствии пероксида водорода:

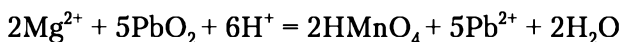


Гидроксид аммония тоже осаждает марганец(II) в виде $\text{Mn}(\text{OH})_2$, но в присутствии солей аммония осадок не образуется.

В) Окисление марганца(II) до MnO_4^-

Эта реакция является одной из важнейших для открытия марганца. При окислении марганца до MnO_4^- раствор окрашивается в характерный малиново-фиолетовый цвет.

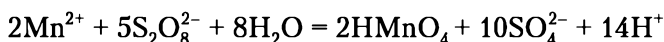
Окисление диоксидом свинца PbO_2 проводят в присутствии азотной кислоты и при нагревании:



Выполнению реакции мешает избыток соли марганца(II), восстанавливающий анион MnO_4^- до гидроксида марганца(IV) бурого цвета. Кроме того, по этой же причине в растворе должны отсутствовать и другие восстановители, например ионы Cl^- .

Описание опыта. В пробирку помещают крупинку диоксида свинца PbO_2 , прибавляют 4—5 капель концентрированной азотной кислоты, нагревают, прибавляют 1 каплю раствора сульфата или нитрата (но не хлорида) марганца, перемешивают и снова нагревают на водяной бане. Следует убедиться, что появившаяся окраска иона MnO_4^- исчезает при добавлении еще 3—4 капель соли марганца. Открываемый минимум реакции — 5 мкг марганца в 1 мл раствора. Если в испытуемом растворе присутствуют анионы хлора, то их предварительно осаждают несколькими каплями нитрата серебра и образовавшийся осадок хлорида серебра удаляют центрифугированием.

Окисление персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Эту реакцию ведут в присутствии катализатора — нитрата серебра, без которого марганец(II) окисляется до бурого гидроксида $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Ионы хлора и другие восстановители мешают выполнению реакции.

Описание опыта. К 5–6 каплям раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ прибавляют каплю 2М H_2SO_4 , 1–2 капли концентрированной H_3PO_4 , 1–2 капли раствора AgNO_3 и нагревают. В нагретую окислительную смесь вносят при помощи стеклянной палочки минимальное количество раствора, содержащего ионы марганца(II) и не содержащего хлорид-ионов, перемешивают и наблюдают окраску перманганат-иона.

Окисление висмутатом натрия NaBiO_3 протекает по уравнению



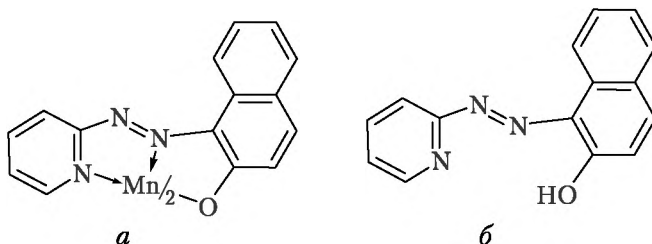
Эта реакция в отличие от изученных ранее идет на холоде, поэтому небольшой избыток соли марганца(II) не мешает.

На холоде анионы хлора реагируют с MnO_4^- сравнительно медленно, поэтому в первый момент удастся наблюдать появление малинового окрашивания раствора даже в присутствии Cl^- .

Описание опыта. Для выполнения реакции к 1–2 каплям раствора соли марганца(II) прибавляют 3–4 капли 6 н раствора азотной кислоты и 5–6 капель воды, после чего вносят в раствор немного порошка висмутата натрия. Перемешав, центрифугируют избыток реагента и фиксируют изменение окраски раствора. Эта реакция чрезвычайно чувствительна и очень удобна.

Г) Реакция с ПАН

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



Комплекс экстрагируется CHCl_3 , C_6H_6 , CCl_4 , спиртами. Предел обнаружения марганца — 0,05 мкг. Мешают Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) и другие катионы, с которыми ПАН в этих условиях также образует окрашенные комплексные соединения.

Описание опыта. К 2–3 каплям раствора, содержащего ионы марганца(II), добавляют 5–7 капель воды, 4–5 капель 0,1%-ного этанольного раствора ПАН, аммиака до $\text{pH} = 10$ и экстрагируют хлороформом. Органическая фаза окрашивается в красный цвет. В отсутствии марганца(II) органическая фаза имеет желтую окраску.

Цинк

Растворы солей цинка бесцветны.

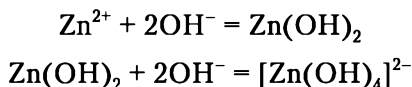
А) Действие группового реагента

Групповой реагент осаждает из растворов солей цинка белый сульфид цинка ZnS , хорошо растворимый в сильных кислотах с выделением сероводорода.

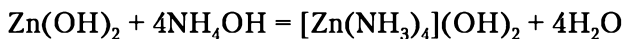
Б) Реакция с основаниями

Щелочи NaOH и KOH дают с ионами цинка белый аморфный осадок гидроксида цинка, растворяющийся в избытке щелочи и в кислотах.

Описание опыта. К 4–5 каплям раствора соли цинка прибавляют сначала 1–2 капли раствора гидроксида натрия, а затем избыток его — до растворения осадка:



Гидроксид аммония NH_4OH также осаждает цинк в виде его гидроксида, который затем растворяется в избытке реагента или при добавлении солей аммония:



Описание опыта. К 5–6 каплям раствора соли цинка осторожно прибавляют раствор гидроксида аммония и наблюдают образование осадка и последующее растворение его в избытке реагента.

В присутствии солей аммония образование осадка вовсе не происходит.

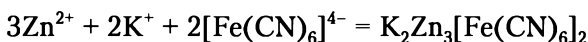
В) Реакция с сероводородом

Сероводород H_2S осаждает ионы цинка в виде белого сульфида, растворимого в сильных кислотах. Поэтому для полного осаждения к раствору прибавляют ацетат натрия.

Описание опыта. К 4–5 каплям раствора соли цинка приливают 2–3 капли раствора ацетата натрия и медленно добавляют сероводород. Реакцию используют в ходе анализа для дробного обнаружения иона цинка в присутствии других катионов третьей группы. Мешает реакции только Fe^{3+} , поскольку он окисляет сероводород до свободной серы, выпадающей в виде белого осадка, похожего на ZnS . Для удаления мешающего иона в раствор добавляют порошок карбоната кальция CaCO_3 . Реакцию ведут на холоде. Образовавшийся осадок отделяют от раствора, осторожным прибавлением HCl доводят pH раствора до 2 и обрабатывают раствор сероводородом. Появление белого осадка свидетельствует о наличии иона цинка в растворе.

Г) Реакция с гексацианоферратом(II) калия

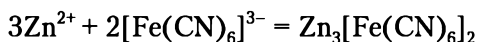
Гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионом цинка белый осадок двойной соли, растворимый в сильных основаниях:



Эта реакция отличает цинк от алюминия, который с рассматриваемым реактивом осадка не образует.

Д) Реакция с гексацианоферратом(III) калия

Гексацианоферрат(III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует с ионами цинка коричнево-желтый осадок $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, растворимый в соляной кислоте и гидроксиде аммония:



Описание опыта. К 4–5 каплям раствора соли цинка прибавляют 2–3 капли реактива. Следует убедиться, что осадок растворяется в соляной кислоте и гидроксиде аммония.

Е) Реакция с дитизином

Дитизон (дифенилтиокарбазон $(C_6H_5)_4N_2CS$), применяемый в виде раствора в хлороформе или тетрахлориде углерода, образует с цинком внутрикомплексную соль, окрашенную в малиново-красный цвет. В отличие от аналогичных соединений других элементов эта соль окрашивает в щелочной среде не только слой органической фазы, но и водный слой. Реакция применяется для дробного обнаружения цинка в присутствии других катионов, в частности всех катионов 3-й группы. Окраску внутрикомплексной соли необходимо отличать от оранжевой окраски дитизона в щелочной среде.

Описание опыта. Обрабатывают 3 капли исследуемого раствора на часовом стекле 3—4 каплями 2М NaOH. Каплю полученного щелочного раствора наносят капилляром на фильтровальную бумагу. Пятно обводят по периферии капилляром с раствором дитизона в CCl_4 . Образуется характерное красное кольцо, которое сравнивают с контрольным опытом. Для этого рядом помещают на бумагу каплю 2М NaOH и также обводят по периферии капилляром с раствором дитизона в CCl_4 . Образуется оранжевое пятно.

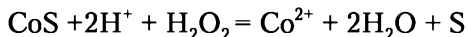
Кобальт

Водные растворы солей Co^{2+} имеют розовую окраску. Выпаривание растворов или добавление дегидратирующих веществ, например этилового спирта, концентрированной серной кислоты и т.п., вызывает переход розовой окраски раствора в синюю.

А) Действие группового реагента

Сульфид аммония в присутствии аммонийной буферной смеси осаждает кобальт(II) из растворов его солей в виде черного осадка сульфида кобальта CoS , который, как и NiS , практически нерастворим в соляной кислоте. Этим обстоятельством иногда пользуются для отделения кобальта и никеля от других катионов 3-й группы.

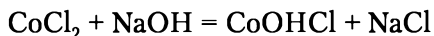
Растворение CoS и NiS достигается, если действовать на них не только кислотой, но и окислителем, например пероксидом водорода. Реакция идет при нагревании:



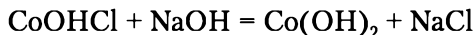
Можно использовать и другие окислители: 6 н азотную кислоту, царскую водку (смесь одного объема концентрированной HNO_3 с тремя объемами концентрированной HCl) и т.п. Конечно, при этом растворяются и все другие сульфиды и гидроксиды катионов 3-й группы.

Б) Реакция с сильными основаниями и гидроксидом аммония

Гидроксид натрия (или калия) из растворов солей Co^{2+} выделяет синий осадок основной соли. Например:

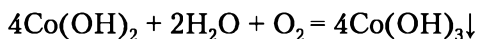


Избыток основания при нагревании переводит $CoOHCl$ в гидроксид кобальта(II) розового цвета:



Описание опыта. К 4–5 каплям раствора соли кобальта(II) прибавляют 1 каплю раствора гидроксида натрия. Переводят синий осадок основной соли в розовый $\text{Co}(\text{OH})_2$ действием избытка основания.

Кислород воздуха постепенно окисляет гидроксид кобальта(II) до темно-бурого $\text{Co}(\text{OH})_3$:



Гидроксид аммония тоже осаждает кобальт(II) в виде основной соли, но его избыток (или соль аммония) растворяет осадок с образованием комплексного соединения желтого цвета:



Описание опыта. К 4–5 каплям раствора соли кобальта прибавляют сначала одну каплю гидроксида аммония, а затем избыток его до растворения осадка.

В присутствии солей аммония NH_4OH не осаждает ионов кобальта.

В) Реакция с роданидом аммония

Роданид аммония NH_4SCN образует с ионом кобальта(II) комплексный ион синего цвета:



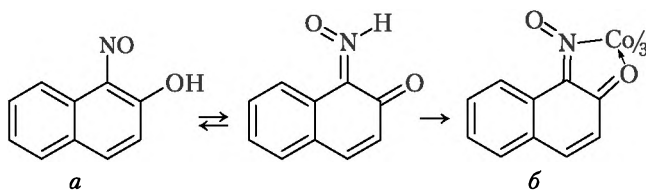
Чувствительность реакции повышается в присутствии амилового спирта (или смеси его с этиловым эфиром), комплексный ион окрашивает спиртовым слой в интенсивно синий цвет.

Описание опыта. К 2–3 каплям раствора соли кобальта приливают 8–10 капель насыщенного раствора роданида аммония (или немного твердой соли) и добавляют 5–6 капель амилового спирта.

Выполнению реакции мешает ион железа(III), дающий с роданидами кроваво-красный комплекс. Поэтому ионы железа предварительно связывают в более прочные комплексы действием фторида натрия, винной $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или ортофосфорной кислоты.

Г) Реакция М. А. Ильинского

Реактив Ильинского (α -нитрозо- β -нафтол $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})(\text{OH})$) (а) окисляет ион кобальта(II) до кобальта(III) с образованием объемистого краснобурого осадка внутрикомплексной соли $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3$ (б):

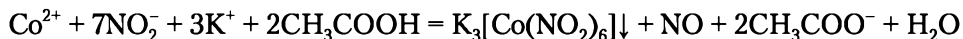


Описание опыта. К 2–3 каплям раствора соли кобальта(II) добавляют 1–2 капли уксусной кислоты, 5 капель свежеприготовленного раствора α -нитрозо- β -нафтола и нагревают на водяной бане. При необходимости трут палочкой о стенки пробирки.

Реакции мешает присутствие в растворе катионов железа(III), образующих с реагентом буровато-черный осадок.

Д) Реакция с нитритом калия

Нитрит калия KNO_2 , прибавленный в избытке к не слишком разбавленному раствору соли кобальта(II), подкисленному уксусной кислотой, образует желтый кристаллический осадок комплексной соли:



Эта реакция позволяет отличить Co^{2+} от Ni^{2+} и может употребляться для их разделения. В разбавленных растворах осадок появляется при нагревании.

Никель

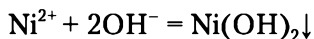
Водные растворы, содержащие ионы никеля(II), окрашены в зеленый цвет.

А) Действие группового реагента

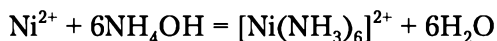
Сульфид аммония в присутствии аммонийной буферной смеси осаждает никель из растворов его солей в виде черного осадка сульфида никеля NiS , свойства которого совершенно аналогичны свойствам сульфида кобальта.

Б) Реакция с сильными основаниями и гидроксидом аммония

Гидроксид натрия или калия осаждает никель из растворов в виде зеленого осадка гидроксида никеля, растворимого в кислотах:



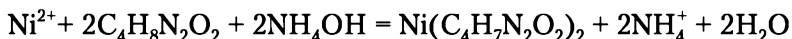
Гидроксид аммония образует зеленый осадок основной соли. При его избытке получается комплекс интенсивного синего цвета:



В присутствии солей аммония ион никеля не осаждается.

В) Реакция Л. А. Чугаева

Диметилглиоксим $[\text{CH}_3\text{CNOH}]_2$ осаждает никель из растворов в виде кристаллического ало-красного осадка внутрикомплексной соли, нерастворимой в минеральных кислотах:



Описание опыта. К 2—3 каплям раствора соли никеля прибавляют 3—5 капель гидроксида аммония и 2—3 капли 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Это наиболее характерная и чувствительная реакция на ион никеля. Выполнению ее мешает катион железа(II), дающий с реактивом Чугаева соединение красного цвета. Однако его можно связать в малорастворимое соединение действием Na_2HPO_4 . В присутствии Fe^{2+} реакцию ведут капельным методом. На фильтровальную бумагу наносят каплю гидрофосфата натрия, затем каплю испытуемого раствора и снова каплю Na_2HPO_4 . При этом малорастворимые фосфаты, например FePO_4 , остаются в центре пятна, а более растворимый фосфат никеля перемещается к его периферии. Полученное пятно обводят по краю капилляром с раствором диметилглиоксима и обрабатывают бумагу парами аммиака. Если в растворе присутствует катион никеля, наблюдается появление розового кольца или (при большом количестве никеля) розовое окрашивание всего пятна.

Результаты действия важнейших реагентов на катионы 3-й аналитической группы приведены в табл. 3.5.



Реакции катионов 3-й группы

Реагенты	Катионы							
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
$(NH_4)_2S + NH_4OH + NH_4Cl$	Белый осадок $Al(OH)_3$	Серо-зеленый или серо-фиолетовый осадок	Черный осадок Fe_2S_3	Черный осадок FeS	Осадок телесного цвета MnS	Белый осадок ZnS	Черный осадок CoS	Черный осадок
$NiSH_2S + HCOOH + HCOONH_4$	—	—	Молочно-белый осадок S	—	—	Белый осадок ZnS	—	—
$NaOH, KOH, NH_4OH$	Белый осадок $Al(OH)_3$	Серо-зеленый или серо-фиолетовый осадок	Бурый осадок $Fe(OH)_3$	Зеленоватый буряющий осадок $Fe(OH)_2$	Белый буряющий осадок $Mn(OH)_2$	Белый осадок $Zn(OH)_2$	Синий осадок основных солей переменного состава	Зеленоватый осадок $Ni(OH)_2$
$NaOH$ или KOH в избытке при нагревании	Бесцветный раствор алюминатов	Изумрудно-зеленый раствор хроматов	Бурый осадок $Fe(OH)_3$	Зеленоватый буряющий осадок $Fe(OH)_2$	Белый буряющий осадок $Mn(OH)_2$	Бесцветный раствор	Розовый осадок $Co(OH)_2$	Зеленоватый осадок $Ni(OH)_2$
H_2O_2 в щелочной среде при нагревании	Бесцветный раствор	Раствор желтого цвета	Бурый осадок $Fe(OH)_3$	Бурый осадок $Fe(OH)_3$	Бурый осадок $Mn(OH)_4$	Бесцветный раствор	Темно-бурый осадок $Co(OH)_3$	Зеленоватый осадок $Ni(OH)_2$
NH_4OH в избытке в присутствии солей аммония	Белый осадок $Al(OH)_3$	Серо-зеленый или серо-фиолетовый осадок	Бурый осадок $Fe(OH)_3$	*	*	Бесцветный раствор	Оранжево-бурый раствор	Раствор сиреневого цвета
CH_3COONa при нагревании	Осадок основных солей белого цвета	—	Бурый осадок	—	—	—	—	—

Реагенты	Катионы						
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$	Белый осадок $Al(OH)_3$	Серо-зеленый или серо-фиолетовый осадок	Бурый осадок $Fe(OH)_3$	Белый бурящий осадок карбоната $FeCO_3$	Белый осадок основного карбоната	Синий осадок основного карбоната	Зеленый осадок $NiCO_3$
Na_2HPO_4	Белый осадок $AlPO_4$	Зеленый осадок $CrPO_4$	Желтоватый осадок $FePO_4$	Белый осадок $Fe_3(PO_4)_2$	Белый осадок $Zn_3(PO_4)_2$	Фиолетовый осадок	Зеленый осадок $Ni_3(PO_4)_2$
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	—	Синий осадок	Белый осадок	Белый осадок	Зеленый осадок	Бледно-зеленый осадок
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	—	—	Синий осадок	Желтый осадок	Темно-красный осадок	Желто-бурый осадок
Окислители в щелочной среде	Бесцветный раствор	Раствор желтого цвета	Бурый осадок $Fe(OH)_3$	Бурый осадок $Fe(OH)_3$	Бесцветный раствор	Темно-бурый осадок	Черный осадок $Ni(OH)_3$
Окислители в кислой среде	—	Раствор оранжевого цвета	—	—	—	—	—

* Из раствора постепенно осаждаются продукты окисления $Fe(OH)_3$ и $MnO(OH)_2$.

3.7. Анализ смеси катионов третьей, второй и первой групп

Существуют различные методы анализа смеси катионов 1-й, 2-й и 3-й групп, что главным образом обусловлено большим разнообразием и сложностью химических превращений, в которых могут участвовать катионы 3-й группы. Наиболее простым и рациональным представляется аммиачный метод.

1. Предварительные наблюдения и испытания. Первоначально необходимо наблюдение окраски раствора и заключение о вероятном присутствии или отсутствии в нем отдельных катионов. Катионы 1-й и 2-й групп бесцветны и дают в большинстве случаев белые осадки, ряд катионов 3-й группы окрашен (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}) и образует цветные осадки. Окраска тех и других представляет собой весьма важный аналитический признак, на который следует обратить самое серьезное внимание. Иногда это сильно облегчает анализ и придает уверенность в правильности его результатов. Если, например, исследуемый раствор бесцветен, то в нем не могут присутствовать в сколько-нибудь значительных количествах указанные выше окрашенные катионы.

Точно так же, получив светлый осадок при действии сульфида аммония на раствор, можно сделать вывод об отсутствии в нем катионов железа, никеля и кобальта, сульфиды которых черного цвета. Если осадок чистого белого цвета, следует ожидать присутствия в нем катионов алюминия и цинка, при серо-зеленом осадке вероятно присутствие хрома и т.д. В то же время, учитывая окраску раствора или осадка, можно нередко обнаружить ошибку. Например, если при анализе катионов 3-й группы не найдены железо, кобальт или никель, а осадок сульфидов был черного цвета, ясно, что где-то в ходе анализа допущена ошибка.

Обнаружение катиона NH_4^+ . Катион аммония вводят в исследуемый раствор при осаждении остальных катионов групповым реагентом, поэтому он должен быть обнаружен дробным методом до начала систематического анализа. Обнаружение ведут как обычно, т.е. либо действием на 1—2 капли исследуемого раствора избытком гидроксида натрия с последующим нагреванием и определением присутствия аммиака над раствором по запаху или соответствующему изменению цвета влажной индикаторной бумаги, либо реактивом Несслера. В последнем случае нужно предварительно действием 3—4 капель щелочи на 1—2 капли исследуемого раствора осадить гидроксиды катионов 3-й группы, осадок отцентрифугировать и обнаружить ион аммония в полученном центрифугате по стандартной методике.

Обнаружение катионов железа должно быть проведено до осаждения катионов 3-й группы, так как после этого осаждения и растворения осадка в азотной кислоте все железо будет присутствовать в виде катиона Fe^{3+} .

Если же осадок сульфидов и гидроксидов катионов 3-й группы обработать соляной кислотой для отделения сульфидов никеля и кобальта, то катион железа(III) восстановится сероводородом до Fe^{2+} .

Для обнаружения катиона железа(III) в пробирке смешивают по 1 капле исследуемого раствора, 2 н раствора HCl и раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образование синего осадка берлинской лазури подтверждает наличие в растворе Fe^{3+} . На другую порцию раствора можно подействовать каплей раствора NH_4SCN . В присутствии катиона железа(III) раствор окрасится в красный цвет.

Катион Fe^{2+} обнаруживают действием $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в отдельной порции подкисленного раствора. Образование синего осадка указывает на присутствие этого катиона.

Обнаружение цинка целесообразно проводить дробным методом, так как вследствие соосаждения при систематическом ходе анализа иногда обнаружить этот ион не удастся. Для этого лучше использовать реакцию с дитизином, который в щелочной среде образует с цинком внутрикомплексную соль, окрашенную в малиново-красный цвет.

Эту реакцию удобнее всего выполнять следующим способом. Обработывают 3 капли исследуемого раствора небольшим количеством твердого пероксида натрия или избытком концентрированного раствора щелочи. После прекращения реакции каплю раствора вместе с образовавшимся осадком переносят капилляром на полоску бумаги. Кончик капилляра не снимают до тех пор, пока вокруг осадка не появится влажное кольцо шириной в несколько миллиметров. Затем это пятно обводят по периферии капилляром с раствором дитизона. Появление характерного малиново-красного кольца свидетельствует о присутствии цинка в растворе. Если цинк отсутствует, образуется кольцо оранжевого цвета, свойственного дитизону в щелочной среде. Чтобы не ошибиться, необходимо рядом с пятном исследуемого раствора поместить каплю 2 н раствора NaOH и, подействовав дитизином, сравнить окраски.

2. Отделение катионов 3-й группы от катионов 1-й и 2-й групп. Катионы 3-й группы образуют осадки с рядом реагентов, применяемых при анализе 1-й и 2-й групп (Na_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и т.п.), поэтому прежде всего необходимо отделить 3-ю группу катионов.

Отбрав в коническую пробирку 20–25 капель (не больше) исследуемого раствора и прибавив к нему 6–8 капель раствора хлорида аммония, нейтрализуют раствор аммиаком. Так как избыток аммиака способствует образованию коллоидных растворов сульфидов, нейтрализацию нужно проводить осторожно, прибавляя по одной капле 2 н раствора гидроксида аммония и каждый раз перемешивая содержимое пробирки. Прибавление аммиака продолжают до тех пор, пока не появится не исчезающая при перемешивании муть или пока раствор не станет слабощелочным ($\text{pH} \approx 9$). Подготовив таким образом исследуемый раствор, нагревают его почти до кипения и при перемешивании осаждают катионы 3-й группы 12–15 каплями раствора сульфида аммония. Для лучшей коагуляции частиц осадка повторно на несколько минут нагревают содержимое пробирки на водяной бане, после чего осадок центрифугируют, а затем проверяют на полноту осаждения прибавлением одной капли раствора сульфида аммония. Если осаждение неполное, т.е. при прибавлении этой капли снова образуется осадок, добавляют еще 5–6 капель раствора сульфида аммония, нагревают, центрифугируют и снова проверяют полноту осаждения.

Добившись полного осаждения, центрифугат переносят в другую пробирку, а осадок два раза промывают горячей водой, содержащей нитрат аммония, который добавляют во избежание пептизации осадка. Целью этой операции является удаление из осадка основной массы адсорбированных анионов хлора, которые могут помешать обнаружению катиона марганца.



Получив осадок сульфидов и гидроксидов катионов 3-й группы, необходимо обратить внимание на цвет осадка и на этом основании сделать предварительные заключения о его возможном составе. Дальнейший анализ осадка ведут по п. 4.

3. Подготовка раствора к обнаружению катионов 1-й и 2-й групп. Во избежание окисления S^{2-} кислородом воздуха до SO_4^{2-} и связанного с этим осаждения катионов 2-й группы в виде сульфатов необходимо сразу же после центрифугирования разрушить присутствующий в растворе избыток сульфида аммония нагреванием его с кислотой.

Для этого раствор переносят в фарфоровую чашку, подкисляют уксусной кислотой и упаривают примерно до половины объема. Отцентрифугировав выпавший осадок серы, центрифугат выпаривают досуха и прокаливают для удаления солей аммония, большой избыток которых мешает полному осаждению катионов 2-й группы групповым реагентом.

После охлаждения сухой осадок растворяют в 10–12 каплях 2 н раствора соляной кислоты и исследуют на катионы 1-й и 2-й групп, как это описано ранее.

4. Растворение осадка сульфидов и гидроксидов катионов 3-й группы. Хорошо промытый осадок сульфидов и гидроксидов катионов 3-й группы обрабатывают при нагревании 4–6 каплями 6 н раствора азотной кислоты, прибавив для ускорения реакции 1–2 капли раствора нитрита калия. Если при нагревании в течение 2–3 мин остается черный осадок, прибавляют еще 3–4 капли азотной кислоты и снова нагревают. Образовавшийся осадок серы центрифугируют и отбрасывают, а центрифугат разбавляют 5–6 каплями воды.

Полученный раствор исследуют, как описано в п. 5.

Существует и другой способ растворения осадка сульфидов и гидроксидов катионов 3-й группы, позволяющий отделить сульфиды кобальта и никеля от других элементов этой группы.

Осадок сульфидов и гидроксидов после осаждения групповым реагентом следует выдержать под раствором в течение 15–20 мин. За это время сульфиды кобальта и никеля переходят в менее растворимые модификации, которые не растворяются в 2 н растворе соляной кислоты в отличие от сульфидов и гидроксидов других катионов 3-й группы.

Поэтому, обработав промытый осадок, содержащий катионы 3-й группы, 2 н раствором соляной кислоты, переводят в раствор все катионы 3-й группы, за исключением никеля и кобальта, которые в виде сульфидов остаются в осадке. Оставшийся осадок отделяют центрифугированием, промывают и растворяют в подкисленном уксусной кислотой 3%-ном растворе пероксида водорода, а затем, после соответствующей подготовки полученного раствора, определяют в нем кобальт и никель.

5. Обнаружение катионов кобальта и марганца. При последующем осаждении гидроксидов алюминия, хрома и железа(III) действием аммиака в присутствии хлорида аммония наблюдается значительное соосаждение ионов Co^{2+} и Mn^{2+} . Поэтому целесообразно обнаруживать их до указанного осаждения. Определение проводят в отдельных порциях раствора, полученного после растворения осадка сульфидов и гидроксидов катионов 3-й группы в азотной кислоте (см. п. 4).



Кобальт обнаруживают, прибавляя к 2—3 каплям исследуемого раствора 8—10 капель насыщенного раствора NH_4SCN или (что еще лучше) немного твердой соли. Если присутствует катион железа(III), окрашивающий в присутствии этого реактива раствор в кроваво-красный цвет, его связывают в комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$, прибавляя твердый фторид натрия или аммония до исчезновения красной окраски. После этого добавляют 5—7 капель амилового спирта или смеси его с диэтиловым эфиром и взбалтывают. Синяя окраска спиртового слоя указывает на присутствие в растворе кобальта.

Еще удобнее обнаружение кобальта капельной реакцией на полоске газетной бумаги, предварительно пропитанной растворами роданида и фторида аммония и высушенной. При нанесении капли исследуемого раствора на такую бумагу в присутствии кобальта появляется синее пятно. Можно обнаружить кобальт также реакцией Ильинского.

Для обнаружения марганца 1 каплю раствора разбавляют 10—15 каплями воды, прибавляют 3—5 капель 6 н раствора азотной кислоты и вносят немного порошка висмутата натрия NaBiO_3 . Перемешав раствор, центрифугированием отделяют избыток порошка. Малиново-фиолетовая или розовая окраска раствора указывает на присутствие марганца.

6. Осаждение катионов алюминия, хрома(III) и железа(III). К азотно-кислomu раствору (см. п. 4), содержащему катионы 3-й группы, прибавляют 8—10 капель насыщенного раствора хлорида аммония и после нагревания осаждают гидроксиды алюминия, хрома и железа концентрированным (25%) раствором гидроксида аммония, который добавляют по каплям до щелочной реакции среды, а затем дополнительно еще 5 капель. По цвету образующегося осадка (или отсутствию осадка) делают соответствующие выводы о возможном присутствии катионов алюминия, хрома и железа в растворе. Осадок центрифугируют и еще раз промывают раствором хлорида аммония.

При этой операции в осадок выпадают гидроксиды алюминия, хрома и железа, остальные катионы остаются в растворе главным образом в виде Mn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

7. Отделение железа от хрома и алюминия. Осадок (см. п. 6) обрабатывают 5—6 каплями 6 н раствора гидроксида натрия и нагревают, одновременно прибавляя по одной капле 5—6 капель 3%-ного раствора H_2O_2 и перемешивая содержимое пробирки после каждой капли. Осадок нагревают 2—3 мин, центрифугируют и отделяют от раствора.

Гидроксид алюминия растворяется в щелочи с образованием $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, в то время как гидроксид хрома окисляется пероксидом водорода в щелочной среде до CrO_4^{2-} . Таким образом, в осадке остаются гидроксид железа и соосажденные марганец и кобальт в виде соответствующих соединений: $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$. Поскольку все находящиеся в осадке ионы были определены ранее, его можно не исследовать. Центрифугат, содержащий CrO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ и избыток гидроксида натрия, анализируют, как указано в п. 8.

8. Обнаружение ионов хрома и алюминия. Его осуществляют в отдельных порциях раствора, полученного по п. 7.

Желтая окраска центрифугата свидетельствует о присутствии в нем хромат-иона и, значит, о наличии катиона хрома(III) в первоначальном растворе.



Проверяют это следующими реакциями на CrO_4^{2-} .

1. К полоске фильтровальной бумаги прикасаются кончиком капилляра с исследуемым центрифугатом и держат его несколько секунд в таком положении. Влажное пятно обводят по периферии капилляром с раствором бензидина. Образование синего кольца подтверждает присутствие хрома.

2. К 2–3 каплям исследуемого центрифугата прибавляют каплю фенолфталеина и, по каплям, 2 н раствор серной кислоты до исчезновения окраски индикатора. Прибавив еще 1–2 капли кислоты и, если нужно, охладив раствор, обнаруживают в нем анион CrO_4^{2-} действием H_2O_2 в присутствии аммиачного спирта. В присутствии хрома в растворе слой спирта окрашивается в синий цвет образующейся надхромовой кислотой.

Для обнаружения алюминия, не отделяя CrO_4^{2-} , исследуемый центрифугат подкисляют серной кислотой до $\text{pH} > 4$, после чего прибавляют гидроксид аммония до слабощелочной реакции ($\text{pH} \approx 9$) и нагревают. Белый хлопьевидный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ указывает на присутствие катионов алюминия в растворе. Осадок центрифугируют, промывают, растворяют в уксусной кислоте и делают проверочные реакции на алюминий с ализарином или алюминоном.

9. Обнаружение никеля. Если никель не был предварительно обнаружен (см. п. 4), то в отдельной порции раствора, полученного по п. 6, его определяют действием диметилглиоксима. Для этого доводят pH раствора до 5–9, затем 1–2 капли его обрабатывают 3–4 каплями реактива. Образование красного осадка указывает на присутствие никеля в растворе.

10. Проверочная реакция на цинк. Раствор, полученный по п. 6, слабо подкисляют действием соляной кислоты, взбалтывают на холоде с порошком CaCO_3 и, добавляя соляную кислоту, доводят его кислотность до $\text{pH} \approx 2$. Появление белого осадка, растворимого в избытке соляной кислоты, при пропускании через раствор сероводорода указывает на присутствие цинка.

Схема анализа смеси катионов 1–3-й групп приведена в табл. 3.6.

3.8. Четвертая и пятая аналитические группы катионов

К 4-й аналитической группе относятся ионы меди, кадмия, ртути, висмута, олова, мышьяка и сурьмы. Катион свинца может быть отнесен и к 5-й, и к 4-й группе, так как он не полностью осаждается вместе с остальными катионами 5-й группы. При принятом в настоящем лабораторном практикуме способе разделения катионов свинец попадает в 5-ю группу.

В отличие от катионов 3-й группы произведения растворимости сульфидов катионов 4-й группы настолько малы, что сульфиды этих элементов осаждаются даже при действии на раствор сероводорода и не растворяются в разбавленных растворах сильных кислот, не обладающих окислительными свойствами. Поэтому групповым реагентом 4-й аналитической группы является сероводород в кислой среде (при $\text{pH} \approx 0,5$).

По способности сульфидов растворяться в сильных основаниях (щелочах), а также сульфидах щелочных металлов и аммония все ионы 4-й группы делятся на две подгруппы:

а) подгруппа меди (Cu^{2+} , Cd^{2+} , (Pb^{2+}) , Bi^{3+} , Sn^{2+}); сульфиды, образованные этими ионами, в щелочах нерастворимы;

Схема хода анализа смеси катионов 1–3-й групп

1. Предварительные испытания: а) цвет раствора, запах, наличие осадка, его цвет, определение pH раствора; б) обнаружение в отдельных порциях раствора NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}			
2. Обработка раствора с осадком HCl до полного растворения осадка			
3. Осаждение катионов 3-й группы действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии NH_4OH и солей аммония. Промывание осадка водой, содержащей NH_4NO_3			
Осадок: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Fe_2S_3 , FeS , MnS , ZnS , CoS , NiS			Центрифугат: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+
5. Растворение осадка в HNO_3 при нагревании. Удаление осадка серы. Обнаружение в растворе Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Обнаружение Co^{2+} и Mn^{2+} в отдельных порциях раствора			4. Разложение избытка $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ нагреванием с CH_3COOH . Удаление выпавшей серы. Удаление большей части солей аммония выпариванием с HNO_3 и прокаливанием сухого остатка. Растворение этого осадка в воде, подкисленной HCl . Обнаружение катионов 1-й и 2-й групп
6. Осаждение Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} действием избытка NH_4OH в присутствии солей аммония			
Осадок: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и частично гидроксиды марганца, кобальта и никеля	Центрифугат: Mn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Обнаружение никеля в части раствора		
7. Отделение Al^{3+} и Cr^{3+} от Fe^{3+} (а также небольших количеств Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) действием 6 н NaOH и 3%-ного раствора H_2O_2			
Осадок: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $[\text{MnO}(\text{OH})_2]$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Не исследуется	Центрифугат: $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и CrO_4^{2-} ; а) обнаружение и отделение CrO_4^{2-} ; б) обнаружение Al^{3+}	Осадок: ZnS , растворение в HCl . Проверочные реакции на цинк	Центрифугат: Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Не исследуется

б) подгруппа мышьяка (Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}); соответствующие сульфиды этих элементов хорошо растворяются в щелочах и сульфид-идах щелочных металлов с образованием тиосолей.

В качестве группового реагента подгруппы мышьяка удобно применять раствор сульфида натрия Na_2S , содержащий гидроксид натрия, для подавления гидролиза.

Очевидно также, что сероводород в нейтральной, а тем более щелочной среде не будет осаждать сульфиды ионов подгруппы мышьяка.

Гидроксиды катионов 4-й группы являются сравнительно слабыми основаниями, вследствие чего соли их в растворах подвержены гидролизу и имеют кислую реакцию.

Для большинства рассматриваемых катионов весьма характерна способность образовывать комплексные соединения с аммиаком, цианидами и другими лигандами. Не образуют аммиачных комплексов лишь катионы свинца и висмута. В окислительно-восстановительных реакциях ионы этой группы (за исключением Sn^{2+}) ведут себя обычно как окислители, восстанавливаясь до свободного элемента.



Реакции ионов подгруппы мышьяка

Реагенты	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}	$[\text{SbCl}_6]^{3-}$	$[\text{SbCl}_6]^-$	Sn^{2+}	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$
H_2S в присутствии HCl	Желтый осадок As_2S_3	Желтый осадок As_2S_5	Оранжево-красный осадок Sb_2S_3	Оранжево-красный осадок Sb_2S_5	Бурый осадок SnS	Желтый осадок SnS_2
Отношение сульфидов к Na_2S	Растворяются с образованием тиосоли				Не растворяется	Растворяется с образованием тиосоли
Отношение сульфидов к HCl	Не растворяются		Растворяются			
Отношение сульфидов к $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Растворяются		Не растворяются			
H_2O	—	—	Белый осадок продуктов гидролиза			
Щелочи и NH_4OH	—	—	Белый осадок, растворимый в избытке щелочи			
$\text{Fe} + \text{HCl}$	—	—	Черный осадок сурьмы		—	Sn^{2+}
Соли Bi^{3+} в щелочной среде	—	—	—	—	Черный осадок Bi	—
HgCl_2	—	—	—	—	Белый, чернеющий осадок	—
$\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	—	Белый осадок	—	—	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$	—	Желтый осадок	—	—	—	—
AgNO_3	Желтый осадок	Шоколадно-бурый осадок	—	—	Черный осадок Ag^*	—

* Осадок образуется в щелочной среде.



Действие основных реагентов на катионы 5-й группы приведено в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Реакции катионов 5-й группы

Реагенты	Катионы		
	Ag^+	Pb^{2+}	$[\text{Hg}_2]^{2+}$
H_2S в среде 0,3 н HCl	Черный осадок Ag_2S	Черный осадок PbS	Черный осадок $\text{HgS} + \text{Hg}$
HCl или хлориды	Белый осадок AgCl	Белый осадок PbCl_2	Белый осадок Hg_2Cl_2
NaOH , KOH (без избытка)	Бурый осадок Ag_2O	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$	Черный осадок Hg_2O
NH_4OH (без избытка)	Образование ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Белый осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$	Черный осадок $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]^+ + \text{Hg}$
H_2SO_4 , 2н	—	Белый осадок PbSO_4	Белый осадок Hg_2SO_4
$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$	Черный осадок Ag	Белый осадок PbCl_2	Белый, постепенно чернеющий осадок
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{NaOH}$	Бурый осадок Ag_2O	Белый, постепенно чернеющий осадок	Черный осадок Hg_2O

3.9. Анализ смеси катионов четвертой группы

При проведении анализа раствора, содержащего смесь катионов 4-й аналитической группы, важно прежде всего определить, в какой форме присутствует мышьяк в растворе. Известно, что в зависимости от pH среды и некоторых других факторов мышьяк может существовать в виде ионов и молекул различного состава: AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , HAsO_2 . Кроме того, для осаждения мышьяка в виде сульфида надо создать достаточно кислую среду.

1. Обнаружение мышьяка(V). К нескольким каплям испытуемого раствора добавляют равный объем 12 н раствора соляной кислоты. В раствор пропускают сероводород достаточно продолжительное время (2–3 мин). Образование желтого осадка указывает на присутствие в растворе соединений мышьяка(V). Остальные сульфиды при такой величине pH не образуются.

Если установлено наличие в растворе мышьяка(V), то при осаждении сульфидов всех элементов 4-й группы надо принять меры для его полного выделения. Для этого в раствор добавляют каплю спиртового раствора иода или кристаллик NH_4I для каталитического ускорения восстановления As(V) до As(III) .

2. Осаждение катионов 4-й группы. Для того чтобы осаждение катионов 4-й группы было полным, необходимо создать оптимальную величину pH, приблизительно равную 0,5. Для этого, не обращая внимания на наличие осадка, нейтрализуют исследуемый раствор прибавлением по каплям при тщательном перемешивании 25%-ного раствора гидроксида аммония до слабо щелочной среды ($\text{pH} \approx 9 \div 10$). После этого устраняют избыток амми-

ака, прибавляя по каплям 2 н раствор соляной кислоты до $\text{pH} \approx 7$. Наконец, создают требуемую величину pH раствора, добавив к нему равный объем 0,6 н раствора соляной кислоты.

Поскольку из сульфидов олова тиосолеь образует только SnS_2 , перед осаждением сульфидов необходимо окислить Sn(II) до Sn(IV) . Для этого прибавляют к раствору 3–4 капли 3%-ного раствора пероксида водорода и несколько минут нагревают для разрушения избытка реагента.

Пробирку с раствором нагревают на водяной бане и добавляют по каплям свежеприготовленную сероводородную воду до окончания образования осадка. Осадок центрифугируют, центрифугат проверяют на полноту осаждения каплей сероводородной воды. Если осаждение не полное, добавляют еще несколько капель сероводородной воды. Добившись полного осаждения, осадок промывают водой, содержащей хлорид аммония, добавляемый для предотвращения пептизации осадка.

3. Отделение подгруппы меди от подгруппы мышьяка. Промытый осадок сульфидов обрабатывают 10 каплями щелочного раствора Na_2S при слабом нагревании в течение 2–3 мин и перемешивании. При этом сульфиды ионов подгруппы мышьяка растворяются с образованием соответствующих тиосолей, а сульфиды ионов подгруппы меди остаются в осадке. Добавив содержимое пробирки 10 каплями воды, осадок центрифугируют и отделяют от раствора, затем обрабатывают сульфидом натрия еще раз. Центрифугаты, полученные после обработки осадка сульфидом натрия, соединяют и исследуют по п. 4.

Осадок, который может содержать сульфиды меди, кадмия и висмута, промывают водой, содержащей хлорид аммония, и исследуют по п. 8.

4. Разрушение тиосолей. Отделение ртути(II) от ионов подгруппы мышьяка и ее обнаружение. В центрифугат, который может содержать анионы тиосолей мышьяка(III), сурьмы(III), олова(IV) и ртути(II), добавляют твердый хлорид аммония и слабо нагревают. Из всех ионов подгруппы мышьяка катион ртути обладает наиболее основным характером, из-за чего pH раствора, обусловленный гидролизом NH_4Cl , оказывается достаточным для разложения тиосоли ртути. Поэтому ртуть выпадает в осадок в виде черного сульфида HgS . Осадок отделяют центрифугированием и промывают водой, содержащей хлорид аммония.

Для обнаружения ртути осадок, содержащий сульфид ртути и серу, обрабатывают при нагревании и перемешивании в течение 2–3 мин смесью 2 капель концентрированной (≈ 12 н) соляной кислоты с 2 каплями раствора KI . При этом сульфид ртути растворяется с образованием комплексных ионов $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Нерастворившийся осадок центрифугируют и отбрасывают. Из центрифугата нагреванием удаляют образовавшийся сероводород, после чего прибавляют 1 каплю 2 н раствора гидроксида аммония и избыток концентрированного раствора NaOH . Образование красно-бурого осадка указывает на присутствие в растворе ртути.

Можно провести также и другие характерные реакции, описанные ранее.

Разрушение тиосолей мышьяка, сурьмы и олова. Раствор, полученный после отделения сульфида ртути, подкисляют концентрированной уксусной кислотой, которую при постоянном перемешивании прибавляют по каплям до достижения $\text{pH} < 5$. При этом тиосоли разрушаются и соответст-



вующие им сульфиды мышьяка(III), сурьмы(III) и олова(IV) вместе с серой, образующейся при разрушении сульфида натрия, выпадают в осадок.

Пробирку с осадком несколько минут нагревают на водяной бане, после чего центрифугируют и испытывают на полноту осаждения, прибавляя еще 1 каплю уксусной кислоты. Добившись полного осаждения, отделяют центрифугат от осадка и отбрасывают. Осадок промывают водой, содержащей хлорид аммония, и исследуют, как указано в п. 5.

5. Отделение мышьяка от сурьмы и олова. Осадок сульфидов нагревают в течение 3—5 мин с 5—6 каплями концентрированной соляной кислоты и равным объемом воды. При этом сульфиды олова и сурьмы растворяются, тогда как сульфид мышьяка вместе с серой остается в осадке. Осадок после промывания водой, содержащей нитрат калия, исследуют по п. 6, а центрифугат — по п. 7.

6. Растворение осадка сульфида мышьяка и обнаружение As(III). К промытому осадку прибавляют 5—7 капель воды и избыток твердого карбоната аммония и слегка нагревают в течение 1 мин при постоянном перемешивании. При этом сульфид мышьяка растворяется, а сера остается в осадке.

Отделив раствор от осадка серы центрифугированием, его исследуют следующим образом.

1. К части центрифугата осторожно прибавляют 2 н раствор соляной кислоты до кислой реакции. Образование желтого осадка при этом указывает на присутствие мышьяка в растворе

2. Остальной центрифугат нагревают 1—2 мин с 1—2 каплями раствора H_2O_2 . При этом мышьяк(III) окисляется до AsO_4^{3-} . Затем раствор подкисляют азотной кислотой и, прибавив к нему немного твердого NH_4NO_3 , действуют избытком (10—15 капель) молибденовой жидкости. Содержимое пробирки нагревают 5—10 мин. Образование желтого кристаллического осадка подтверждает присутствие мышьяка.

7. Обнаружение олова и сурьмы. Центрифугат, полученный по п. 5. и, возможно, содержащий ионы олова и сурьмы вместе с избытком соляной кислоты, исследуют на содержание олова и сурьмы.

Обнаружение сурьмы. Каплю раствора помещают на кусочек оловянной фольги и выдерживают. Если образуется черное пятно, тщательно промывают его водой и обрабатывают каплей свежеприготовленного раствора NaBrO . Если после такой обработки пятно не исчезнет — в растворе присутствует сурьма. Вместо описанной реакции можно использовать также реакцию с оксихинолином или иодидом калия.

Обнаружение олова. Сначала необходимо восстановить Sn(IV) до Sn(II) . Для этого к оставшемуся кислому раствору прибавляют кусочек магния, алюминия или железа и ждут до тех пор, пока он полностью не растворится. При этом ион $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ восстанавливается до иона $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ или даже до металлического олова (при недостатке кислоты и использовании в качестве восстановителя магния или алюминия), а ионы сурьмы — до металлической сурьмы. После окончания растворения металла в пробирку прибавляют 1—2 капли концентрированной соляной кислоты и слегка нагревают, чтобы растворить металлическое олово, если оно образовалось в результате реакции. Осадок центрифугируют, а в центрифугате обнаруживают Sn(II) действием HCl (образуется белый осадок, чернеющий при избытке олова) или реакцией с фосфоромолибдатом аммония.

8. Растворение осадка сульфидов катионов подгруппы меди. Осадок, полученный по п. 3 и, возможно, содержащий сульфиды меди, кадмия и висмута, обрабатывают 5 каплями воды и 10 каплями 6 н раствора азотной кислоты. Прибавив для ускорения реакции немного твердого нитрата калия или натрия, нагревают содержимое пробирки на водяной бане. Раствор отделяют от осадка, который не исследуют.

9. Отделение ионов висмута и обнаружение меди. К раствору, полученному по п. 8, приливают 25%-ный раствор гидроксида аммония до появления щелочной реакции, после чего добавляют еще 2—3 капли раствора. Ион висмута осаждается в виде основной соли или гидроксида висмута белого цвета, а катионы меди и кадмия связываются в аммиачные комплексы и остаются в растворе. После двухминутного нагревания осадка его центрифугируют, промывают и исследуют по п. 10. Синий цвет центрифугата указывает на присутствие меди в растворе.

Если окраска не проявляется или недостаточно отчетлива, каплю центрифугата подкисляют уксусной кислотой и действуют на нее каплей раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Образование красно-бурого осадка подтверждает присутствие катиона меди.

10. Обнаружение висмута. Промытый осадок, полученный по п. 9, обрабатывают несколькими каплями раствора станнита натрия Na_2SnO_2 , который получают добавлением к 2 каплям хлорида олова(II) избытка (8—10 капель) 2 н раствора гидроксида натрия, и перемешивают.

Почернение осадка вследствие образования металлического висмута подтверждает присутствие висмута в растворе.

11. Обнаружение кадмия. Если раствор не содержит меди, его слабо подкисляют 2 н раствором соляной кислоты и действуют на него сероводородной водой. Образование желтого, нерастворимого в 6 н растворе гидроксида натрия осадка указывает на присутствие кадмия в растворе.

Примечание. Если осадок растворяется в концентрированном растворе гидроксида натрия, то он представляет собой не CdS , а какой-либо из сульфидов подгруппы мышьяка, который был не полностью отделен действием сульфида натрия на осадок сульфидов катионов 4-й группы.

При наличии в растворе меди ее нужно предварительно отделить. Для этого к раствору, полученному по п. 9, прибавляют по каплям 2 н раствор соляной кислоты до перехода окраски раствора из синей в голубую, после чего прибавляют равный объем того же раствора HCl или 1 каплю 12 н раствора HCl на каждые 10—11 капель исследуемого раствора. Раствор нагревают и прибавляют к нему сероводородную воду. Осадок сульфида меди центрифугируют и, проверив полноту осаждения, отбрасывают. Центрифугат разбавляют в 3—4 раза водой и снова действуют сероводородной водой. Образование желтого осадка сульфида кадмия подтверждает присутствие кадмия в растворе.

3.10. Анализ смеси катионов пятой — первой групп

В общем систематическом ходе анализа смеси катионов всех пяти групп испытуемый раствор часто содержит осадок хлоридов и оксохлоридов ряда катионов: $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$, $SbOCl$ и $BiOCl$. При правильном проведе-



нии анализа и соблюдении рекомендуемой величины рН при отделении 5-й группы катионов присутствие этого осадка не мешает анализу.

1. Предварительные наблюдения и испытания. Анализ, как всегда, начинают с предварительных наблюдений и испытаний. Прежде всего обращают внимание на окраску раствора, по которой иногда можно обнаружить присутствие тех или иных катионов.

Далее в отдельных порциях раствора определяют присутствие NH_4^+ , который впоследствии вводится в раствор в составе групповых реагентов, а также Fe^{3+} и Fe^{2+} , так как после действия сероводорода все железо восстанавливается до степени окисления +2 и определить исходную степень окисления железа не представится возможным.

Кроме того, нужно определить рН раствора. Низкая величина рН может быть вызвана присутствием в растворе свободных кислот или солей висмута, ртути и железа, которые подвергаются значительному гидролизу. Если значение рН заметно не меняется после осторожной нейтрализации порции исследуемого раствора до появления исчезающей мути, можно предположить наличие в растворе каких-либо из этих катионов.

2. Осаждение катионов 5-й группы. В коническую пробирку помещают 2 капли концентрированной (12 н) соляной кислоты и прибавляют при перемешивании 25 капель исследуемого раствора вместе с взмученным в нем осадком. Осадок центрифугируют и промывают холодной водой, содержащей несколько капель 2 н раствора HCl , для понижения растворимости хлорида свинца.

Осадок, который содержит хлориды катионов 5-й группы вместе с основными солями висмута, сурьмы и олова, исследуют по п. 3.

Центрифугат, содержащий катионы 4-, 3-, 2- и 1-й групп, готовят для осаждения катионов 4-й группы групповым реагентом согласно схеме анализа, описанной ранее.

3. Обнаружение катиона свинца и удаление PbCl_2 . Осадок обрабатывают 10 каплями дистиллированной воды и нагревают; часть осадка растворяется. Горячий раствор быстро отделяют от осадка и испытывают на присутствие катиона свинца реакциями с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KI . Образование желтого осадка хромата свинца, растворимого в щелочах, или золотистого осадка иодида свинца указывает на присутствие Pb^{2+} в исследуемом растворе.

Если присутствие свинца доказано, его необходимо полностью удалить из осадка. Для этого к осадку добавляют избыток (2—3 мл) дистиллированной воды и нагревают почти до кипения. Оставшийся осадок быстро центрифугируют и исследуют по п. 4, а центрифугат отбрасывают. Промывание осадка горячей водой следует делать несколько раз до полного удаления хлорида свинца (проба на отсутствие ионов свинца в промывной жидкости).

4. Отделение серебра и обнаружение $[\text{Hg}_2]^{2+}$. К осадку в зависимости от его количества прибавляют 4—8 капель концентрированного 25%-ного раствора гидроксида аммония и хорошо перемешивают. При этом хлорид серебра растворяется с образованием комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а Hg_2Cl_2 превращается в смесь $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}$ черного цвета. Следовательно, мгновенное почернение осадка при действии гидроксида аммония указывает на присутствие $[\text{Hg}_2]^{2+}$. Этот вывод справедлив только при отсутствии в осадке катионов 4-й группы, так как почернение осадка может произойти и в ре-

зультате восстановления хлорида серебра до металлического серебра основной солью иона Sn^{2+} .

Поэтому окончательное заключение о наличии ртути можно сделать только после проверочных реакций.

Нерастворившийся остаток отделяют от раствора и исследуют по п. 6, а раствор — по п. 5.

5. Обнаружение серебра. К части раствора добавляют каплю фенолфталеина и по каплям 5 н раствор азотной кислоты до исчезновения окраски индикатора, а затем еще 1—2 капли избытка кислоты. Образование белого осадка (мути) указывает на присутствие в исследуемом растворе серебра.

На другую порцию раствора можно подействовать разбавленным раствором KI . Образование бледно-желтого осадка подтверждает присутствие серебра.

Если от действия гидроксида аммония осадок почернел, а в растворе катион серебра не обнаружен, вывод об его отсутствии ненадежен, так как Ag^+ мог полностью восстановиться до металла. Поэтому необходимо попытаться обнаружить серебро в осадке.

Если серебро обнаружено, нужно полностью удалить его из осадка. Для этого повторно обрабатывают осадок гидроксидом аммония по п. 4 до отрицательной реакции раствора на Ag^+ .

6. Растворение основных солей. Осадок, полученный по п. 4, нагревают несколько минут с 1—3 каплями концентрированной соляной кислоты и двойным объемом воды. Если в осадке присутствуют основные соли висмута, сурьмы и олова, то они при этом растворяются. Отделив нерастворившийся остаток, раствор присоединяют к центрифугату, полученному по п. 2, и исследуют по п. 8—14. Осадок исследуют по п. 7.

7. Проверочные реакции на серебро и ртуть. Если осадок чернеет от действия гидроксида аммония (см. п. 4), он может содержать металлическое серебро и ртуть. Поэтому для проведения проверочных реакций осадок нагревают со смесью 1 капли 6 н раствора азотной кислоты с 3 каплями концентрированной соляной кислоты. При этом ртуть переходит в раствор в виде HgCl_2 , тогда как серебро остается в осадке в виде хлорида. Отделив раствор от осадка, к капле его прибавляют несколько капель раствора хлорида олова SnCl_2 .

Белый, чернеющий осадок подтверждает присутствие ртути.

Нерастворившийся при действии кислот остаток промывают и обрабатывают несколькими каплями концентрированного раствора гидроксида аммония. Отбросив осадок, раствор исследуют на присутствие катиона серебра, как указано в п. 5.

8. Регулирование кислотности раствора и осаждение катионов 4-й группы сероводородом. Из смеси растворов, полученных по п. 2 и 6, осаждают сульфиды 4-й группы. После отделения осадка раствор обрабатывают по п. 14.

9. Отделение подгруппы мышьяка от подгруппы меди проводится согласно методике, рассмотренной ранее.

10. Анализ подгруппы мышьяка проводится по табл. 3.8.

11. Растворение осадка сульфидов катионов подгруппы меди проводится по п. 8 хода анализа смеси катионов 4-й группы.



12. Осаждение свинца. Свинец в сильноокислой среде осаждается в виде хлорида $PbCl_2$ не полностью, поэтому его следует отделить от других катионов подгруппы меди. Поместив раствор в тигель, к нему прибавляют 5–6 капель 2 н раствора серной кислоты и выпаривают до появления густого белого тумана серной кислоты (тяга!). При этом из раствора удаляется свободная азотная кислота, в присутствии которой нельзя достигнуть полного осаждения свинца в виде его сульфата. Азотная кислота также мешает обнаружению некоторых катионов подгруппы меди.

В концентрированной серной кислоте осадок сульфата свинца растворим, поэтому раствор следует разбавить дистиллированной водой для полноты удаления $PbSO_4$. Поэтому после охлаждения тигля к его содержимому осторожно прибавляют 10–12 капель дистиллированной воды и полученный раствор переносят в пробирку. Отцентрифугировав выпавший осадок, его проверяют на содержание основных солей висмута. Для этого осадок обрабатывают при нагревании 30%-ным раствором CH_3COONH_4 . В полученном растворе делают проверочные реакции на катион свинца с хроматом калия или серной кислотой.

Если при действии ацетата аммония остается нерастворившийся остаток, нагревают его с несколькими каплями соляной кислоты, после чего полученный раствор сильно (в несколько раз) разбавляют водой. Появление белой мути указывает на присутствие в растворе висмута.

13. Обнаружение меди, висмута и кадмия. Раствор, полученный после отделения сульфата свинца по п. 12, исследуют по пп. 9–11 хода анализа смеси катионов 4-й группы.

14. Подготовка раствора к обнаружению катионов 3–1-й групп. Центрифугат, полученный после отделения катионов 4-й группы действием сероводорода (по п. 8), переносят в тигель и упаривают для удаления сероводорода до объема около 20 капель. Выпавшую серу отделяют от раствора и отбрасывают. Центрифугат исследуют на катионы 3-й, 2-й и 1-й групп, как это описано в ходе анализа (см. табл. 3.6).

В табл. 3.10 приведена схема анализа смеси катионов 5–1-й групп.

3.11. Реакции обнаружения анионов

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них определяют дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора. К систематическому ходу анализа прибегают лишь в наиболее сложных случаях, например при наличии в воде анионов окислителей или восстановителей.

Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то при анализе смеси анионов они используются лишь для предварительного обнаружения той или иной группы. Это значительно облегчает работу, так как отсутствие в растворе хотя бы одной из групп позволяет не производить реакции на относящиеся к ней анионы.

3.11.1. Реакции обнаружения анионов первой аналитической группы

К 1-й аналитической группе анионов относят анионы, образующие с катионом бария Ba^{2+} соли, нерастворимые в воде, но легко растворяющиеся в разбавленных минеральных кислотах (за исключением сульфата бария)



Схема хода анализа смеси катионов 5–1-й групп

1. Предварительные наблюдения и испытания: цвет и pH раствора. Обнаружение ионов NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , As^{5+}				
2. Отделение хлоридов катионов 5-й группы действием HCl на холоде. Осадок хлоридов с примесью основных солей висмута, сурьмы и олова анализируют по схеме, приведенной ранее (см. пп. 3–7)				
3. Центрифугат: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} (частично), Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , катионы 3-й, 2-й и 1-й групп				
4. Окисление Sn^{2+} до Sn^{4+} действием H_2O_2				
5. Регулирование кислотности раствора и осаждение катионов 4-й группы сероводородом				
6. Осадок содержит сульфиды: CuS , CdS , PbS , Bi_2S_3 , HgS , As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 , SnS , S . Отделение подгруппы меди от подгруппы мышьяка: $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$				
8. Осадок: PbS , CuS , CdS , Bi_2S_3 . Обработка осадка при нагревании разбавленной HNO_3		14. Центрифугат: AsS_3^{3-} , SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-} , HgS_2^{2-} . Действие сухого NH_4Cl	7. Раствор: катионы 3–1-й групп. Удаление H_2S и концентрирование раствора упариванием. Анализ по схеме (см. табл. 3.6)	
9. Раствор: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} (HNO_3)		15. Осадок $\text{HgS} + \text{S}$; растворение в растворе KI и обнаружение Hg^{2+}	16. Разрушение тиосолей действием CH_3COOH	
10. Удаление HNO_3 и осаждение Pb^{2+} выпариванием раствора с H_2SO_4 . Разбавление водой		17. Осадок сульфидов. Действие концентрированной HCl		
Осадок: PbSO_4 растворение и обнаружение Pb	11. Раствор: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} . Отделение Bi^{3+} действием NH_4OH . Определение меди	18. Осадок: $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$. Растворение в HNO_3 и определение As	19. Раствор: $[\text{SbCl}_6]^{3-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$	
	Осадок: соли Bi^{3+}		20. Восстановление катионов магнием	
	12. Определение Bi^{3+}		Осадок: CuS	21. Осадок: Sb

(см. табл. 3.2). Поэтому групповой реагент — раствор хлорида бария — осаждает анионы 1-й группы только в нейтральной или слабощелочной среде.

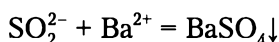
Большинство анионов 1-й группы образует с нитратом серебра нерастворимые в воде соли, однако все они растворяются в азотной кислоте и обнаружению анионов 2-й группы не мешают.

Сульфат-ион (SO_4^{2-})

Все сульфаты, за исключением сульфатов бария, кальция, стронция и свинца, хорошо растворимы в воде. Анион SO_4^{2-} бесцветен.

А) Реакция с групповым реагентом

Хлорид бария образует с анионом SO_4^{2-} белый кристаллический осадок сульфата бария:



Описание опыта. К 4–5 каплям раствора сульфата натрия прибавляют 2–3 капли раствора хлорида бария. Следует убедиться, что образовавшийся осадок не растворяется в кислотах.

Б) Реакция с родизонатом бария

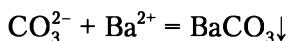
Наносят на фильтровальную бумагу последовательно 1 каплю раствора хлорида бария и 1 каплю родизоната натрия (или родизоновой кислоты). При этом образуется родизонат бария красного цвета. Красное пятно этого соединения смачивают 1–2 каплями раствора, исследуемого на содержание аниона SO_4^{2-} . В присутствии иона SO_4^{2-} красная окраска родизоната бария тотчас обесцвечивается вследствие образования белого сульфата бария. Реакция селективна для определяемого аниона.

Карбонат-ион (CO_3^{2-})

Анион CO_3^{2-} в растворах бесцветен.

А) Реакция с групповым реагентом

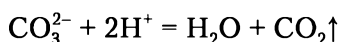
Раствор хлорида бария дает с определяемым ионом белый осадок карбоната бария:



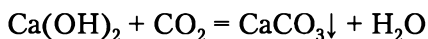
Как и все карбонаты, BaCO_3 легко растворяется в сильных минеральных кислотах и даже в уксусной кислоте.

Б) Реакция с сильными минеральными кислотами

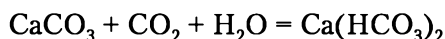
Сильные минеральные кислоты (соляная, серная, азотная) разлагают карбонаты с выделением углекислого газа:



Выделяющийся газ вызывает помутнение раствора гидроксида кальция:



Для проведения анализа берут избыток раствора гидроксида кальция, так как в противном случае муть быстро исчезает вследствие образования хорошо растворимой в воде кислой соли:



Иногда вместо гидроксида кальция применяют гидроксид бария.

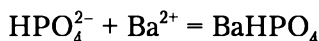


Фосфат-ион (PO_4^{3-})

В зависимости от кислотности раствора фосфор может существовать в форме PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} или H_2PO_4^- . В кислой среде устойчивы гидро- и дигидрофосфаты, в щелочной — фосфаты. В воде растворимы все фосфаты щелочных металлов и аммония, а также дигидрофосфаты щелочноземельных металлов. Ион PO_4^{3-} в водных растворах бесцветен.

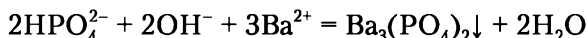
А) Реакция с групповым реагентом

Хлорид бария осаждает гидрофосфат в виде белого осадка гидрофосфата бария:



Описание опыта. К 4—5 каплям раствора гидрофосфата натрия прибавляют 2—3 капли раствора хлорида бария до образования белого осадка.

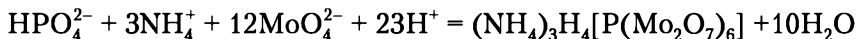
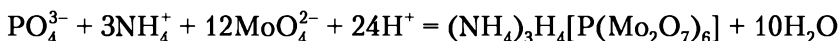
В присутствии щелочей или гидроксида аммония образуется белый осадок фосфата бария:



Осадки BaHPO_4 и $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ растворимы в сильных кислотах (за исключением серной), а также в уксусной кислоте.

Б) Реакция с молибденовой жидкостью

Молибденовая жидкость, т.е. раствор молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотной кислоте, образует с анионами PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} желтый кристаллический осадок фосфомолибдата аммония:



Описание опыта. Выполняя реакцию, действуют избытком реактива, так как осадок растворяется в гидрофосфате натрия. К 5—6 каплям молибденовой жидкости, предварительно нагретой на водяной бане, прибавляют 1—2 капли раствора гидрофосфата натрия и дают постоять. Полезно добавить несколько кристаллов нитрата аммония, так как присутствие в растворе одноименного иона NH_4^+ понижает растворимость осадка.

Осадок растворим в щелочах и гидроксиде аммония:



В) Реакция с магниальной смесью

Магниальная смесь ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) образует с фосфатами и гидрофосфатами белый кристаллический осадок. Например:



Осадок растворим в сильных кислотах и в уксусной кислоте.

Описание опыта. К 2—3 каплям раствора хлорида магния прибавляют столько же раствора гидроксида аммония, и выпавший осадок гидроксида магния растворяют в хлориде аммония, прибавляя его по каплям. Полученную таким образом магниальную смесь нагревают на водяной бане и прибавляют раствор гидрофосфата натрия до появления осадка. Испытывают отношение полученного осадка к кислотам.



Г) Реакция с бензидином

Описание опыта. Выполнять реакцию удобнее всего капельным методом. На кусочек фильтровальной бумаги наносят каплю исследуемого раствора, а затем по одной капле (одну за другой) — азотнокислого раствора молибдата аммония и бензидина $C_{12}H_8(NH_2)_2$. Далее влажное пятно выдерживают в парах аммиака или обрабатывают каплей ацетата натрия. Перед проведением этой операции полезно влажное пятно для ускорения реакции подержать над нагретой электрической плиткой. В присутствии аниона PO_4^{3-} появляется синяя окраска, интенсивность которой зависит от концентрации аниона в растворе.

Аналогичную, но растворимую в воде соль образует также анион SiO_3^{2-} , присутствие небольших количеств которого в воде всегда возможно. Поэтому опыт лучше вести в присутствии винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$, которая добавляется в раствор молибдата аммония и препятствует образованию молибденосилициевой кислоты.

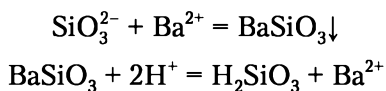
Реакция позволяет обнаружить 1,5 мкг PO_4^{3-} в присутствии 500-кратного избытка аниона SiO_3^{2-} . Предельное разбавление — 1 : 33 000.

Силикат-ион (SiO_3^{2-})

В воде растворимы силикаты калия и натрия. Ион SiO_3^{2-} бесцветен.

А) Реакция с групповым реагентом

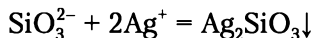
Хлорид бария образует с анионом SiO_3^{2-} белый осадок силиката бария. Кислоты разлагают его с образованием студенистого осадка смеси кремниевых кислот:



Описание опыта. К 5—6 каплям раствора силиката натрия прибавляют 3—4 капли реактива. На получившийся белый аморфный осадок силиката бария действуют соляной кислотой, что приводит к изменению характера осадка.

Б) Реакция с нитратом серебра

Нитрат серебра $AgNO_3$ выделяет из растворов силикатов желтый осадок силиката серебра, растворимый в азотной кислоте:



Описание опыта. К 3—4 каплям раствора силиката натрия добавляют несколько капель раствора нитрата серебра до образования желтого осадка.

В) Реакция с разбавленными кислотами

Разбавленные минеральные кислоты вытесняют из силикатов гель кремниевых кислот:

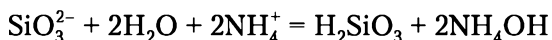


Описание опыта. К 5—6 каплям раствора силиката натрия прибавляют 3—4 капли соляной кислоты. При действии избытка кислоты образуется коллоидный раствор кремниевых кислот, и осадок не выпадает. Полное выделение кремниевых кислот достигается многократным выпариванием ис-

следуемого раствора с концентрированной соляной кислотой. При этом они переходят в нерастворимое состояние и легко могут быть удалены фильтрованием.

Г) Реакция с солями аммония

Соли аммония NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ выделяют из растворов силикатов хлопьевидный осадок кремниевой кислоты. Связано это с тем, что соли аммония усиливают гидролиз силикатов, доводя его до конца. Уравнение реакции имеет вид



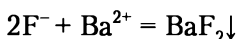
Описание опыта. К 6—8 каплям раствора силиката натрия прибавляют столько же капель раствора хлорида аммония и нагревают на водяной бане. Наблюдают появление осадка кремниевых кислот. Полное осаждение аниона SiO_3^{2-} солями аммония невозможно.

Фторид-ион (F^-)

В воде растворимы фториды щелочных металлов, аммония, а также серебра, алюминия, олова и ртути. Реакция растворов фторидов близка к нейтральной. Ион F^- бесцветен.

А) Реакция с групповым реагентом

Хлорид бария дает с F^- объемистый белый осадок фторида бария, растворимый в минеральных кислотах и солях аммония:



Описание опыта. К 3—4 каплям раствора фторида натрия добавляют несколько капель хлорида бария до образования осадка и убеждаются в растворимости осадка в сильных минеральных кислотах (но не в серной) и в растворе хлорида аммония.

Б) Реакция с хлоридом кальция

Хлорид кальция образует белый осадок CaF_2 , почти нерастворимый в минеральных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте.

Описание опыта. К 3—4 каплям раствора фторида натрия добавляют несколько капель хлорида кальция до образования белого осадка.

В) Микрористаллоскопическая реакция

Описание опыта. К капле исследуемого раствора, подкисленного соляной кислотой, прибавляют немного твердой кремниевой кислоты или оксида кремния и затем крупинку хлорида натрия. Образуются кристаллы Na_2SiF_6 , окрашенные в бледно-розовый цвет. Предельное разбавление реакции составляет 1 : 2500.

3.11.2. Реакции обнаружения анионов второй аналитической группы

Вторая группа объединяет Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и некоторые другие анионы, образующие с катионом серебра соли, нерастворимые в воде и в разбавленной азотной кислоте.

Групповой реагент для этой аналитической группы — нитрат серебра AgNO_3 в присутствии разбавленной азотной кислоты. Бариевые соли этих анионов в воде растворимы.

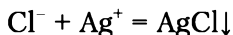


Хлорид-ион (Cl^-)

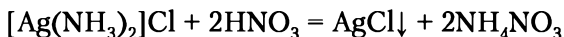
Большинство хлоридов растворимо в воде, исключение составляют соли серебра, одновалентной ртути и свинца. Анионы Cl^- бесцветны.

А) Реакция с групповым реагентом

Нитрат серебра образует с ионом Cl^- белый творожистый осадок хлорида серебра:



постепенно темнеющий на свету из-за выделения свободного серебра. Осадок нерастворим в кислотах, но легко растворяется в гидроксиде аммония с образованием хлорида диаминсеребра(I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. При подкислении раствора азотной кислотой комплексный ион разрушается вследствие образования более прочного катиона аммония, и хлорид серебра снова выпадает в осадок:

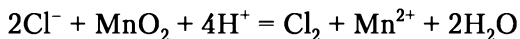


Описание опыта. К 4–5 каплям раствора хлорида натрия прибавляют 2–3 капли раствора нитрата серебра. К образовавшемуся осадку хлорида серебра добавляют по каплям раствор гидроксида аммония до полного растворения. Затем прибавляют несколько капель азотной кислоты до появления муты хлорида серебра. Если помимо хлорида серебра в осадке присутствуют бромид и иодид, то при действии гидроксида аммония последний практически не растворяется, так как имеет очень небольшую величину произведения растворимости ($1,5 \cdot 10^{-16}$). У бромида серебра произведение растворимости несколько выше ($7,7 \cdot 10^{-13}$), и он заметно растворим в гидроксиде аммония. Однако растворимость его можно понизить, если вместо гидроксида аммония воспользоваться раствором карбоната аммония. Вследствие гидролиза последнего концентрация NH_4OH настолько мала, что бромид серебра почти не растворяется. Таким образом, удастся центрифугированием отделить растворимый $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ от осадка бромида и иодида серебра. Появляющаяся при добавлении к центрифугату нескольких капель раствора бромида калия обильная желто-белая муть свидетельствует о присутствии в растворе аниона Cl^- .

Б) Реакция с сильными окислителями

Сильные окислители (KMnO_4 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) в кислой среде окисляют анион Cl^- до свободного хлора.

В качестве окислителя обычно используют MnO_2 :



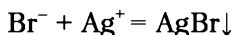
Описание опыта. К 2–3 каплям раствора хлорида натрия добавляют немного твердого MnO_2 , 1–2 капли концентрированной серной кислоты и нагревают. Следует обратить внимание на цвет и запах выделяющегося газа. К отверстию пробирки подносят бумагу, пропитанную иодидом калия и крахмалом, и наблюдают изменение ее окраски.

Бромид-ион (Br^-)

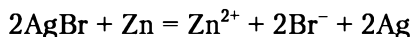
Ионы Br^- бесцветны. Нерастворимы в воде бромиды серебра, свинца и ртути(I).

А) Реакция с групповым реагентом

Нитрат серебра дает с ионом Br^- желтоватый осадок бромида серебра:



Осадок нерастворим в азотной кислоте, карбонате аммония, но растворяется в избытке гидроксида аммония с образованием комплексного соединения. Под действием цинковой пыли, в присутствии воды или 2 н серной кислоты бромид серебра разлагается:

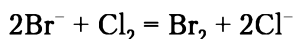


Выделяющееся серебро образует черный осадок, а ион Br^- переходит в раствор, где и может быть обнаружен.

Описание опыта. К 5–6 каплям раствора бромида калия прибавляют 2–3 капли раствора нитрата серебра и центрифугируют осадок. К полученному осадку бромида серебра добавляют 5–6 капель воды, немного цинковой пыли и перемешивают стеклянной палочкой. Затем осадок центрифугируют и в центрифугате снова определяют Br^- одной из реакций.

Б) Реакция с сильными окислителями

Сильные окислители окисляют в кислой среде Br^- до свободного брома. Чаще всего окислителем служит хлорная вода:



Описание опыта. Подкисливают 2–3 капли раствора бромида несколькими каплями 2 н раствора серной кислоты (в щелочной среде бром переходит в бесцветные соединения), прибавляют 1–2 капли свежеприготовленной хлорной воды и 2–3 капли бензола. Содержимое пробирки встряхивают. Бензол, в котором бром растворяется лучше, чем в воде, приобретает красновато-бурый цвет.

В) Фуксиновая проба

Описание опыта. В пробирку помещают несколько капель 0,1%-ного водного раствора фуксина и обесцвечивают их, прибавляя твердый NaHSO_3 и 1–2 капли концентрированной (12 н) соляной кислоты. Смачивают полученным раствором кусочек фильтровальной бумаги и прикрепляют к внутренней поверхности верхнего часового стекла. На нижнее стекло помещают 2–3 капли исследуемого раствора и 4–5 капель 25%-ного раствора хромовой кислоты, после чего накрывают второе стекло первым и в течение 10 мин нагревают над водяной баней. Бумага постепенно окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

Реакция очень чувствительна и позволяет обнаружить даже очень малые количества Br^- в присутствии Cl^- и I^- .

Иодид-ион (I^-)

Из иодидов нерастворимы в воде AgI , PbI_2 , HgI_2 , Hg_2I_2 , CuI . Ион I^- бесцветен.

А) Реакция с групповым реагентом

Нитрат серебра образует с ионом I^- бледно-желтый творожистый осадок иодида серебра. Осадок нерастворим в азотной кислоте и в гидроксиде ам-



мония, но может быть переведен в раствор добавлением тиосульфата натрия:

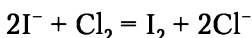


От действия цинковой пыли в присутствии воды или 2 н раствора серной кислоты иодид серебра, как и бромид, разлагается с выделением серебра. Реакцию выполняют так же, как на ион Br^- .

Б) Реакция с окислителями

Анион иода гораздо легче окисляется, чем анионы хлора и брома. Даже такие слабые окислители, как Fe^{3+} или Cu^{2+} , выделяют свободный иод из иодидов. Особенно часто в аналитической практике используют действие на иодиды хлорной воды и нитритов.

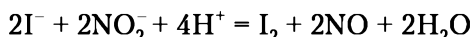
1. Хлорная вода легко вытесняет свободный иод из иодидов:



Если при этом к раствору прилить бензол и встряхнуть смесь, то органический растворитель окрашивается иодом в фиолетовый цвет. Малые количества выделившегося иода обнаруживают реакцией с крахмальным клейстером.

Описание опыта. Реакцию проводят в растворе, подкисленном 2 н серной кислотой, так как в щелочной среде окраска иода обесцвечивается. Хлорную воду прибавляют к исследуемому раствору осторожно, по каплям, так как ее избыток окисляет выделившийся иод до бесцветных продуктов. При одновременном присутствии в растворе анионов иода и брома хлорная вода сначала окисляет I^- . Дальнейшее прибавление реагента приводит к обесцвечиванию фиолетовой окраски бензольного слоя вследствие окисления иода. После этого начинается выделение брома, окрашивающего бензольный слой в красно-бурый цвет. Реакция служит для обнаружения анионов иода и брома при их совместном присутствии.

2. Нитрит калия или натрия также окисляет I^- в кислой среде до свободного иода:



Выделившийся иод обнаруживают по посинению крахмала или по окрашиванию бензола в фиолетовый цвет.

Анионы брома в противоположность анионам иода нитритами не окисляются.

Описание опыта. К 1–2 каплям раствора иодида калия прибавляют столько же раствора нитрита калия, подкисляют полученный раствор 2 н раствором серной кислоты и добавляют 1–2 капли крахмального клейстера.

Таким образом, анион хлора не мешает обнаружению анионов брома и иода реакцией с хлорной водой в присутствии бензола.

Нитриты в кислой среде выделяют из смеси анионов только свободный иод.

В отличие от анионов хлора и иода Br^- дает сине-фиолетовое окрашивание с раствором фуксинсернистой кислоты.

Сульфид-ион (S^{2-})

В воде растворимы только сульфиды аммония, щелочных и щелочноземельных металлов, растворы которых бесцветны. Анион S^{2-} является силь-

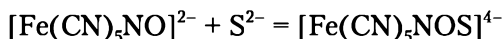
ным восстановителем, поэтому присутствие его в растворе в больших концентрациях мешает определению других анионов 2-й группы.

А) Реакция с групповым реагентом

Нитрат серебра дает с анионом S^{2-} черный осадок сульфида серебра, нерастворимый в гидроксиде аммония, но растворяющийся при нагревании в разбавленной азотной кислоте.

Б) Реакция с нитропруссидом натрия

Нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ дает с S^{2-} характерную красно-фиолетовую окраску вследствие образования комплексного соединения:



В) Реакция с солями кадмия

Соли кадмия дают с S^{2-} характерный ярко-желтый осадок CdS . Если его после отделения от раствора обработать 1–2 каплями раствора $CuSO_4$, то осадок почернеет вследствие образования CuS .

Образование сульфида кадмия используют для отделения аниона S^{2-} от других анионов. Для этого исследуемый раствор обрабатывают твердым карбонатом кадмия. Затем раствор центрифугируют и осадок отбрасывают.

3.11.3. Реакции обнаружения анионов третьей аналитической группы

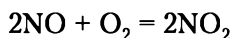
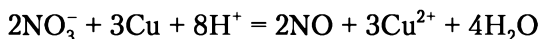
К 3-й группе анионов относят анионы NO_3^- , NO_2^- и ряд других. Соли этих анионов, в том числе бария и серебра, хорошо растворимы в воде. Группового реагента на анионы 3-й группы нет.

Нитрат-ион (NO_3^-)

Большинство нитратов растворимо в воде. Ион NO_3^- бесцветен. Определяют его с помощью реакций окисления-восстановления.

А) Реакция с металлической медью

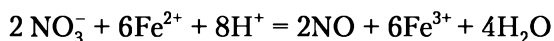
В присутствии серной кислоты нитраты восстанавливаются металлической медью до оксида азота(II), который сразу же окисляется кислородом воздуха до бурого оксида азота(IV):



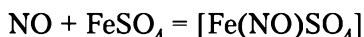
Описание опыта. К 2–3 каплям раствора нитрата добавляют 1–2 капли концентрированной серной кислоты, кусочек меди и нагревают на водяной бане. Бурая окраска NO_2 хорошо заметна на белом фоне.

Б) Реакция с сульфатом железа(II)

В кислой среде нитраты также восстанавливаются $FeSO_4$ до NO :



Образующийся в результате реакции оксид азота(II) даст с сульфатом железа комплексное соединение бурого цвета:



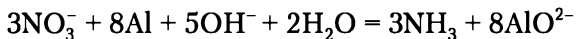
Описание опыта. К 2–3 каплям раствора нитрата натрия на часовом стекле помещают кристалл сульфата железа(II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и добавляют



каплю концентрированной серной кислоты. Вокруг кристалла появится бурое кольцо. Анион NO_2^- также дает эту реакцию.

В) Реакция с металлическим алюминием

Металлический алюминий в присутствии щелочи восстанавливает нитраты до аммиака:



Описание опыта. К 2—3 каплям раствора нитрата натрия добавляют 1—2 капли 6 н раствора гидроксида натрия, кусочек алюминия и нагревают. Подносят к отверстию пробирки влажную красную лакмусовую бумагу. Под действием выделяющегося аммиака она изменит свой цвет. Анион NO_2^- также даст аналогичную реакцию. Катион NH_4^+ должен быть предварительно удален из раствора кипячением его со щелочью.

Г) Реакция с дифениламином

Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ окисляется ионом NO_3^- до продукта, имеющего темно-синюю окраску.

Описание опыта. К 3—4 каплям раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте, нанесенным на чистое часовое стекло, прибавляют стеклянной палочкой очень немного раствора нитрата натрия. Аналогично окрашивают дифениламин и анионы NO_2^- .

Нитрит-ион (NO_2^-)

Нитриты хорошо растворимы в воде. Анион NO_2^- в растворе бесцветен.

А) Реакция с сульфаниловой кислотой и α -нафтиламином

Описание опыта. К капле нейтрального или слабокислого раствора нитрита на часовом стекле прибавляют 1—2 капли смеси сульфаниловой кислоты $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ и α -нафтиламина $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, называемой реактивом Грисса — Илосвая. Появится красное окрашивание. Реакция характерна только для нитритов.

Б) Реакция с кислотами

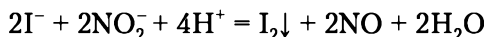
Разбавленные кислоты разлагают нитриты с выделением бурого оксида азота(IV):



Описание опыта. К 6—8 каплям раствора нитрита натрия добавляют 5—6 капель серной кислоты. Наблюдают на белом фоне выделение бурого оксида азота.

В) Реакция с иодидом калия

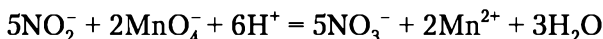
В слабокислой среде нитриты окисляют анион иода до свободного иода:



Описание опыта. К 2—3 каплям раствора нитрита прибавляют столько же 2 н раствора серной кислоты, 2—3 капли раствора иодида калия и 1—2 капли бензола или раствора крахмала. Бензол окрашивается иодом в фиолетовый цвет, а крахмал — в синий.

Г) Реакция с перманганатом калия

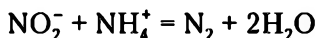
В кислой среде перманганат калия окисляет нитриты до нитратов:



Описание опыта. К 2–3 каплям раствора перманганата калия прибавляют столько же 2 н раствора серной кислоты и 5–6 капель раствора нитрита. В результате реакции малиновая окраска раствора обесцвечивается. Также действуют на перманганат калия другие восстановители: S^{2-} , Br^- , I^- .

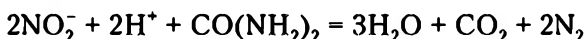
Таким образом, реакции с сульфатом железа(II) и дифениламином являются общими для нитратов и нитритов. В присутствии нитрита нитрат можно обнаружить действием металлической меди и серной кислоты по выделению оксида азота NO_2 .

В большинстве случаев для надежного определения нитратов нитриты необходимо предварительно удалить из исследуемого раствора. Достигается это нагреванием раствора с твердым хлоридом или сульфатом аммония:



Полноту удаления нитритов контролируют реакцией с перманганатом калия.

Подобно солям аммония действует мочевины в кислой среде:



Описание опыта. В 4–6 каплях исследуемого раствора растворяют около 0,1 г мочевины, полученный раствор по каплям прибавляют к 2–4 каплям 2 н раствора серной кислоты. Каждую следующую каплю прибавляют только после того, как закончится бурная реакция с предыдущей каплей. Когда весь раствор будет добавлен, жидкости дают некоторое время постоять, после чего отдельную порцию ее испытывают на присутствие нитритов реакцией с иодидом калия.

Следует заметить, что нитриты сравнительно легко окисляются. Если в растворе нитриты присутствуют в значительных количествах, то почти всегда будут присутствовать и ионы NO_3^- . Поэтому специфическая реакция на нитраты едва ли существует. С достаточной достоверностью можно обнаружить только большие количества нитратов в присутствии малых количеств нитритов.

Контрольные вопросы и задания

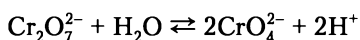
1. Почему катионы 3-й группы не осаждаются сероводородом из растворов, содержащих 0,3М соляной кислоты?
2. Какие катионы 3-й группы образуют гидроксиды, нерастворимые в избытке аммиака? Чем объяснить их нерастворимость?
3. Какие катионы 3-й группы образуют гидроксиды, растворимые в присутствии катионов аммония? Чем объясняется их растворимость?
4. Объясните, почему при действии сульфида аммония на исследуемый раствор катионы алюминия и хрома осаждаются в виде гидроксидов.
5. Какой обработке подвергается центрифугат, содержащий катионы 1-й и 2-й аналитических групп?
6. Какое заключение о наличии различных катионов 3-й аналитической группы можно сделать исходя из окраски осадков, образующихся при действии группового реагента на исследуемый раствор?
7. Почему ионы аммония мешают обнаружению катиона калия? Перечислите методы разложения и удаления солей аммония.
8. Объясните, почему сульфиды никеля и кобальта, нерастворимые в соляной кислоте, растворяются при добавлении к ней пероксида водорода.



9. Объясните, почему ионы магния не осаждаются в виде гидроксида магния в присутствии солей аммония.
10. Почему реакцию окисления Mn^{2+} действием диоксида свинца рекомендуется проводить в отсутствие анионов хлора?
11. Может ли металлический свинец вытеснить медь из растворов ее солей?
12. Можно ли действием металлической меди вытеснить железо из раствора $FeSO_4$?
13. Что произойдет при действии на подкисленный раствор, содержащий Cu^{2+} и Cd^{2+} , металлического железа?
14. Перечислите анионы, относящиеся к 1-й аналитической группе, и их групповой реагент.
15. Для какой аналитической группы анионов является групповым реагентом нитрат серебра в присутствии HNO_3 ?
16. Перечислите анионы, относящиеся к третьей аналитической группе.

Задачи для самостоятельного решения

- Предложите схему анализа смеси, содержащей Ni^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} .
- Предложите схему анализа смеси, содержащей NH_4^+ , Fe^{2+} , K^+ , Co^{2+} .
- Укажите, в чем растворяются сульфиды 4-й и 5-й групп. Приведите примеры реакций.
- При отделении 3-й группы катионов от 2- и 1-й групп действием группового реагента ионы Ba^{2+} и Sr^{2+} могут осесть с сульфидами катионов 3-й группы. Укажите, в виде каких соединений осаждаются Ba^{2+} и Sr^{2+} , и объясните почему.
- Объясните, с какой целью при отделении бария от стронция и кальция действием бихромата калия прибавляют ацетат натрия. Можно ли его заменить гидроксидом натрия? Укажите, каким образом можно сместить равновесие реакции



- Объясните, почему осадки $Mn(OH)_2$ и MnS буреют на воздухе. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Тесты

- Укажите, каким из приведенных групповых реагентов можно осадить катионы 1-й аналитической группы:
 - Na_2CO_3 ;
 - $(NH_4)_2S$;
 - HCl ;
 - нет группового реагента.
- Укажите, как подавить гидролиз группового реагента $(NH_4)_2CO_3$ на 2-ю аналитическую группу катионов:
 - $+ NaOH$;
 - $+ NH_4OH + NH_4Cl$;
 - $+ HCl$;
 - $+ NH_4Cl$.
- Укажите, с чего начинается анализ смеси катионов 1-й и 2-й аналитических групп:
 - применение группового реагента $(NH_4)_2S$;
 - осаждением катионов 1-й группы в осадок;
 - предварительным испытанием на ион NH_4^+ и наличием катионов 2-й группы;
 - применением специфических реакций на катионы 2-й группы.



4. Укажите, при действии группового реагента $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ на раствор, содержащий катионы 3-й аналитической группы (Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}), в виде каких соединений они будут осаждаться:

а) ZnS , $\text{Co}(\text{OH})_2$, Al_2S_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$;

б) ZnS , CoS , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$;

в) ZnS , CoS , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Cr_2S_3 ;

г) $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CoS , Al_2S_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

5. Укажите, какие из перечисленных ионов: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} — относятся к 1-й аналитической группе анионов:

а) Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} ;

б) Br^- , CO_3^{2-} , NO_3^- ;

в) CO_3^{2-} , NO_3^- , S^{2-} ;

г) SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} .



Раздел II

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ





Основной задачей количественного анализа является определение концентрации или количества отдельных химических компонентов, входящих в состав анализируемого объекта.

Количественные методы в аналитической химии подразделяют на химические, физико-химические и физические.

К химическим методам анализа относятся гравиметрический, наиболее старый «классический», титриметрический и газовый.

В последнее время с развитием точного приборостроения и внедрения компьютеров в аналитические приборы значительно возросли возможности перечисленных методов анализа и расширилась область применения физико-химических и физических методов анализа. Однако химические методы анализа не потеряли своего значения. Они применяются при анализах объектов в том случае, когда при высоком содержании определяемого компонента требуется высокая точность (точность химических методов анализа — 0,1–0,5%). Химическим методам не требуются эталоны и стандарты, они просты в исполнении и несопоставимы по цене с физико-химическими и физическими методами.

Предлагаемый раздел позволяет ознакомиться с теоретическими основами химических методов анализа, научиться решать расчетные задачи, освоить на практике конкретные методики анализа. После освоения материала этого раздела студент должен:

знать

- теоретические основы и метрологические характеристики химических методов количественного анализа;

уметь

- выбирать оптимальные условия проведения анализа;
- обрабатывать результаты анализа;

владеть

- экспериментальными навыками выполнения анализа;
- методами расчета и статистической обработки результатов анализа.



Глава 4

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

4.1. Общие положения

Гравиметрический анализ состоит в том, что «навеску» анализируемого материала переводят в раствор, осаждают нужный компонент в виде малорастворимого соединения определенного состава, отделяют осадок, освобождают его от примесей (прокаливают) и взвешивают. Зная массу осадка, вычисляют процентное содержание данного компонента в веществе. Например, при определении хлора в хлоридах анион Cl^- осаждают из раствора катионом Ag^+ и по массе полученного осадка хлорида серебра делают необходимые вычисления.

Весовое определение связано с длительным отстаиванием осадков, прокаливанием или высушиванием их и почти обязательным отделением мешающих компонентов.

Все эти обстоятельства ограничивают применение весовых методов для сложных многокомпонентных объектов. Однако, когда требуется особо точно определить состав с высокой точностью (до 0,1 отн.%), эти методы оказываются незаменимыми.

Правильность и точность анализа зависит от рационального выбора осаждаемой формы, осадителя, весовой формы и условий осаждения (концентрации растворов, кислотности, температуры, ионного состава системы и т.д.). Все указанные факторы оказывают существенное влияние на полноту осаждения и чистоту выделяющегося осадка.

В большинстве случаев осаждение целесообразно проводить при минимальном пересыщении системы. Для некоторых аморфных осадков осаждение рекомендуется вести при высоком пересыщении (быстрое сливание нагретых концентрированных растворов) с немедленным последующим разбавлением системы с осадком водой для уменьшения адсорбции примесей.

Кристаллические осадки, как правило, настаиваются в маточном растворе для «созревания» осадка в течение суток, аморфные — нет.

Дальнейшая обработка осадков сводится к промыванию их подходящей промывной жидкостью и переводу в нужную весовую форму.

Условия образования аморфных осадков. Необходимо препятствовать образованию коллоидных растворов. Для этого осаждение проводят:

- из горячего раствора;
- в присутствии электролита-коагулятора;
- из концентрированных растворов — концентрированным осадителем;
- быстро;
- прибавляя большой объем горячей воды (~ 100 мл) для предотвращения адсорбции примесей на поверхности осадка после осаждения;



- проводя фильтрацию сразу, при этом используя наименее плотные фильтры, например фильтры марки «красная лента» (о марках фильтров см. далее).

Условия образования кристаллических осадков. Необходимо препятствовать образованию очень мелких кристаллов (избегать появления центров пересыщения в растворе). Осаждение надо вести:

- из разбавленных растворов — разбавленным осадителем;
- из горячих растворов;
- медленно, по каплям, при перемешивании (во избежание местного пересыщения);
- прибавляя при осаждении вещества, повышающие растворимость осадка (при осаждении BaSO_4 прибавлять HCl , которая повышает его растворимость, вследствие образования HSO_4^-). К концу осаждения снова понижают растворимость осадка прибавлением умеренного избытка осадителя;
- проводя фильтрацию осадка минимум через сутки, после «созревания осадка», используя фильтры марки «синяя лента».

Возможно малое пересыщение раствора и получение крупнокристаллического осадка достигается при соблюдении условий, перечисленных в табл. 4.1.

Важнейшие операции весового анализа — осаждение, фильтрация, взвешивание.

В процессе *осаждения* особое внимание следует уделить условиям осаждения, выбору осаждаемой и весовой форм, а также выбору осадителя и его количества.

Таблица 4.1

Условия осаждения кристаллических и аморфных осадков

Условия осаждения	Достижимый эффект
<i>Осаждение кристаллических осадков</i>	
Осаждение ведут из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя	Выпадение осадка замедляется, что способствует образованию крупных кристаллов, уменьшается соосаждение примесей
Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой	Капли раствора осадителя разбавляются большим объемом анализируемого раствора, вследствие чего предотвращаются местные пересыщения; осадок увлекает меньше примесей осадителя
Осаждение ведут из подогретого исследуемого раствора горячим раствором осадителя	Из-за повышения температуры выпадение осадка замедляется, что также способствует образованию крупных кристаллов
<i>Осаждение аморфных веществ</i>	
Осаждение ведут в присутствии подходящего электролита-коагулятора	Предотвращается пептизация
Осаждение ведут из нагретого раствора нагретым раствором осадителя	Предотвращается пептизация
Осаждение ведут из достаточно концентрированного раствора концентрированным раствором осадителя	Из-за небольшого объема раствора получается не слишком объемистый осадок; уменьшается адсорбция осадком примесей из раствора



Осаждаемая форма — соединение, которое осаждается из раствора при взаимодействии с соответствующим реагентом; *весовая форма* — соединение, которое взвешивают для получения результата анализа.

Требования к осадкам: полученные осадки прокаливают. При этом они часто меняют форму. Например:

определяют	осаждают	взвешивают
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3
Ca	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CaO
Ba	BaSO_4	BaSO_4
Ni	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$

Требования к осаждаемой форме следующие:

1) форма должна обладать малой растворимостью, т.е. иметь малое значение ПР ($< 10^{-8}$);

2) структура осадка должна быть крупнокристаллической, чтобы возможно было быстро фильтровать (избежать забивания пор фильтра мелкими частичками осадка).

Как уже было ранее отмечено, образование осадков происходит лишь в том случае, если произведение концентраций (активностей) ионов превышает величину произведения растворимости осаждаемого соединения при данной температуре.

Требования к весовой форме следующие:

1) точное соответствие ее состава химической формуле ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$);

2) химическая устойчивость (не поглощает углекислый газ, воду, не разлагается, не окисляется, не восстанавливается);

3) желательно, чтобы содержание определяемого элемента в весовой форме было минимальным, а молекулярная масса осадка — максимальной. Так, потеря 1 мг осадка Cr_2O_3 ($M = 152$) или BaCrO_4 ($M = 253,4$) дает потери в пересчете на хром (в мг) 0,7 и 0,2.

Требования к осадителю следующие:

1) выгодно, чтобы осадитель был летучим. Целесообразно осаждать железо — NH_4OH (а не NaOH), барий — H_2SO_4 (а не Na_2SO_4). При прокаливании осадка избыток осадителя улетучится. Однако следует учитывать явления комплексообразования и аморфности. Так, медь нельзя осажждать NH_4OH из-за склонности меди к комплексообразованию, а алюминий нельзя осаждать NaOH из-за его амфотерности;

2) осадитель должен быть специфическим, т.е. осаждать только определяемый элемент. Если нет специфического осадителя, применяют маскировку мешающих ионов.

При выборе навески анализируемого материала исходят из практической целесообразности и удобства работы с осадками. Например, масса кристаллического осадка не должна превышать 0,5 г, а аморфного — 0,1–0,2 г. Это обеспечит удобство работы со стандартными воронками при фильтровании и промывании осадков.

Существует более тонкая градация выбора величины навески анализируемой пробы в зависимости от структуры осадка. Так, в зависимости от



структуры осадка масса осаждаемой формы может колебаться в следующих интервалах (в г):

- аморфный ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и т.п.) — 0,07–0,1;
- кристаллический, легкий (CaCO_3 и т.п.) — 0,1–0,15;
- кристаллический, тяжелый (BaSO_4 и т.п.) — 0,2–0,4;
- кристаллический, очень тяжелый (PbSO_4 и т.п.) — до 0,5.

Эти примерные критерии служат основанием для оценки массы весовой формы и массы пробы, нужной для анализа.

Результаты гравиметрических определений чаще всего выражают в абсолютных величинах или в процентах к навеске вещества. Например, если в силикате определяют содержание SiO_2 , то для вычисления пользуются формулой

$$\omega\%(\text{SiO}_2) = \frac{\text{Масса осадка SiO}_2}{\text{Масса навески}} \cdot 100,$$

так как весовой формой является определяемое вещество.

Однако чаще массу определяемого компонента непосредственно не взвешивают. Например, при определении сульфат-ионов взвешивают осадок сульфата бария. Поэтому для пересчета массы осадка в массу определяемого компонента вводят фактор пересчета F , который равен

$$F = \frac{a}{b} \cdot \frac{\text{Молярная масса определяемого вещества}}{\text{Молярная масса весовой формы}},$$

где a и b — целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число молей в числителе и знаменателе было химически эквивалентно.

Например, если весовой формой является $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, то для пересчета в MgO следует использовать $F = 2M(\text{MgO})/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$.

Величину навески пробы для выполнения одного определения можно рассчитать по формуле

$$n = \frac{mF}{P} \cdot 100,$$

где g — искомая навеска, г; m — масса весовой формы, г; F — фактор пересчета; P — содержание определяемого компонента, %.

Пример 4.1. Определим, какую навеску стали, содержащей около 0,5% никеля, следует взять для определения никеля в виде диметилглиоксимата.

Решение. Диметилглиоксимат никеля $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ — мелкокристаллический осадок, внешне напоминающий аморфный, поэтому можно принять массу осаждаемой формы равной 0,1 г. Весовая и осаждаемая формы в данном случае совпадают, следовательно, $m = 0,1$ г, фактор пересчета равен 0,2032. Отсюда величина навески

$$g = \frac{0,1 \cdot 0,2032}{0,5} \cdot 100 = 0,4 \text{ (г)}.$$

4.2. Факторы, влияющие на растворимость осадков

На растворимость осадков в гравиметрическом анализе влияют присутствие сильной кислоты, одноименного иона, солевой эффект.

1. *Присутствие сильной кислоты* увеличивает растворимость осадка. Для простейшего случая растворимость осадка (Р) рассчитывается по формуле

$$P = \sqrt{\frac{[H^+] \cdot \text{ПР}}{K_{\text{HAn}}}},$$

где $[H^+]$ — концентрация ионов водорода, создаваемая сильной кислотой; ПР — произведение растворимости осадка MeAn (осадок образован однозарядным катионом и кислотным остатком слабой одноосновной кислоты); K_{HAn} — константа диссоциации слабой кислоты HAn .

Пример 4.2. Вычислим концентрацию $[\text{Ag}^+]$ над осадком AgCNS в присутствии $0,03\text{M}$ HNO_3 ($\text{ПР}_{\text{AgCNS}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$; $K_{\text{HCNS}} = 1,4 \cdot 10^{-1}$).

Решение. Подставляем значения в приведенную формулу:

$$P = \sqrt{\frac{[H^+] \cdot \text{ПР}}{K_{\text{HAn}}}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 1,1 \cdot 10^{-12}}{1,4 \cdot 10^{-1}}} = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

2. *Присутствие одноименного иона* существенно понижает растворимость осадка.

Пример 4.3. Вычислим концентрацию $[\text{Ag}^+]$ над осадком AgCl в присутствии $0,1\text{M}$ раствора NaCl ($\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

Решение. Без учета ионной силы имеем

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]; \quad [\text{Ag}^+] = x; \quad [\text{Cl}^-] = 0,1;$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ПР}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

С учетом ионной силы: $0,1 \text{ н}$ раствор NaCl создает ионную силу

$$\mu = \frac{1}{2}([\text{Na}^+] \cdot 1^2 + [\text{Cl}^-] \cdot 1^2) = 0,1.$$

По справочным данным $f_{\text{Na}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,78$; $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot f_{\text{Na}^+} + [\text{Cl}^-] \cdot f_{\text{Cl}^-}$. Тогда

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{f_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Cl}^-] f_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{10^{-1} \cdot 0,78^2} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}.$$

Одноименный ион уменьшает растворимость осадка в $3 \cdot 10^{-9} / (1,8 \cdot 10^{-9}) = 1,7$ раза.

3. *Явление солевого эффекта.* Повышение растворимости осадка в присутствии постороннего электролита, создающего ионную силу раствора — проявление солевого эффекта.

Пример 4.4. Вычислим растворимость PbSO_4 в растворе KCl (3 г/л) ($\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$) и сравним его с растворимостью в воде.

Решение. Ионную силу будет создавать раствор KCl :

$$[\text{KCl}] = \frac{3}{74,5} = 0,4 \text{ моль/л}; \quad \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 = \frac{1}{2}(0,04 + 0,04) = 0,04.$$



Величина f зависит от ионной силы раствора и равна $f_{\text{Pb}^{2+}} = f_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,76$.
Произведение растворимости, выраженное через активность, равно

$$\text{ПР}_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot f_{\text{Pb}^{2+}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Обозначим $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$. Тогда

$$x = \sqrt{\frac{\text{ПР}}{f^2}} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,76^2}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Растворимость в воде: $x = \sqrt{\text{ПР}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Солевой эффект увеличивает растворимость в $2/1,3 \approx 1,54$ раза.

4.3. Техника работы

Отбор средней пробы. Способы отбора средних проб зависят от особенностей анализируемого материала и от цели определения.

Часто бывает необходимо определить средний химический состав большой партии неоднородного материала (почвы, удобрения, ядохимиката, руды и т.п.). При этом подготовка вещества к анализу сводится к правильному отбору так называемой средней пробы. Наиболее сложен отбор средних проб твердого природного сырья, неоднородность которого сильно выражена. Правила отбора средних проб различных материалов предусмотрены государственными стандартами или техническими условиями. Выполнение этой операции всегда подчинено единому принципу: средняя проба должна быть составлена из большого числа мелких порций, взятых в разных местах анализируемого материала. Благодаря этому состав отобранной пробы приближается к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала. Самый тщательный анализ неправильно отобранных проб дает ошибочные результаты.

Первичная средняя проба, отобранная тем или иным способом, еще непригодна для анализа. Обычно она слишком велика (от одного до нескольких килограммов) и неоднородна. Подготовка пробы состоит в измельчении, перемешивании и сокращении до небольшой массы (около 300 г). Для сокращения пробы пользуются так называемым квартованием. Измельченный материал перемешивают и рассыпают слоем в виде квадрата, делят на четыре сектора, содержимое двух противоположных секторов отбрасывают, а двух остальных — соединяют вместе. Операцию квартования повторяют многократно. Из полученного таким образом однородного материала берут навески для анализа.

Взятие точной навески. Одним из основных приборов в количественном анализе являются аналитические весы.

Правила обращения с аналитическими весами следующие.

1. Нагрузка на чашки весов не должна превышать предельной, указанной для данной системы весов.
2. Взвешиваемый предмет и разновески можно помещать на чашки весов и снимать с чашек только при закрытом арретире.
3. Температура взвешиваемого предмета и температура окружающего веса воздуха должны быть одинаковыми (нельзя взвешивать теплые предметы).
4. Взвешиваемые вещества должны находиться в чистой, сухой таре (бюксы, тигли, часовые стекла и т.п.). Вещества нельзя непосредственно поме-

щать на чашки весов. Летучие и гигроскопические вещества нужно взвешивать в хорошо закрытых сосудах.

5. Дверцы весов во время взвешивания должны быть закрыты.

6. Все взвешивания для данного анализа должны производиться на одних и тех же весах.

Весы нужно содержать в чистоте, случайно рассыпанное вещество нужно удалить специальной кисточкой. При неисправности весов следует обращаться к преподавателю.

Анализ начинается со взятия точной навески анализируемого вещества. Перед этим необходимо выбрать ее примерную величину, которая зависит от ряда факторов, рассмотренных ранее.

Навески твердых веществ берут обычно в бюксах, стеклянных стаканчиках, на часовых стеклах.

Существуют два основных метода взятия точной навески.



Рис. 4.1. Бюкс

1. Взвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г) чистый сухой бюкс (стаканчик, часовое стекло). Затем помещают его на технические весы, насыпают в него и отвешивают (с точностью до 0,01 г) анализируемое вещество. После чего бюкс с веществом (рис. 4.1) взвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г). Разность двух взвешиваний на аналитических весах дает массу взятой навески. Взвешенное вещество осторожно, не распыляя, пересыпают в химический стакан (или через

сухую воронку в колбу), после чего смывают в стакан водой из промывалки оставшиеся в бюксе и воронке частицы вещества.

2. На технических весах вначале взвешивают пустой бюкс, а затем с анализируемым веществом. Помещают бюкс с веществом на аналитические весы и взвешивают (с точностью до 0,0001 г). Осторожно пересыпают, не распыляя, вещество в стакан (или через сухую воронку в колбу). Бюкс с оставшимися частицами вещества вновь взвешивают на аналитических весах. По разности двух взвешиваний на аналитических весах находят массу навески. Этот способ называется «взятием навески по разности», он наиболее часто применяется в гравиметрии.

Переведение навески в раствор. Важным этапом анализа является выбор растворителя для анализируемого вещества: некоторые вещества растворяются в воде, но чаще для растворения используют кислоты (уксусную, соляную, серную, азотную, царскую водку); реже применяют растворы щелочей.

Выбор кислоты для растворения навески определяется, кроме того, характером происходящей при этом реакции. Например, известняк CaCO_3 следует растворять в соляной кислоте, а не в серной, так как при действии последней образуется малорастворимый сульфат кальция CaSO_4 . Если в пробе содержатся мышьяк, ртуть(II), при использовании HCl эти элементы могут быть частично потеряны из-за летучести их хлоридов.

Навеску осторожно растворяют в химических стаканах вместимостью 200—500 мл в кислоте, накрыв стакан часовым стеклом, чтобы избежать потери анализируемого вещества. Потеря возможна потому, что выделяющиеся газы (CO_2 , H_2 , H_2S) увлекают с собой капельки раствора. При необходимости содержимое стакана нагревают, не допуская кипения.



Ряд веществ невозможно растворить в жидких реагентах. В этих случаях прибегают к сплавлению с карбонатами натрия или калия, гидросульфатами или пиросульфатами натрия или калия, NaOH , Na_2O_2 и др.

Приготовленный тем или иным способом раствор нередко приходится еще подготовить к анализу: упарить, нейтрализовать избыток кислоты, связать или удалить ионы, мешающие определению.

Осаждение. В гравиметрии применяют различные осадители. Это могут быть неорганические реагенты, например соляная или серная кислота (для осаждения ионов серебра или бария), хлорид бария (для осаждения сульфат-ионов), водный раствор аммиака (для осаждения гидроксидов металлов) и т.д. Большое значение имеют органические осадители, обладающие рядом преимуществ перед неорганическими. Наиболее часто применяют 8-оксихинолин, диметилглиоксим, α -нитрозо- β -нафтол, тетрафенилборат натрия и др.

Рассчитывают нужный объем раствора-осадителя исходя из концентрации осадителя, взятой навески образца и примерного содержания в нем определяемого компонента.

Установлено, что для практически полного осаждения иона достаточно полуторного избытка осадителя (практически полным считается осаждение, когда в растворе остается меньше 0,0002 г неосажденного иона).

При осаждении в стакан помещают стеклянную палочку с резиновым наконечником так, чтобы наконечник был внутри (стеклянные палочки являются важным инструментом в гравиметрии, служащим для перемешивания растворов, фильтрования жидкостей, перенесения растворов из одного сосуда в другой). После добавления рассчитанного количества осадителя следует убедиться в полноте осаждения. Для этого дают осадку осесть на дно стакана и к просветленному раствору добавляют несколько капель осадителя, наблюдая, не появится ли муть в местах падения капель. Если муть не появляется, то можно считать, что полнота осаждения достигнута.

Фильтрование и промывание осадков. Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. Тщательность этой операции сказывается на точности определений.

В гравиметрическом анализе применяют так называемые беззольные фильтры. В процессе изготовления их обрабатывают кислотами (HCl , HF) и таким образом удаляют большую часть минеральных веществ. Масса золы, образующейся при сжигании одного беззольного фильтра, бывает настолько мала, что ею пренебрегают. Обычно массу золы от фильтра того или иного размера указывают на обложке пачки. Если она превышает 0,0002 г, т.е. находится в пределах чувствительности аналитических весов, то ее вычитают из массы прокаленного осадка.

Существуют беззольные фильтры нескольких сортов, различающиеся по диаметру (6, 7, 9 и 11 см) и по плотности. В зависимости от плотности бумаги пачка каждого сорта снабжена лентой определенного цвета.

Черная (или красная) лента — наименее плотные, т.е. быстрофильтрующие и крупнопористые фильтры; их используют для отделения аморфных осадков гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др.

Белая лента — фильтры средней плотности, применяемые для отделения большинства кристаллических осадков.



Синяя лента — фильтры мелкопористые, наиболее плотные и медленно фильтрующие; их применяют для отделения мелкокристаллических осадков сульфата бария BaSO_4 и оксалата кальция CaC_2O_4 .

Перед началом фильтрования выбирают фильтр необходимой плотности и наиболее подходящего размера. При этом руководствуются не объемом фильтруемой жидкости, а количеством отделяемого осадка. Осадок должен заполнить не более половины объема фильтра, иначе возникнут затруднения с его промыванием.

Для фильтрования подбирают стеклянную воронку с углом 60° и такого размера, чтобы фильтр не доходил до ее верхнего края на 5–10 мм. Круглый фильтр сначала перегибают по диаметру пополам и еще складывают вдвое. Затем фильтр раскрывают, вкладывают в воронку, расправляют и смачивают дистиллированной водой (рис. 4.2). Между стеклом и бумагой не должно оставаться пузырьков воздуха. Неправильно вложенный в воронку фильтр сильно замедляет фильтрование.

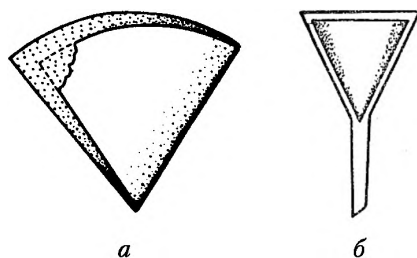


Рис. 4.2. Правильно сложенный фильтр (а), правильно вложенный в воронку фильтр (б)

Воронку с фильтром помещают в кольцо со штативом и подставляют под нее стакан для фильтрата. Во избежание разбрызгивания жидкости скошенный конец воронки должен касаться внутренней стенки стакана. Далее приступают к так называемой декантации, т.е. осторожно сливают отстоявшуюся жидкость с осадка, стараясь не взмутить осадок, чтобы поры фильтра возможно дольше не забились твердыми частицами и фильтрование происходило быстрее. Жидкость сливают на фильтр только по стеклянной палочке, которую держат отвесно; нижний конец ее должен находиться примерно на середине боковой поверхности фильтра, но не касаться его.

По мере наполнения фильтра палочку вместе со стаканом поднимают. Нельзя наполнять фильтр жидкостью до самых краев; уровень ее должен быть ниже края бумаги на 3–5 мм. Убирая стакан, ведут носиком его вверх по палочке так, чтобы последняя капля не стекала на наружную поверхность. Наполнив воронку с фильтром, палочку возвращают в стакан, стараясь не взмутить осадок (палочка должна быть или в руке, или в стакане, ни в коем случае нельзя класть ее на стол!), и ставят стакан на стол.

После того как вся прозрачная жидкость будет слита с осадка, следует осмотреть фильтрат: не проскочили ли частицы осадка, и если жидкость абсолютно прозрачна и не нужна для дальнейшей работы, ее следует вылить и поставить под воронку пустой стакан. При прохождении частиц осадка сквозь фильтр следует повторно пропустить фильтрат через тот же фильтр. Затем приступают к промыванию осадка декантацией и перенесению его на



фильтр. Предварительно выбирают промывную жидкость. Ею может быть вода, но чаще это разбавленные растворы электролитов, которые при высушивании или прокаливании осадка улетучиваются.

Промывание декантацией заключается в том, что, добавив промывную жидкость к осадку, перемешивают его палочкой, дают ему отстояться несколько минут, и отстоявшуюся жидкость сливают по палочке на фильтр, оставляя основную массу осадка в стакане. Эту операцию повторяют 2–3 раза. После этого с помощью небольших порций промывной жидкости и палочки взмучивают осадок и, не давая ему отстояться, переносят его на фильтр.

Однако часть осадка всегда остается на стенках стакана и палочке. Для перенесения этой части осадка на фильтр поступают следующим образом. Осторожно ополаскивают над стаканом с оставшимся осадком палочку, берут маленький кусочек беззольного фильтра и протирают им палочку, снимая частицы осадка, этот кусочек фильтра присоединяют к осадку на фильтре. Затем с помощью резинового наконечника палочки и небольших порций промывной жидкости протирают дно и стенки стакана, освобождая приставший осадок и перенося его на фильтр. Можно закончить операцию перенесения осадка на фильтр, протерев стенки стакана кусочком беззольного фильтра с помощью палочки. Этот кусочек фильтра тоже нужно поместить в фильтр с осадком.

Наконец, когда ни в стакане, ни на палочке больше не останется частиц осадка, приступают к промыванию осадка на фильтре. Промывают его 3–4 раза маленькими порциями жидкости, которой всякий раз дают полностью стекать. Это обеспечит более быстрое удаление примесей, чем в случае больших порций жидкости (рис. 4.3). Затем с помощью подходящего реагента проверяют полноту удаления примесей. Например, если осадок отмывают от хлорид-ионов, наносят на часовое стекло 1–2 капли последней порции фильтрата, подкисляют одной каплей HNO_3 и действуют нитратом серебра. Если муть хлорида серебра при этом не появляется, то промывание прекращают.

Фильтрование и промывание осадка надо закончить в одно занятие; отфильтрованный осадок сильно высыхает при хранении и не поддается промыванию.

После того как фильтр с осадком на воронке подсушен (на электроплитке или в сушильном шкафу), заворачивают фильтр на воронке в закрытый «фунтик» и помещают его в прокаленный до постоянной массы тигель (рис. 4.4).

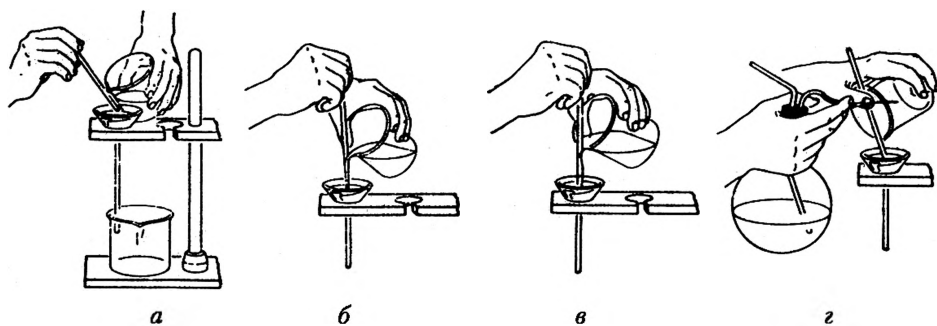


Рис. 4.3. Операция фильтрования: приемы декантации (а – в) и перенесение осадка (г)

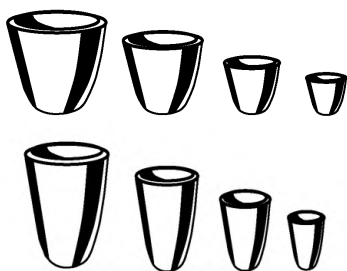


Рис. 4.4. Тигли для прокаливания осадка

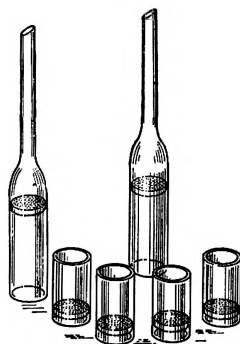


Рис. 4.5. Фильтрующие тигли и воронки

Кроме бумажных фильтров, в гравиметрии применяют также стеклянные фильтрующие тигли и воронки. Они снабжены впаянной внутрь стеклянной пористой пластинкой, которая служит фильтрующим слоем. Существует несколько сортов фильтрующих тиглей (от № 1 до № 4) с различными размерами пор (рис. 4.5).

Фильтруют через них с помощью вакуум-насоса (рис. 4.6).

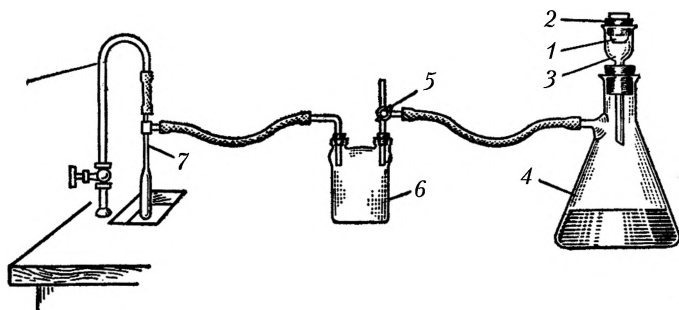


Рис. 4.6. Фильтрация с помощью вакуум-насоса:

1 — фильтрующий тигель; 2 — резиновая прокладка; 3 — специальная воронка; 4 — колба Бюхнера; 5 — кран; 6 — ловушка; 7 — водоструйный вакуумный насос

Стеклянные тигли можно лишь высушивать при температуре не выше 150°C.

Иногда для фильтрования используют фарфоровую воронку Бюхнера (рис. 4.7), на дно которой помещают бумажный фильтр.

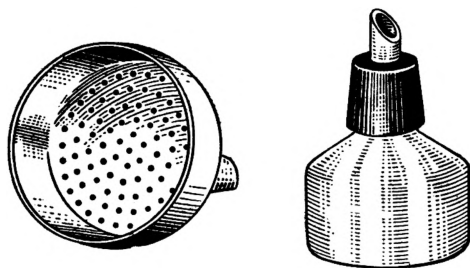


Рис. 4.7. Воронка Бюхнера



Прокаливание осадка. Прокаливают тигли с осадком в электрической муфельной печи. О температуре прокаливания можно ориентировочно судить по цвету каления муфельной печи:

- начало темно-красного каления — $\sim 525^{\circ}\text{C}$;
- темно-красное каление — $\sim 700^{\circ}\text{C}$;
- светло-красное каление — $\sim 900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$;
- светло-оранжевое каление — $\sim 1200^{\circ}\text{C}$;
- белое каление — $\sim 1300^{\circ}\text{C}$;
- ослепительно-белое каление — $\sim 1400\text{--}1500^{\circ}\text{C}$.

Эксикатор — специальный сосуд, служащий для защиты предметов от поглощения влаги из воздуха. В его нижней части находится осушающее вещество. Эксикатор снабжен притертой крышкой. Чтобы открыть или закрыть эксикатор, крышку, шлиф которой смазан вазелином, сдвигают в сторону. Если в эксикатор помещают сильно нагретый тигель, то не следует сразу плотно его закрывать, нужно слегка сдвинуть крышку для выхода горячего воздуха, а потом уже плотно закрыть. Способ переноски эксикатора показан на рис 4.8.



Рис. 4.8. Способ переноса эксикатора

Тигель охлаждают в эксикаторе до температуры весовой комнаты и взвешивают.

Взвесив тигель на аналитических весах, его снова прокаливают 15—20 мин, охлаждают в эксикаторе и повторяют взвешивание. Операцию повторяют до тех пор, пока два взвешивания будут отличаться друг от друга не более чем на $\pm 0,0002$ г.

В процессе работы тигель должен находиться либо в нагревательном приборе, либо в эксикаторе, либо на чашке весов. Хранить его на воздухе недопустимо!

4.4. Вычисления в количественном анализе

Вычисления проводятся с точностью, соответствующей точности выполнения анализа. В ответе должно быть столько значащих цифр, чтобы только последняя из них была недостоверной.

Значащими цифрами называются все цифры данного числа, кроме нулей, стоящих слева, а также справа, если они заменяют собой неизвестные нам цифры или появляются при округлении. Так, в числе 0,0035 значащие цифры 3 и 5.

Если результат взвешивания на технических весах (точность до 0,01 г) составляет 7,2500 г, то последние 00 — незначащие; если такой же результат на аналитических весах (точность до 0,0001 г), то все четыре значащие.

Нули между цифрами — значащие: 0,0305; 10,0305.

Точность результатов вычисления не может быть больше, чем у *наименее точного* из чисел, входящих в вычисления. Так, если имеем массы: 5,2727; 0,075; 3,7; 2,12 г (у 3,7 — только один знак после запятой), то при вычислении суммы всех масс надо оставить одну запасную цифру и потом округлить результат:

$$x = 5,27 + 0,08 + 3,7 + 2,12 = 11,17 \text{ и (после округления) } x = 11,2 \text{ г.}$$

В качестве статистического критерия точности может служить, например, *стандартное отклонение* или *доверительный интервал*. В случае отсутствия таких сведений недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре.

Если за первой из недостоверных цифрой следует цифра 5, округление производят в сторону ближайшего четного числа, например:

$$10,245 \rightarrow 10,24; \quad 10,255 \rightarrow 10,26.$$

Рекомендуется округлять конечные результаты после выполнения всех арифметических действий.

Нули после запятой в десятичной дроби — значащие. Например, в числе 4000,0 имеем 5 значащих цифр. В числе 500 значащих цифр может быть одна — 5, две — 5 и 0, три — 5, 0, 0. В этом случае число представляют в нормальном виде — $m \cdot 10^n$: $5 \cdot 10^2$ (одна значащая цифра — 5); $5,0 \cdot 10^2$ (две значащие цифры — 5,0); $5,00 \cdot 10^2$ (три значащие цифры).

Рассмотрим примеры.

Пример 4.5. При приготовлении раствора соли Мора были слиты: 10,1 мл насыщенного раствора соли Мора с 2,55 мл H_2SO_4 (конц) и 40 мл H_2O . Определим объем полученного раствора.

Решение. $V = 40 + 10,1 + 2,55 = 52,65$ мл, результат округляем до целых чисел: $V = 53$ мл.

Пример 4.6. Представим в нормальном виде объем колбы вместимостью 2000 мл, если точность определения объема 10 мл.

Решение. Погрешность измерения объема содержится в 3-й цифре, поэтому последний ноль — незначим, объем равен $2,00 \cdot 10^3$ мл, или 2,00 л.

Пример 4.7. Определим, какова концентрация $[\text{Cl}^-]$ в растворе, полученном при сливании равных объемов, содержащих $2,00 \cdot 10^{-5} \text{ М NaCl}$, $0,33 \cdot 10^{-4} \text{ М KCl}$ и $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ М HCl}$.

Решение. Преобразуем числа, чтобы уравнивать показатели степеней:

$$2,00 \cdot 10^{-5} = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ (наименьшее число значащих цифр);}$$

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

Тогда сумма равна $0,580 \cdot 10^{-4} \approx 0,6 \cdot 10^{-4}$. Концентрация $[\text{Cl}^-]$ составляет

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,6 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л).}$$

4.5. Точность гравиметрических определений

Содержание той или иной составной части анализируемого вещества определяют не одним измерением, а в результате целого ряда операций и измерений. Между тем выполнение их может быть связано с ошибками.



Так, возможны ошибки при отборе и обработке средней пробы, при взятии аналитической навески, при осаждении, а также при фильтровании, промывании и взвешивании осадка. Естественно, что все они скажутся на результатах анализа. Как бы тщательно ни выполнялось определение, результат его всегда содержит некоторую ошибку, т.е. несколько отличается от действительного содержания определяемого компонента в веществе. Ошибки анализа подразделяют на систематические (постоянные) и случайные.

Систематические ошибки обусловлены постоянными причинами, связанными с применяемым методом анализа. Поэтому их можно предусмотреть и либо избежать, либо внести в вычисление необходимую поправку.

Все ошибки, обусловленные недостатками избранного метода анализа (например, не вполне количественным течением реакции, частичным растворением осадка, разложением его при прокаливании и т.п.), называют *методическими*. Они всегда снижают точность определения, устранить их очень трудно.

Ошибки, зависящие от квалификации работающего и от тщательности выполнения отдельных аналитических операций, считают *оперативными*. Они возникают, например, из-за недостаточного или чрезмерного промывания осадка, прокаливании его при слишком высокой температуре, взвешивания теплого предмета и т.п. При аккуратной работе эти ошибки сводятся до минимума, и их можно не учитывать. Однако при отсутствии навыков они могут быть настолько велики, что результат анализа оказывается совершенно неправильным.

Ошибки, обусловленные субъективными особенностями работающего, называют *индивидуальными*.

Бывают ошибки, связанные с особенностями применяемых приборов и реактивов. Они вызываются недостаточной точностью весов или использованием непроверенных разновесов, наличием примесей в реактивах и т.п.

Случайные ошибки вызываются различного рода случайными причинами, как, например, резким повышением температуры в сушильном шкафу или в муфельной печи, попаданием в раствор или в тигель посторонних веществ. Заранее предвидеть и учесть такие ошибки невозможно. Чтобы исключить влияние случайных ошибок на результат анализа, выполняют несколько параллельных определений (обычно два). Если при этом получаются близкие результаты, то берут из них среднее арифметическое. С увеличением количества повторных определений точность среднего арифметического повышается (до известного предела) и, таким образом, уменьшается величина отклонения от действительного содержания компонента в анализируемом веществе.

Отклонение результатов отдельных определений от среднего арифметического характеризует воспроизводимость того или иного метода. Однако хорошую воспроизводимость определений (т.е. получение близких результатов) еще нельзя считать доказательством точности метода. Хорошая воспроизводимость указывает только на отсутствие случайных ошибок и ничего не говорит об ошибках методических, повторяющихся при всех параллельных определениях.

Ошибки гравиметрических определений выражают различными способами и подразделяют на абсолютные и относительные.



Абсолютная ошибка представляет собой разность между найденным результатом анализа и действительным содержанием определяемого компонента в исследуемом веществе.

Например, если действительное содержание кристаллизационной воды в хлориде бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет 14,75%, а в результате анализа было найдено 14,68%, то абсолютная ошибка определения равна

$$\sigma_{\text{абс}} = 14,68 - 14,75 = -0,07.$$

Относительная ошибка представляет собой отношение абсолютной ошибки к измеряемой величине. Это отношение, кроме того, умножают на 100, чтобы выразить ошибку в процентах.

Так, относительная ошибка определения кристаллизационной воды в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ составляет

$$\sigma_{\text{отн}} = (-0,07/14,75) 100 = -0,48\%.$$

Относительная ошибка может иметь как отрицательное, так и положительное значение. Ею пользуются чаще, чем абсолютной, так как она лучше характеризует точность определения.

В ходе анализа ошибки отдельных операций могут частично (или полностью) компенсировать друг друга. Такая компенсация имеет место, например, когда все взвешивания, относящиеся к определению, производят на одних и тех же весах и одним и тем же разновесом.

Об отсутствии случайных ошибок судят по воспроизводимости определений. Воспроизводимость устанавливают путем математической обработки результатов анализа, основанной на теории вероятностей.

При обработке данных рассчитывают следующие основные характеристики выборочной совокупности.

Среднее для выборки из n результатов:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

Поскольку всякая ошибка (как положительная, так и отрицательная) характеризует отклонение от среднего арифметического, при вычислении воспроизводимости можно характеризовать средним линейным отклонением

$$\Delta_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n},$$

где x_i — результат отдельного определения; \bar{x} — среднее арифметическое.

Более строгое выражение для характеристики ошибки выражают через среднее квадратическое отклонение относительно среднего

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|^2}{n-1}},$$



где $n - 1 = f$ — число степеней свободы (число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними), и относительное стандартное отклонение

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}.$$

Подробнее о статистической обработке см. параграф 6.2.

Пример 4.8. В результате пяти параллельных опытов получены следующие значения содержания магния в известняке (в %): 5,24; 5,37; 5,33; 5,38 и 5,28. Рассчитаем среднее отклонение результатов анализа.

Решение. Вычисляем среднее арифметическое:

$$\bar{x} = (5,24 + 5,37 + 5,33 + 5,38 + 5,28)/5 = 5,32\%.$$

Отклонения каждого результата от среднего (в %) составляют $-0,08$; $+0,05$; $+0,01$; $+0,06$ и $-0,04$. Среднее отклонение будет равно

$$\Delta_{\text{ср}} = (0,08 + 0,05 + 0,01 + 0,06 + 0,04)/5 = 0,05\%.$$

Отсюда надежность среднего результата $5,32 \pm 0,05\%$.

Более строгий расчет по формуле среднего квадратического отклонения дает значение

$$s = \sqrt{\frac{0,0064 + 0,0025 + 0,0001 + 0,0036 + 0,0016}{5 - 1}} = 0,06\%.$$

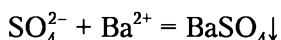
Значения ошибок, полученных по упрощенной формуле среднего отклонения и по формуле среднего квадратического отклонения, хорошо совпадают.

Математическую статистику при гравиметрических определениях используют редко, так как обычно не выполняют более двух параллельных опытов. Чаще сравнивают средние арифметические величины с данными, получаемыми по проверенному стандартному методу.

4.6. Применение гравиметрических методов в анализе

Работа № 1. Определение серы в растворимых сульфатах

Определение серы в веществах, содержащих растворимые сульфаты, основано на осаждении кристаллического осадка BaSO_4 :



Осадок выделяют из нагретого слабокислого раствора. Прокаливают осадок при температуре около 800°C .

Осадитель — $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5%-ный раствор; осаждаемая форма — BaSO_4 ; весовая форма — BaSO_4 .

Реагенты

Соляная кислота HCl , 2 н раствор.

Хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5%-ный раствор.

Нитрат серебра AgNO_3 , 1%-ный раствор.

Азотная кислота HNO_3 , 2 н раствор.



Описание определения

Взвешенную на аналитических весах навеску (0,3–0,4 г) анализируемого вещества переносят в стакан вместимостью 300–400 мл, в который помещена стеклянная палочка. Растворяют вещество в воде и разбавляют полученный раствор примерно до 150–200 мл. Затем прибавляют к раствору 2–3 мл 2 н HCl, нагревают раствор почти до кипения и приливают к нему по каплям 10 мл горячего 5%-ного раствора хлорида бария. Во время прибавления осадителя раствор перемешивают палочкой. Дают осадку собраться на дне стакана и проверяют полноту осаждения, прибавив несколько капель осадителя. Если полнота осаждения не достигнута, прибавляют еще несколько миллилитров раствора хлорида бария. Не вынимая стеклянную палочку, закрывают стакан часовым стеклом и оставляют до следующего занятия. Созревание осадка можно ускорить, если перед осаждением добавить в исследуемый раствор 2–3 мл 1%-ного раствора пикриновой кислоты. В этом случае осадок «созреет» за 1–2 ч стояния в теплом месте (например, на водяной бане).

Осадок фильтруют с помощью фильтра марки «синяя лента», сливая сначала на фильтрат прозрачную жидкость и собирая фильтрат в чистую колбу. Когда большая часть прозрачной жидкости пройдет сквозь фильтр, а осадок почти весь останется в стакане, где проводили осаждение, выливают фильтрат и ставят под воронку пустую колбу. Затем промывают осадок в стакане холодной дистиллированной водой декантацией 2–3 раза и переносят осадок на фильтр. Частицы осадка, приставшие к стенкам стакана, снимают палочкой с резиновым наконечником и кусочками фильтровальной бумаги. Когда весь осадок будет перенесен на фильтр, его на фильтре промывают 3–4 раза водой (маленькими порциями). Последние капли промывной воды проверяют на полноту отмывки примесей по частной реакции на ион Cl^- с раствором AgNO_3 в среде 2 н HNO_3 (допустима лишь слабая опалесценция). Затем воронку с фильтром помещают на несколько минут в сушильный шкаф, подсушивают фильтр с осадком и, загнув края фильтра к центру, помещают слегка влажный фильтр с осадком в доведенный до постоянной массы фарфоровый тигель и ставят на электроплитку, а затем в муфельную печь. Прокаливание проводят дважды в течение 10–15 минут при 800°C . После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Содержание серы в образце рассчитывают по формуле (в %)

$$M(\text{S}) = \frac{(g_1 - g) \cdot 0,1374}{G} \cdot 100\%,$$

где g_1 — масса тигля с осадком, г; g — масса пустого тигля, г; G — навеска образца, г; 0,1374 — фактор пересчета (ФП) с BaSO_4 на S ($\text{ФП} = \frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)}$).

Работа № 2. Определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах

Содержание кристаллизационной воды определяют высушиванием кристаллогидрата до постоянной массы. Температура, при которой происходит удаление кристаллизационной воды, зависит от прочности связи ее



с основным веществом. Так, щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сушат при температуре 110–112°C; медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — при 140–150°C; алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — при температуре около 230°C; соду $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — около 270°C; глауберову соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — при температуре выше 300°C. Иногда гигроскопическая и кристаллизационная вода удаляются из вещества при одной и той же температуре; тогда для их раздельного определения применяют специальные методы.

Рассмотрим методику определения кристаллизационной воды на примере хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Реагенты и оборудование

Хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сухой.

Бюксы.

Сушильный шкаф.

Описание определения

Чистый бюкс с открытой крышкой помещают в сушильный шкаф при температуре 120–125°C на 45 мин. Затем бюкс (не закрывая крышку) с помощью тигельных щипцов помещают в эксикатор и спустя 15–20 мин, когда бюкс остынет до температуры аналитических весов, взвешивают.

Повторяют высушивание бюкса еще, пока последний результат взвешивания будет отличаться от предыдущего не более чем на 0,0002 г.

В подготовленный таким образом бюкс помещают 1–3 г свежеперекристаллизованного воздушно-сухого хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах.

Бюкс с навеской кристаллогидрата (с открытой крышкой) помещают в сушильный шкаф, поддерживая температуру 120–125°C.

После охлаждения бюкса в эксикаторе закрывают бюкс крышкой и взвешивают на аналитических весах.

Повторяют высушивание до доведения бюкса с его содержимым до постоянной массы.

Содержание кристаллизационной воды в кристаллогидрате рассчитывают по формуле

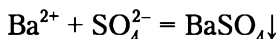
$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_1 - m_0}{G} \cdot 100\%,$$

где m_1 — масса прокаленного бюкса с навеской; m_0 — масса пустого бюкса; G — навеска кристаллогидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Выполнение анализа проводят в двух параллельных пробах, рассчитывают абсолютную и относительную ошибки определения.

Работа № 3. Определение содержания хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образцах

После растворения $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде осаждают ион Ba^{2+} в виде сульфата BaSO_4 и по массе последнего вычисляют результат. Реакция осаждения протекает по уравнению



Сульфат бария удовлетворяет большинству требований, предъявляемых к осадкам: он наименее растворимая соль бария, устойчив на воздухе, состав его строго соответствует формуле и т.п. В качестве осадителя применяют серную кислоту, учитывая ее летучесть. Сульфат бария образует очень мелкие кристаллы, проходящие через поры фильтра. Поэтому в ходе анализа необходимо создавать условия, обеспечивающие получение крупных кристаллов.

Реагенты

Серная кислота H_2SO_4 , 2 н раствор.

Соляная кислота HCl , 2 н раствор.

Нитрат серебра AgNO_3 , 1%-ный раствор.

Азотная кислота HNO_3 , 2 н раствор.

Описание определения

Для анализа отвешивают в бюксе на аналитических весах образец хлорида бария, пересыпают его в химический стакан емкостью 250–300 мл, а пустой бюкс закрывают крышкой и снова взвешивают. Величина навески должна составлять около 0,5 г.

В стакан с навеской приливают 100–150 мл дистиллированной воды, перемешивая раствор стеклянной палочкой для лучшего растворения. После этого не вынимают палочку из стакана до конца осаждения: на ней могут остаться капли раствора, потеря которых скажется на результате анализа. После растворения навески приливают в стакан 2–3 мл 2 н соляной кислоты для предотвращения образования коллоидного раствора. Анализируемый раствор сильно нагревают (не допуская кипения). Параллельно в другом стакане нагревают осадитель, состоящий из 30 мл дистиллированной воды с добавкой 3–5 мл 2 н серной кислоты. Затем горячий раствор осадителя медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании палочкой приливают к горячему анализируемому раствору. Стакан с жидкостью и осадком следует поставить на горячую водяную баню и дать смеси отстояться. Осаждение из горячего раствора горячим раствором осадителя и последующее медленное охлаждение на водяной бане способствуют образованию крупных кристаллов сульфата бария.

Когда раствор над осадком станет совершенно прозрачным, делают пробу на полноту осаждения. По стенке стакана прибавляют к раствору 2–3 капли серной кислоты. Если при этом не появляется муть, то, следовательно, сульфат бария больше не образуется и полнота осаждения ионов Ba^{2+} достигнута. В противном случае в стакан следует добавить еще горячего раствора осадителя — серной кислоты, хорошо перемешать и дать отстояться. Наконец, когда полнота осаждения будет достигнута, не вынимая палочки из стакана, накрывают его листом бумаги и оставляют до следующего занятия для «созревания» осадка.

На следующем занятии фильтруют осадок через фильтр «синяя лента», осторожно декантируя по палочке прозрачный раствор над осадком на воронку с фильтром.

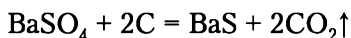
Одновременно следует приготовить промывную жидкость, которая состоит из нагретых 250–300 мл дистиллированной воды с добавкой 4–5 капель 2 н серной кислоты.



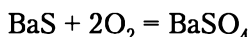
Декантировав всю жидкость с осадка, приступают к его промыванию: сначала 2—3 раза в стакане декантацией и затем на фильтре до полного удаления хлорид-ионов (по частной реакции обнаружения иона Cl^- с нитратом серебра (в присутствии HNO_3)).

Фильтр с осадком подсушивают на электроплитке или в сушильном шкафу, переносят в прокаленный заранее до постоянной массы тигель и помещают в муфельную печь. Тигель прокаливают по 25—30 мин до постоянной массы при 800°C и после охлаждения в эксикаторе взвешивают на аналитических весах.

При прокаливании вместе с фильтром сульфат бария частично восстанавливается углем до сульфида:



однако сульфид бария BaS снова окисляется кислородом воздуха:



Доведение тигля с осадком до постоянной массы указывает, что эти процессы закончились и полученный сульфат бария уже не содержит примесей сульфида.

Процентное содержание хлорида бария в образце рассчитывают по формуле

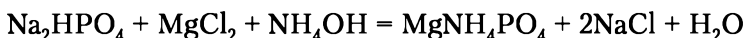
$$\omega = \frac{(m_1 - m_0) \cdot \text{ФП}}{G} \cdot 100\%,$$

где m_1 — масса прокаленного тигля с осадком, г; m_0 — масса пустого тигля, г; ФП — фактор пересчета, равный отношению $M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/M(\text{BaSO}_4) = 244,30/233,40 = 1,0467$; G — навеска образца, г.

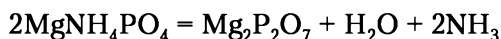
Работа № 4. Определение содержания фосфат-ионов

Содержание фосфат-иона определяют в самых различных объектах: удобрениях, рудах, сплавах, загрязненных объектах окружающей среды и т.п. Принято выражать количество фосфат-ионов в пересчете на оксид фосфора(V) P_2O_5 . Определение фосфат-иона в перечисленных объектах требует специальной пробоподготовки. Рассмотрим определение фосфат-иона в растворе гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 .

Сущность определения состоит в том, что на раствор фосфата действуют хлоридом магния MgCl_2 в присутствии аммиака NH_4OH и NH_4Cl ; хлорид аммония добавляют, чтобы не выпал осадок гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Осадок фосфата магния-аммония отфильтровывают и промывают. При прокаливании он разлагается:



Весовой формой служит пирофосфат магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Реагенты

Хлорид аммония NH_4Cl , 2 н раствор.

Гидроксид аммония NH_4OH , 2,5%- и 25%-ные растворы.

Магнезиальная смесь (готовят следующим образом: растворяют в воде 55 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 105 г хлорида аммония, доводят объем жидкости до 1 л водой, слегка подкисленной соляной кислотой).

Нитрат серебра AgNO_3 , 1%-ный раствор.

Азотная кислота HNO_3 , 2 н раствор.

Описание определения

Анализируемый раствор следует поместить в химический стакан емкостью 300 мл, прилить к нему 5 мл 2 н раствора хлорида аммония, 15 мл магнезиальной смеси и нагреть на электроплитке до 40–45°C. К горячему раствору медленно по каплям прибавляют 2,5%-ный аммиак NH_4OH .

Когда соляная кислота, содержащаяся в магнезиальной смеси, будет нейтрализована аммиаком, начнет появляться осадок. Раствор аммиака при этом следует прибавлять медленно, постепенно увеличивая скорость прибавления к концу осаждения. Получающийся осадок MgNH_4PO_4 имеет кристаллическое строение. Если вместо осадка появится белая муть, то растворяют ее, добавив несколько капель соляной кислоты, и начинают осаждение аммиаком снова. Прибавление 2,5%-ного NH_4OH следует прекратить, когда жидкость станет заметно пахнуть аммиаком. После остывания раствора прибавляют к нему 25%-ного NH_4OH около 1/5 от общего объема жидкости, чтобы добиться полного осаждения фосфат-иона. Однако и концентрированный аммиак надо прибавлять не сразу, а небольшими порциями при непрерывном перемешивании раствора, иначе может выделиться осадок гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

После осаждения стакан с осадком следует оставить для «созревания» до следующего занятия.

Фильтруют осадок на фильтр «белая лента» и после промывания в стакане методом декантации 2,5%-ным раствором NH_4OH количественно переносят его на фильтр, где продолжают его промывать до полного удаления хлорида магния, т.е. до тех пор, пока проба фильтрата, подкисленная 2 н азотной кислотой, не даст мути с нитратом серебра.

Подсушенный осадок помещают в прокаленный до постоянной массы тигель. Прокаливание осадка лучше начать с осторожного нагревания (можно тигель при этом накрыть крышкой). Когда прекратится выделение аммиака, образующегося при разложении MgNH_4PO_4 , тигель помещают в муфельную печь и прокаливают, как обычно, до постоянной массы. Зная массу осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, расчет проводят по формуле

$$m(\text{P}_2\text{O}_5), \text{ г} = a \cdot \text{ФП},$$

где a — масса осадка, г; ФП — фактор пересчета:

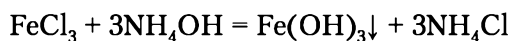
$$\text{ФП} = \frac{M(\text{P}_2\text{O}_5)}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{142,0}{222,6} = 0,6379.$$

Работа № 5. Определение содержания железа(III)

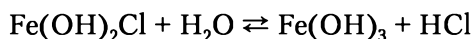
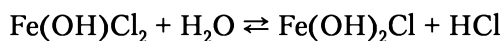
Определять железо приходится при анализе многих природных и технических материалов.



Железо(III) осаждают действием гидроксида аммония NH_4OH в виде практически нерастворимого гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$, кроме того, получается легколетучая аммонийная соль:



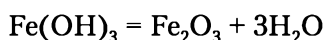
Аморфный осадок гидроксида железа(III) легко пептизируется. Поэтому осаждение ведут в присутствии электролита-коагулятора и при нагревании. Но при повышенной температуре Fe^{3+} легко гидролизуется с образованием основньих солей (гидроксида железа) и кислоты:



Получающийся при этом осадок пристает к стенкам стакана, плохо отфильтровывается и отмывается. Чтобы предотвратить гидролиз соли железа, раствор перед нагреванием подкисляют азотной кислотой, которая в процессе осаждения Fe^{3+} нейтрализуется аммиаком. Образующийся нитрат аммония играет роль электролита-коагулятора.

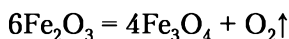
Ион Fe^{3+} осаждают из достаточно концентрированного раствора, при этом аморфный осадок гидроксида железа(III) получается менее объемистым, адсорбирует меньше примесей и легче отмывается от них. Чтобы еще более понизить адсорбцию осадком ионов Cl^- , раствор после охлаждения разбавляют 1,5–2-кратным объемом горячей воды. Промывая осадок, обращают внимание на удаление примесей Cl^- , которые при прокаливании могут образовывать с осадком летучий хлорид железа.

При прокаливании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ разлагается:



Весовой формой является оксид железа(III).

Осадок прокаливают, не допуская слишком сильного и длительного прокаливания, так как при этом Fe_2O_3 частично восстанавливается до Fe_3O_4 :



а это ведет к уменьшению массы осадка и к искажению результата анализа.

Реагенты

Гидроксид аммония NH_4OH , 10%-ный раствор.

Азотная кислота HNO_3 , 2 н раствор.

Нитрат аммония NH_4NO_3 , 2%-ный раствор.

Нитрат серебра AgNO_3 , 1%-ный раствор.

Описание определения

К анализируемому раствору FeCl_3 добавляют 3–5 мл 2 н азотной кислоты и осторожно нагревают, не допуская кипения.

К горячему раствору прибавляют по каплям 10%-ный раствор гидроксида аммония до слабого запаха. Затем содержимое стакана перемешивают и разбавляют 100–150 мл горячей дистиллированной воды. Дают осадку



собраться на дне стакана и фильтруют на фильтр «красная лента». Осадок промывают 3–4 раза декантацией 2%-ным раствором NH_4NO_3 , переносят на фильтр, оставшиеся на стенках частицы осадка снимают палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре продолжают промывать 2%-ным раствором NH_4NO_3 до отрицательной реакции фильтрата с нитратом серебра (в присутствии HNO_3) на ион Cl^- (допустима лишь слабая опалесценция).

Учитывая особенности аморфного осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, нужно осаждение, фильтрование и промывание закончить в одно занятие.

Подсушенный фильтр с осадком помещают в тигель, доведенный до постоянной массы. Тигель помещают в муфельную печь и прокаливают до постоянной массы, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

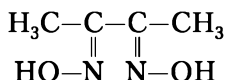
Зная массу полученного осадка Fe_2O_3 , вычисляют содержание в ней железа по формуле

$$m(\text{Fe}), \text{г} = a \cdot \text{ФП},$$

где a — масса осадка Fe_2O_3 , г; ФП — фактор пересчета, $\text{ФП} = 2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,6994$.

Работа № 6. Определение никеля с диметилглиоксимом

Никель осаждают из аммиачного раствора в присутствии лимонной кислоты диметилглиоксимом



и определяют в виде кристаллического осадка ярко-красного цвета диметилглиоксимата никеля $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$. Полнота осаждения никеля сильно зависит от pH раствора. Достаточно полное осаждение достигается уже в слабокислой среде ($\text{pH} \approx 5$). Еще лучше заканчивать осаждение в присутствии аммонийной буферной смеси при $\text{pH} \approx 9$. В сильнощелочной среде растворимость осадка так же, как и в сильнокислой среде, повышается, вероятно, вследствие образования двузамещенных солей диметилглиоксима.

Осадок диметилглиоксимата никеля в воде растворим ничтожно мало ($\text{ПР} = 2,3 \cdot 10^{-25}$), концентрация никеля в растворе составляет около $4 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Избыток осадителя еще больше понижает эту и без того весьма малую растворимость осадка. Осадок достаточно чист, так как реакция довольно специфична. Из других катионов дают осадки с диметилглиоксимом только палладий и платина. Если в исследуемом растворе присутствуют элементы, образующие в условиях осаждения никеля гидроксиды, их следует предварительно замаскировать. Например, железо(III) маскируют лимонной или винной кислотой.

Реагенты

Гидроксид аммония NH_4OH , 10%-ный раствор.

Диметилглиоксим, 1%-ный аммиачный раствор.

Нитрат серебра AgNO_3 , 1%-ный раствор.

Описание определения

Анализируемый раствор, содержащий ионы никеля, разбавляют водой примерно до 200 мл и нагревают до 40–50°C.



К раствору прибавляют 25 мл диметилглиоксима и гидроксид аммония до появления слабого запаха, выдерживают при 60–70°C в течение 30 мин и фильтруют через предварительно высушенный и взвешенный тигель с фильтрующим дном (фильтрующий тигель) № 3. Оставшиеся в стакане частицы осадка переносят на фильтр горячей водой. Осадок промывают горячей водой до отрицательной реакции на ион Cl^- в последней порции фильтрата (проба раствором нитрата серебра, подкисленного 2 н HNO_3), высушивают при 110–115°C до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах.

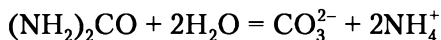
Содержание никеля в пробе рассчитывают по формуле

$$m(\text{Ni}), \text{ г} = a \cdot \Phi\text{П},$$

где a — масса осадка $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$, г; $\Phi\text{П}$ — фактор пересчета, равный 0,2032.

Работа № 7. Осаждение гидроксида алюминия мочевиной (гомогенное осаждение)

При нагревании водного раствора, содержащего мочевины, происходит реакция



Ионы CO_3^{2-} образуются медленно, нейтрализация раствора происходит очень постепенно, благодаря чему гидроксид алюминия выделяется в виде хорошо скоагулированного компактного осадка.

Реагенты

Хлорид аммония NH_4Cl , кристаллический.

Мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, кристаллическая.

Азотная кислота HNO_3 , 2 н раствор.

Нитрат аммония NH_4NO_3 , 2%-ный раствор.

Нитрат серебра AgNO_3 , 1%-ный раствор.

Описание определения

Анализируемый раствор соли алюминия разбавляют водой примерно до 100 мл, добавляют 5 г хлорида аммония, 15 г мочевины, закрывают стакан часовым стеклом и ставят его на кипящую водяную баню. Раствор выдерживают 1 ч на водяной бане, затем осадок отфильтровывают через бумажный фильтр «красная лента». Осадок промывают 3–4 раза декантацией, переносят на фильтр и промывают на фильтре горячим раствором нитрата аммония, предварительно нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Полноту промывания контролируют раствором нитрата серебра, подкисленным 2 н азотной кислотой. Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф и слегка подсушивают осадок. Затем фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы при температуре около 1000 °C тигель, осторожно на электроплитке обугливают фильтр, после чего помещают тигель в муфельную печь и прокаливают осадок 1 ч (около 1000°C). Прокаливание осадка повторяют до получения постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Зная массу полученного осадка Al_2O_3 , вычисляют содержание в ней алюминия по формуле

$$m(\text{Al}), \text{ г} = a \cdot \Phi\text{П},$$

где a — масса осадка Al_2O_3 , г; $\Phi\text{П}$ — фактор пересчета, $\Phi\text{П} = 2M(\text{Al})/M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5292$.

Работа № 8. Определение алюминия и железа при совместном присутствии

Определение водных оксидов алюминия и железа(III) проводят из нагретого, разбавленного, подкисленного раствора, вводя по каплям при перемешивании разбавленный водный раствор аммиака до изменения окраски индикатора метилового красного из красной в желтую.

Осаждаемая форма суммы алюминия и железа — $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Весовая форма — R_2O_3 .

Реагенты

Азотная кислота HNO_3 , 2М раствор, концентрированная (плотность 1,40).

Соляная кислота HCl , концентрированная (плотность 1,19).

Аммиак NH_3 , раствор 1 : 1.

Нитрат аммония NH_4NO_3 , 2%-ный раствор.

Нитрат серебра AgNO_3 , 1%-ный раствор.

Индикатор метиловый красный, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Описание определения

Навеску образца, содержащего железо и алюминий, растворяют. К раствору смеси солей железа и алюминия (до его разбавления) добавляют 5 мл концентрированной HCl и 3 мл концентрированной HNO_3 . Раствор нагревают на песочной бане и слабо кипятят 3—5 мин. Затем раствор разбавляют водой до 150—200 мл, нагревают почти до кипения, добавляют несколько капель метилового красного и прибавляют при перемешивании раствора по каплям из бюретки раствор аммиака (1 : 1) до изменения окраски раствора из красной в желтую (или до слабого запаха аммиака). Нагревают раствор с осадком 1—2 мин, дают осадку собраться на дне и отфильтровывают его через фильтр марки «красная лента». Осадок промывают 2—3 раза декантацией горячим раствором нитрата аммония, предварительно нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Переносят оставшиеся в стакане частицы осадка и промывают осадок на фильтре. Проверяют полноту промывания раствором нитрата серебра, подкисленным 2М HNO_3 .

Воронку с фильтром помещают в сушильный шкаф, подсушивают фильтр с осадком и помещают его в доведенный до постоянной массы тигель, обугливают фильтр на электроплитке, затем прокаливают осадок в муфельной печи при 900—1000°C. Прокаливание повторяют до получения постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание суммы железа и алюминия (сумма полуторных оксидов) рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{R}_2\text{O}_3} = \frac{m(\text{R}_2\text{O}_3)}{\text{Навеска, г}} \cdot 100\%,$$

где m — суммарная масса железа и алюминия, г.



Работа № 9. Определение магния 8-оксихинолином

8-Оксихинолин при $\text{pH} = 9,5$ – $12,7$ количественно осаждает магний в виде желтого кристаллического осадка оксихинолината магния $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это соединение может являться гравиметрической формой, если осадок высушивать при 105°C . При высушивании при 130°C осадок теряет воду и гравиметрической формой является $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$. При осаждении магния в растворе должны отсутствовать все элементы, кроме щелочных металлов.

Осаждаемая форма — $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$.

Весовая форма — $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$.

Фактор пересчета — $F_{\text{Mg}} = 0,0778$ (130°C).

Реагенты

Соляная кислота HCl , концентрированная (плотность 1,19).

8-Оксихинолин, 5%-ный раствор в 2М уксусной кислоте.

Аммиак NH_3 , раствор 1 : 1.

Индикатор фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Описание определения

Исследуемый раствор соли магния разбавляют водой примерно до 150 мл, добавляют 5 мл HCl , 5–7 капель фенолфталеина и нагревают примерно до 80°C , добавляют 15 мл раствора 8-оксихинолина и прибавляют по каплям из бюретки при перемешивании раствор аммиака до слабого запаха (раствор окрашивается в розовый цвет). Раствор с осадком нагревают на водяной бане 30–40 мин. Затем отфильтровывают осадок в стеклянный фильтрующий тигель, промывают осадок горячей водой пока фильтрат не станет бесцветным. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 130°C до постоянной массы.

Зная массу полученного осадка $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$, вычисляют содержание в ней магния по формуле

$$m(\text{Mg}), \text{г} = a \cdot \text{ФП},$$

где a — масса осадка $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$, г; ФП — фактор пересчета, равный 0,0778.

Работа № 10. Определение цинка 8-оксихинолином

8-Оксихинолин осаждает цинк(II) в виде желтого кристаллического осадка из уксуснокислых и щелочных растворов (в присутствии тартрат-ионов) в интервале $\text{pH} = 4,5$ – $13,5$. Оксихинолинат цинка $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, высушенный при 100 – 105°C , содержит 1,5 моля воды, а при 130 – 140°C полностью теряет воду, переходя в гравиметрическую форму $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$; гравиметрический фактор равен 0,1850.

При осаждении оксихинолината цинка из уксуснокислых растворов отделяются щелочные и щелочноземельные элементы; в щелочных растворах, содержащих тартрат-ионы, осаждению цинка не мешают Al(III) , Cr(III) , Fe(III) , Pb(II) , Bi(III) , Sb(V) , As(V) , а также Co(II) , Ni(II) и Mn(II) , если их количества не превышают 50 мг в 100 мл раствора. Цинк можно отделить от магния осаждением из уксуснокислых растворов. Медь хорошо маскируется тиомочевинной. Так как растворимость 8-оксихинолината цинка

очень низка, этот реагент можно использовать для микрогравиметрического определения цинка. При определении цинка получают удовлетворительные результаты при использовании эмпирического гравиметрического фактора 0,1861 вместо теоретически рассчитанного 0,1850.

Реагенты

8-Оксихинолин, 3%-ный этанольный, ацетоновый или уксуснокислый раствор.

Ацетат натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кристаллический.

Уксусная кислота CH_3COOH , 3%-ный раствор.

Гидроксид натрия NaOH , 2М раствор.

Винная кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, кристаллическая.

Индикатор фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Описание определения

Определение в щелочной среде. В исследуемый раствор, содержащий 15—20 мг цинка, добавляют 5 г винной кислоты, 5—7 капель раствора фенолфталеина и при перемешивании прибавляют из бюретки по каплям раствор NaOH до бледно-розовой окраски. Вводят 10—15 мл раствора NaOH , разбавляют водой до 100 мл и осаждают на холоде ацетоновым или этанольным раствором 8-оксихинолина. Вводят его небольшой избыток до бледно-желтой окраски раствора. При содержании цинка до 10 мг осадок появляется только через несколько минут. Раствор с осадком нагревают на водяной бане 30—40 мин, полученный осадок отфильтровывают в стеклянный фильтрующий тигель и промывают на фильтре горячей водой до бесцветных промывных вод. Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при 130—140 °С до постоянной массы.

Определение в уксуснокислой среде. К нейтральному или слабокислому раствору, содержащему 15—20 мг цинка, прибавляют 1—5 г ацетата натрия и 5 мл уксусной кислоты. Раствор нагревают до 60 °С, вводят уксуснокислый раствор 8-оксихинолина с небольшим избытком и оставляют на кипящей водяной бане до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают в стеклянный фильтрующий тигель, промывают горячей водой до бесцветных промывных вод и высушивают в сушильном шкафу при 130—140 °С до постоянной массы.

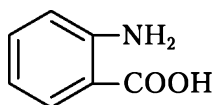
Зная массу полученного осадка $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$, вычисляют содержание в ней цинка по формуле

$$m(\text{Zn}), \text{г} = a \cdot \Phi\text{П},$$

где a — масса осадка $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$, г; $\Phi\text{П}$ — эмпирический фактор пересчета, равный 0,1861.

Работа № 11. Определение цинка антраниловой кислотой

Антраниловая кислота



осаждают цинк из нейтральных и слабокислых растворов ($\text{pH} = 4,5 \div 7,0$) в виде белого кристаллического осадка состава $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. После высушивания до постоянной массы при 110°C состав осадка соответствует формуле $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$ с теоретическим фактором пересчета на цинк 0,1937. Если осаждение проводить из кипящего раствора, то лучшие результаты получают при использовании эмпирического фактора пересчета 0,1924. Произведение растворимости осадка равно $5,9 \cdot 10^{-10}$. Кроме щелочных и щелочноземельных элементов все остальные катионы, включая ионы аммония, мешают определению цинка.

Реагенты

Антраниловая кислота, 3%-ный раствор (3 г антраниловой кислоты хорошо растирают в фарфоровой ступке, затем растворяют в 22 мл 1М раствора NaOH , раствор по лакмусу должен быть слабокислым; полученный раствор фильтруют и разбавляют водой до 100 мл). Для промывания осадка готовят 0,15%-ный раствор: 5 мл исходного раствора разбавляют водой до 100 мл.

Уксусная кислота CH_3COOH , 3%-ный раствор.

Описание определения

Анализируемый раствор, содержащий 10–100 мг цинка, разбавляют водой до 100–150 мл, добавляют 1–2 мл уксусной кислоты ($\text{pH} \approx 5$), нагревают до кипения и прибавляют при перемешивании по каплям 20–25 мл 3%-ного раствора антраниловой кислоты. Раствор с осадком оставляют стоять на 15–20 мин. Охлажденный до комнатной температуры раствор с осадком отфильтровывают в стеклянный фильтрующий тигель. Осадок промывают 0,15%-ным раствором антраниловой кислоты, затем водой и 7–10 мл этанола и высушивают при $100\text{--}110^\circ\text{C}$ до постоянной массы. При малом содержании цинка осадок антранилата цинка выпадает только через 15–20 мин после прибавления реагента.

Зная массу полученного осадка $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$, вычисляют содержание в нем цинка по формуле

$$m(\text{Zn}), \text{ г} = a \cdot \Phi\Pi,$$

где a — масса осадка $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2)_2$, г; $\Phi\Pi$ — эмпирический фактор пересчета, равный 0,1924.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие химические реакции могут быть использованы в весовом анализе?
2. Приведите примеры весового анализа полупроводников и диэлектриков.
3. Что называют осаждаемой формой? Перечислите основные требования, предъявляемые к осаждаемой форме. Что понимают под практически полным осаждением? Какие потери допустимы при количественном осаждении? В виде какого соединения выгоднее произвести осаждение ионов Ba^+ : BaCO_3 , BaC_2O_4 , BaSO_4 или BaCrO_4 и почему?
4. Что называют весовой формой? Каким требованиям должна удовлетворять весовая форма? Укажите достоинства и недостатки следующих весовых форм: Fe_2O_3 , BaSO_4 , CaC_2O_4 , CaO , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



5. Каким реактивом (NaOH или NH_4OH) целесообразно осаждать гидроксид железа(III), меди(II), алюминия(III) и почему?
6. Что подразумевается под созревaniem (старением) осадка? Какие процессы происходят при созревании осадка?
7. Каковы условия осаждения кристаллических осадков? Приведите примеры осаждения кристаллических осадков.
8. При каких условиях нужно производить осаждение аморфных осадков? Сопоставьте условия осаждения аморфных и кристаллических осадков.
9. Укажите типы соосаждения и меры борьбы с ними.
10. Перечислите основные операции весового анализа.

Задачи для самостоятельного решения

- 4.1. Сколько значащих цифр содержится в числах: 125,4; 0,012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3,51 \cdot 10^3$; $3,00 \cdot 10^{-4}$?
- 4.2. Сколько значащих цифр содержится в числах: 325,45; 0,00015; $1,20 \cdot 10^{-11}$; $0,015000 \cdot 10^{-4}$; 300,0?
- 4.3. Представьте в нормальном виде числа 10 000 и 1200, если недостоверность заключена в четвертой значащей цифре.
- 4.4. Округлите следующие цифры, учитывая, что недостоверна третья значащая цифра: 10,13; 1,145; 0,3450; 0,3455.
- 4.5. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы вместимостью 200 мл, если погрешность измерения объема 1 мл.
- 4.6. Сложите следующие числа и округлите результат:
а) $6,75 + 0,443 + 15,28$;
б) $0,10 + 0,1 + 10$;
в) $1,153 + 2,127 + 3,150$.
- 4.7. Найдите разность следующих чисел и округлите результат:
а) $9,4514 - 9,0012$;
б) $1,1315 - 0,8355$;
в) $10,1412 - 10,0$.
- 4.8. Сложите следующие числа и округлите результат:
а) $2,0 \cdot 10^{-5} + 1,15 \cdot 10^{-5} + 0,2 \cdot 10^{-3}$;
б) $4,183 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-3} + 5,13 \cdot 10^{-5}$.
- 4.9. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов 0,105М раствора бромида калия, $1,1 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромида кадмия и $2,03 \cdot 10^{-2}$ М HBr ?
- 4.10. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при сливании по 0,5 л $3 \cdot 10^{-5}$ и $4,05 \cdot 10^{-4}$ М растворов сульфата меди?
- 4.11. Вычислите произведение растворимости CaCO_3 , если в 1 л насыщенного раствора при 25°C содержится $6,93 \cdot 10^{-2}$ г этой соли.
- 4.12. Произведения растворимости при 25°C PbSO_4 , MgCO_3 , BaCrO_4 и Zn(OH)_2 составляют: $\text{PP}_{\text{PbSO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-8}$; $\text{PP}_{\text{MgCO}_3} = 1,0 \cdot 10^{-5}$; $\text{PP}_{\text{BaCrO}_4} = 2,7 \cdot 10^{-10}$; $\text{PP}_{\text{Zn(OH)}_2} = 1,0 \cdot 10^{-17}$. Определите концентрации ионов: а) Pb^{2+} , б) Mg^{2+} , в) Ba^{2+} и г) Zn^{2+} в граммах на литр насыщенного раствора каждой из перечисленных солей.
- 4.13. Сколько граммов: а) иона Pb^{2+} и б) иона I^- содержится в 1 мл насыщенного раствора PbI_2 , если при 25°C $\text{PP}_{\text{PbI}_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$?
- 4.14. Растворимость CaC_2O_4 при 18°C равна $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости этой соли при той же температуре.
- 4.15. Растворимость Ag_3PO_4 при 20°C равна $2,0 \cdot 10^{-3}$ г/л. Вычислите произведение растворимости этой соли при той же температуре.



4.16. Сколько граммов иона Ag^+ находится в 1 л насыщенного раствора Ag_2SO_4 , если $\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 7,7 \cdot 10^{-5}$? Можно ли количественно определять серебро в виде его сульфата?

4.17. Прокаленный тигель, взвешенный на аналитических весах, уравновешен гирьками. На чашку весов поместили 9 г, а на планку навесили (поворотом ручки) кольца $200 + 200 + 50 + 10$ мг. При этом стрелка весов остановилась против деления +7,8 на микрошкале. Определите массу тигля.

4.18. В растворе бромида натрия осадили бром в виде AgBr . После высушивания масса осадка была равна 0,2510 г. Вычислите содержание NaBr в растворе.

4.19. В навеске 0,1341 г хлорида калия, загрязненного хлоридом натрия, определяли содержание калия осаждением в виде KClO_4 , масса которого оказалась равной 0,2206 г. Вычислите процентное содержание KCl в исследуемом образце хлорида калия.

4.20. При определении хлора взвешиванием его в виде AgCl обычно желательно, чтобы масса осадка была около 0,5 г. Какую требуется взять для такого определения навеску вещества, содержащего около 15% хлора?

4.21. Сколько миллилитров раствора аммиака плотностью 0,99 г/см³, содержащего 2,5 вес.% NH_3 , нужно взять для осаждения железа из раствора, полученного при растворении 1 г железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$?

4.22. Сколько миллилитров 0,25М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ потребуется для осаждения Ca^{2+} из раствора, полученного при растворении 0,7 г CaCO_3 ?

4.23. Вычислите факторы пересчета для определения: а) количества серы по массе BaSO_4 ; б) количества серебра по массе Ag_2S ; в) количества цинка по массе $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

4.24. Вычислите факторы пересчета для определения: а) количества $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по массе BaSO_4 ; б) количества $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ по массе $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; в) количества Cr_2O_3 по массе PbCrO_4 .

4.25. Произведение растворимости $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ при 25°C равно $7,9 \cdot 10^{-43}$. Вычислите растворимость этой соли (в г/л) и концентрацию каждого из ионов в насыщенном растворе при той же температуре.

4.26. По растворимостям PbSO_4 и PbI_2 , равным соответственно 0,045 и 0,300 г/л, вычислите величины произведений растворимости этих солей.

4.27. Растворимость AgNO_2 равна 1,95 г/л. Вычислите точное значение $\text{PP}_{\text{AgNO}_2}$ с учетом коэффициентов активности ионов.

4.28. Во сколько раз растворимость CaC_2O_4 в 0,01М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ меньше растворимости его в чистой воде: а) без учета коэффициентов активности; б) с учетом коэффициентов активности?

4.29. Вычислите растворимость осадка Ag_2CrO_4 , а также $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{CrO}_4^{2-}]$ (в г/л) с учетом коэффициентов активности этих ионов ($\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$).

4.30. Вычислите солевой эффект 0,05М раствора KNO_3 и его влияние на растворимость роданида серебра ($\text{PP}_{\text{AgCNS}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$).

4.31. Вычислите растворимость AgI в 0,001М растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Во сколько раз эта растворимость больше, чем в чистой воде ($\text{PP}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$)?

4.32. Вычислите растворимость AgCNS в 0,01М растворе HNO_3 . Во сколько раз растворимость в азотной кислоте больше, чем в воде ($\text{PP}_{\text{AgCN}} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $K_{\text{HCNS}} = 1,4 \cdot 10^{-1}$)?

4.33. Вычислите растворимость CuCN в 0,03М соляной кислоте ($\text{PP}_{\text{CuCN}} = 3,2 \cdot 10^{-20}$, $K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$).

4.34. При анализе медной соли найдено, что она содержит 64,19% меди и 35,81% хлора. Вычислите эмпирическую формулу этой соли.

4.35. В веществе, содержащем только магний, фосфор и кислород, при анализе было найдено 36,23% MgO и 63,77% P_2O_5 . Найдите эмпирическую формулу этого вещества.

4.36. При анализе навесок угля были получены следующие результаты содержания серы в процентах: 3,17; 3,20; 3,14; 3,18; 3,12. Найдите: а) средний результат; б) среднее отклонение от среднего результата; в) результат анализа с надежностью 95%.

Тесты

Вариант 1 (на теоретический материал)

1. Укажите, какие из перечисленных условий надо соблюдать при осаждении кристаллических осадков: 1) осаждение из горячего раствора; 2) из разбавленного раствора — разбавленным осадителем; 3) из концентрированных растворов — концентрированным осадителем; 4) в присутствии электролита-коагулятора; 5) осаждение проводят быстро; 6) осаждение проводят медленно при перемешивании; 7) фильтрование проводят сразу, используя неплотные фильтры; 8) фильтрование проводят минимум через сутки через самый плотный фильтр:

- а) 1, 2, 6, 8;
- б) 1, 3, 5, 6, 7;
- в) 1, 3, 4, 5, 8;
- г) 2, 3, 5, 6, 7.

2. Факторы, влияющие на растворимость осадков:

- а) понижение температуры;
- б) наличие сильной кислоты, одноименного иона, солевого эффекта;
- в) присутствие коагулятора;
- г) условия «созревания» осадка.

3. Фактор пересчета для определения железа, если его осаждают в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а взвешивают в виде Fe_2O_3 , рассчитывается по формуле:

- а) $\text{ФП} = 2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$;
- б) $\text{ФП} = M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$;
- в) $\text{ФП} = M(\text{Fe}_2\text{O}_3)/2M(\text{Fe})$;
- г) $\text{ФП} = 2M(\text{Fe}(\text{OH})_3)/M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$.

4. Для практически полного осаждения берется следующее количество осадителя:

- а) расчетный объем;
- б) полуторакратный избыток;
- в) двойной объем;
- г) тройной объем.

5. Повышает растворимость осадка:

- а) одноименный ион;
- б) сильная кислота;
- в) понижение температуры;
- г) солевой эффект.

Вариант 2 (на практические навыки)

1. Чтобы получить 0,0824 г прокаленного осадка SiO_2 , надо взять навеску силиката, содержащего 28,90% диоксида кремния, г:

- а) 2,5320;
- б) 0,5500;
- в) 1,3215;
- г) 0,2851;
- д) 0,7321.



2. Для полного осаждения Ca^{2+} из раствора, полученного при растворении 0,7 г CaCO_3 , потребуется миллилитров 0,25М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:

- а) 28;
- б) 42;
- в) 55;
- г) 62;
- д) 37.

3. Растворимость AgNO_2 в 0,01М растворе азотной кислоты ($\text{ПР}_{\text{AgNO}_2} = 1,6 \cdot 10^{-4}$, $K_{\text{HNO}_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}$) равна:

- а) $1,1 \cdot 10^{-5}$;
- б) $7,2 \cdot 10^{-6}$;
- в) $2,1 \cdot 10^{-3}$;
- г) $4,7 \cdot 10^{-5}$;
- д) $5,5 \cdot 10^{-2}$.

4. Фактор пересчета, если определяемое вещество — Сг, а весовая форма — $\text{Сг}_2\text{O}_3$, равен:

- а) 0,6842;
- б) 0,3172;
- в) 0,7147;
- г) 0,1373;
- д) 0,9523.

5. Укажите, чему равна концентрация ионов Ba^{2+} (в г/л) над осадком BaCrO_4 , если $\text{ПР}(\text{BaCrO}_4) = 10^{-10}$:

- а) $8,24 \cdot 10^{-5}$;
- б) $1,37 \cdot 10^{-3}$;
- в) $2,01 \cdot 10^{-4}$;
- г) $9,12 \cdot 10^{-3}$.



Глава 5

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

5.1. Общая характеристика титриметрического анализа

Титриметрический анализ основан на точном измерении объема реагента, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

В титриметрическом анализе используют так называемые титрованные растворы, концентрация или титр которых известен. Это рабочие растворы.

Различают приготовленные растворы и установленные.

Для получения *приготовленных* растворов могут использоваться лишь вещества, отвечающие определенным требованиям:

- 1) быть химически чистыми;
- 2) строго отвечать химической формуле;
- 3) быть устойчивыми как в твердом виде, так и в растворе.

Соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют *стандартными* или *установочными исходными веществами*.

Приготовленные растворы готовят в мерных колбах. После взвешивания навески установочного вещества на аналитических весах через сухую воронку навеску вещества пересыпают в мерную колбу, разбавляют в небольшом количестве воды и доводят водой объем до метки. После этого колбу плотно закрывают пробкой и тщательно перемешивают раствор. Титр раствора (T) равен массе навески (G , г), деленной на объем раствора (V , мл):

$$T = G/V, \text{ г/мл.}$$

Чтобы перейти к молярной концентрации эквивалентов (нормальной концентрации N), достаточно титр раствора умножить на 1000 и разделить на молярную массу эквивалента (Θ):

$$N = (T \cdot 1000)/\Theta.$$

Установленные растворы — растворы, титр которых находят не по точной навеске, а устанавливают по результатам титрования раствора установочного (стандартного) вещества.

В качестве рабочих титрованных растворов чаще всего используют минеральные кислоты, щелочи, перманганат калия, тиосульфат натрия. Все эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам. Точные растворы нельзя готовить по навеске. Так, минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4) имеют непостоянный состав, а выделить их в чистом виде невозможно. Щелочи (NaOH , KOH), поглощая CO_2 и влагу из воздуха, изменяют состав при хранении и даже при взвешивании. Кон-



центрация перманганата калия KMnO_4 и тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ изменяется уже при растворении, так как они взаимодействуют с примесями воды. Следовательно, содержание их в растворе не может точно соответствовать навеске. Поэтому такие растворы готовят приблизительной концентрации и титруют раствором подходящего стандарта. Нормальную концентрацию рассчитывают по формуле

$$V_1 N_1 = V_2 N_2,$$

где $V_1 N_1$ — объем и концентрация стандарта, а $V_2 N_2$ — устанавливаемого рабочего раствора.

Точку эквивалентности реакции определяют с помощью индикатора или другим подходящим способом.

По типу реакций различают следующие разновидности титриметрического анализа: метод кислотно-основного титрования (метод нейтрализации), методы оксидиметрии (перманганатометрия, хроматометрия, иодометрия и др.), методы комплексонометрического титрования, методы осаждения.

В табл. 5.1 приведены классификация методов объемного анализа и соответствующие рабочие растворы.

Таблица 5.1

Классификация и рабочие растворы методов объемного анализа

Метод	Разновидности метода	Рабочий раствор
Нейтрализации	—	HCl , NaOH
Оксидиметрии	1. Перманганатометрия 2. Хроматометрия 3. Иодометрия	KMnO_4 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Осаждения	1. Аргентометрия 2. Роданометрия	AgNO_3 NH_4CNS
Комплексонометрии	Трилонометрия	ЭДТА (трилон Б)

В титриметрическом анализе используют:

- прямое титрование;
- обратное титрование (титрование по остатку);
- титрование заместителя.

5.2. Техника работы

Из измерительной посуды в титриметрическом анализе наиболее употребительны бюретки, пипетки и мерные колбы, которые используют для точного отмеривания растворов.

Бюретки служат для измерения объемов рабочего раствора, израсходованного на титрование. Большие деления нанесены на них через каждый миллилитр, а малые — через 0,1 мл (рис. 5.1, а).

Прежде чем воспользоваться бюреткой, ее моют, добиваясь, чтобы жидкость стекала со стенок равномерно, не оставляя капель. Затем бюретку 2—3 раза ополаскивают рабочим раствором, которым будут титровать.

С помощью воронки бюретку наполняют раствором выше нулевого деления, заполняют оттянутую трубку («носик»), следя, чтобы в ней не осталось воздуха. После этого обязательно убирают воронку и устанавливают



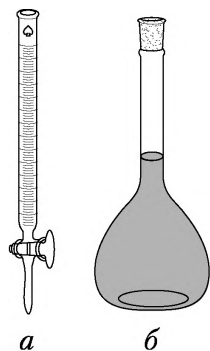


Рис. 5.1. Мерная посуда в титриметрическом анализе:

а — бюретка; *б* — мерная колба

раствор на нулевом делении (по нижнему мениску). Объем раствора, затрачиваемый на титрование, определяют по изменению положения мениска. Отсчеты объема делают с точностью до сотых долей миллилитра.

Выполняя титрование, надо соблюдать следующие правила.

1. Каждое титрование начинают с нулевого деления шкалы, так как при этом компенсируются погрешности калибровки бюретки.

2. Титрование проводят не очень быстро (3—4 капли в секунду), иначе раствор не будет вовремя стекать со стенок и отсчет окажется неверным.

3. Объем расходуемого на титрование раствора не должен превышать емкости одной бюретки. Отсчет объема после вторичного наполнения сильно снижает точность определения.

Мерные колбы (рис. 5.1, *б*) используются для приготовления стандартных растворов и разбавления исследуемых растворов до определенного объема. На горлышке колбы нанесена круговая метка, до которой приливается раствор или вода (по нижнему мениску). Мерные колбы различаются по вместимости: 25; 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл.

Перед употреблением колба должна быть тщательно вымыта. Наполняют ее сначала через стеклянную воронку, а в конце воронку убирают и осторожно, по каплям, прибавляют из пипетки или промывалки воду, пока нижний край мениска жидкости не коснется черты. Если по ошибке уровень жидкости поднимется выше черты, то нужно начать работу снова.

Пипетками отмеривают и переносят определенные объемы жидкости из одного сосуда в другой. Обыкновенные пипетки имеют вид стеклянной трубки с цилиндрическим расширением посередине. В верхней узкой части находится круговая метка. Иногда применяют также измерительные пипетки, которые, подобно бюреткам, снабжены градуировкой. Пипетки бывают разной вместимости, обычно 10; 25; 50 и 100 мл. Пипетки калиброваны на свободное выливание раствора (не следует выдувать или вытряхивать последние капли жидкости из нее). Калибровка пипетки (нанесение метки) произво-

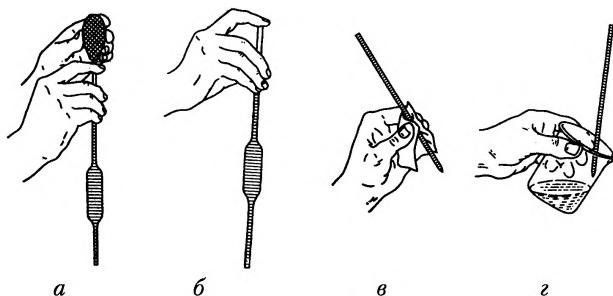


Рис. 5.2. Приемы работы с мерной пипеткой:

а — наберите жидкость выше метки; *б* — удерживайте уровень жидкости выше метки указательным пальцем и осторожно сливайте раствор до метки; *в* — слегка наклоните пипетку и вытрите капли снаружи; *г* — дайте жидкости вытечь из пипетки

дится с учетом того, что при свободном вытекании жидкости какая-то ее малая часть остается на стенках.

Перед употреблением пипетку моют обычным способом, промывают дистиллированной водой и обязательно ополаскивают тем же раствором, который будут отмеривать. Техника работы с пипеткой показана на рис. 5.2.

5.3. Кисотно-основное титрование (метод нейтрализации)

В основе метода нейтрализации лежит реакция взаимодействия катионов H^+ с анионами OH^- с образованием слабо диссоциирующих молекул воды:



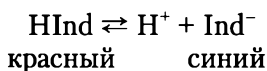
С помощью этого метода, пользуясь рабочими титрованными растворами щелочей, определяют количество или концентрацию кислот (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$). Или с помощью рабочих растворов кислот находят концентрацию щелочей ($NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$). Метод пригоден также для определения солей (Na_2CO_3 , NH_4Cl и др.).

Большое влияние на точность титрования имеет правильный выбор индикатора.

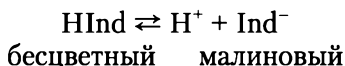
5.3.1. Индикаторы в методе нейтрализации

В методе нейтрализации наиболее употребимы следующие индикаторы: метиловый оранжевый, метиловый красный, лакмус и фенолфталеин. Поведение их объясняет *ионная теория индикаторов*, предложенная В. Оствальдом в 1894 г.

Согласно этой теории индикаторы — это слабые органические кислоты (или основания), у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску. Например, лакмус:



Одноцветные индикаторы (фенолфталеин):



Существует и другая — *ионно-хромофорная теория индикаторов*.

Интервал значений pH , в пределах которых индикатор меняет окраску, называется *областью перехода*.

Укажем области перехода и показатели титрования (ПТ) для различных индикаторов:

- метиловый оранжевый — 3,1—4,4 и 4,0;
- метиловый красный — 4,4—6,2 и 5,5;
- лакмус — 5,0—8,0 и 7,0;
- фенолфталеин — 8,0—10,0 и 9,0.

Наиболее часто применяют метиловый оранжевый и фенолфталеин. На рис. 5.3 показана графически область перехода этих индикаторов.

Из рис. 5.3 очевидно, что область перехода метилового оранжевого простирается от $pH = 4,4$ до 3,1. Внутри этого интервала окраска индикатора



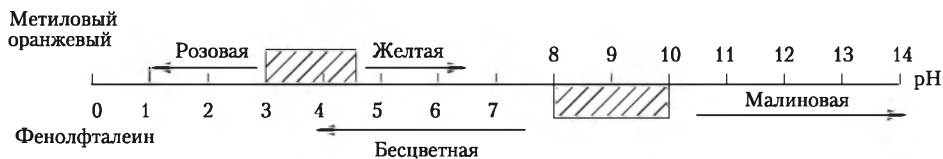


Рис. 5.3. Окраска фенолфталеина и метилового оранжевого при различных значениях pH

переходит из желтой в розовую. При $\text{pH} > 4,4$ он сохраняет желтую окраску, а при $\text{pH} < 3,1$ — розовую.

Пример 5.1. Определим, какую окраску будет иметь метилоранж при pH , равном 5.

Решение. До $\text{pH} = 3,1$ метилоранж имеет красную (розовую) окраску. После $\text{pH} = 4,4$ — желтую. При $\text{pH} = 5$ окраска индикатора желтая.

5.3.2. Кривые титрования. Выбор индикатора

Точка нейтральности ($\text{pH} = 7$) не всегда совпадает с точкой эквивалентности. Часто в результате нейтрализации образуются соли, подвергающиеся гидролизу. Рассмотрим типичные случаи титрования и общее правило выбора индикатора.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. Допустим, что взято для титрования 20 мл 0,1 н HCl к которой прибавляется раствор 0,1 н NaOH . Расчет pH в процессе титрования приведен в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Изменение pH раствора при титровании сильной кислоты сильным основанием

Оттитровано HCl		Осталось HCl			[H ⁺]	pH
%	+ мл NaOH	%	мл			
0	0	100	20		10 ⁻¹	1
90	18	10	2		10 ⁻²	2
99	19,8	1	0,2		10 ⁻³	3
99,9	19,98	0,1	0,02		10 ⁻⁴	4
100,0	20,0	0	0		10 ⁻⁷	7
Прибавлено NaOH		Избыток NaOH				
%	мл	%	[OH ⁻]	pOH		
100,1	20,02	0,1	0,0001	4	10 ⁻¹⁰	10
101	20,2	1	0,001	3	10 ⁻¹¹	11
110	22	10,0	0,01	2	10 ⁻¹²	12
200	40	100,0	0,1	1	10 ⁻¹³	13

Для титрования пригоден индикатор, ПТ которого входит в пределы скачка титрования (рис. 5.4).



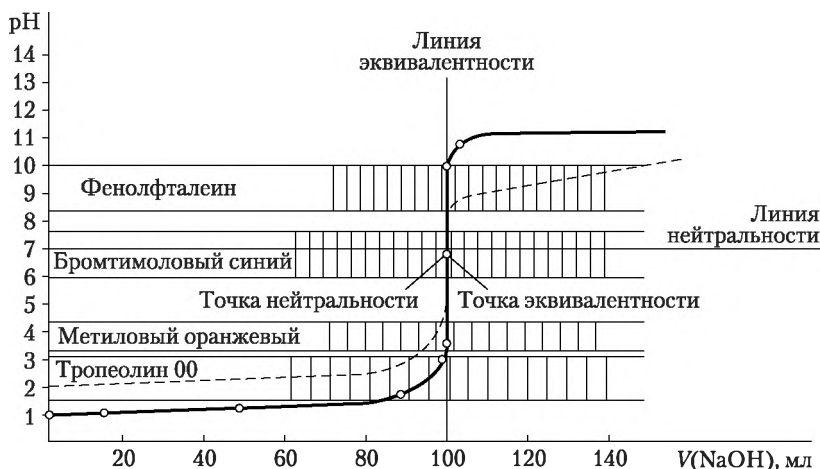


Рис. 5.4. Кривая титрования 0,1 н раствора HCl 0,1 н раствором NaOH

Пример 5.2. Рассчитаем pH раствора, полученного при титровании 80 мл 0,2 н HCl 48 мл 0,2 н NaOH (без учета изменения объема и с учетом).

Решение. Составляем фрагмент таблицы:

+NaOH, мл	Осталось HCl		$[H^+]$	pH
	%	мл		
0	100	80	$2 \cdot 10^{-1}$	
48	40	32	$8 \cdot 10^{-2}$	1,1

С учетом изменения объема: $[H^+] = 8 \cdot 10^{-2} \cdot 80 / (80 + 48) = 0,05$; pH = 1,3.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. Допустим, что взято для титрования 100 мл 0,1 н раствора CH_3COOH , к которому добавляется 0,1 н раствор NaOH.

А. Расчет pH до начала титрования.

Имеем

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,86 \cdot 10^{-5}; \quad [CH_3COOH] = C_{\text{кисл}}.$$

Так как $[H^+] = [CH_3COO^-]$, то $[H^+]^2 = [H^+][CH_3COO^-] = K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}$.

Тогда

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}; \quad -\lg[H^+] = -0,5pK_{\text{кисл}} - 0,5\lg C_{\text{кисл}}.$$

pH раствора до начала титрования рассчитывают по формуле:

$$pH = 0,5pK_{\text{кисл}} - 0,5\lg C_{\text{кисл}}.$$

$$pK_{\text{кисл}} = 4,76; \quad pH = 0,5 \cdot 4,76 - 0,5\lg 10^{-1} = 2,88.$$

Б. Расчет pH в процессе титрования.

Получающийся в процессе титрования ацетат натрия CH_3COONa гидролизуются с образованием некоторого избытка ионов OH^- . В связи с этим точка эквивалентности реакции не совпадает с точкой нейтральности. Она лежит в щелочной области при pH = 8,9.

Используя обозначения $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{кисл}}$; $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{сол}}$, получим

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}};$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}};$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}};$$

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}} = \frac{\text{Оставшаяся кислота, мл}}{\text{Прибавленная щелочь, мл}}.$$

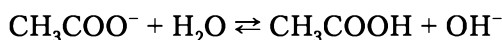
Примеры:

1) если оттитровано 50% кислоты (к 100 мл CH_3COOH добавлено 50 мл NaOH), тогда $\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{сол}}} = \frac{50}{50} = 1$; $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} = 4,76$.

2) если осталось неоттитрованной 0,1 мл кислоты (прибавлено щелочи 99,9 мл), тогда $\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{99,9} = 7,73$.

В. Расчет pH в точке эквивалентности.

pH будет определяться гидролизом соли CH_3COONa :



С учетом обозначения $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{сол}}$ и равенства $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ имеем

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{сол}}}.$$

В то же время, учитывая равенство $[\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14}$, имеем

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot 10^{-14}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл}}}.$$

Приравнявая выражения, получаем

$$\frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{сол}}}; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{сол}}}{K_{\text{кисл}}}};$$

$$-\lg[\text{OH}^-] = 7 + 0,5\lg K_{\text{кисл}} - 0,5\lg C_{\text{сол}};$$

$$\text{pOH} = 7 - 0,5\text{p}K_{\text{кисл}} - 0,5\lg C_{\text{сол}};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 7 + 0,5\text{p}K_{\text{кисл}} + 0,5\lg C_{\text{сол}}.$$

Кривая титрования приведена на рис. 5.5.



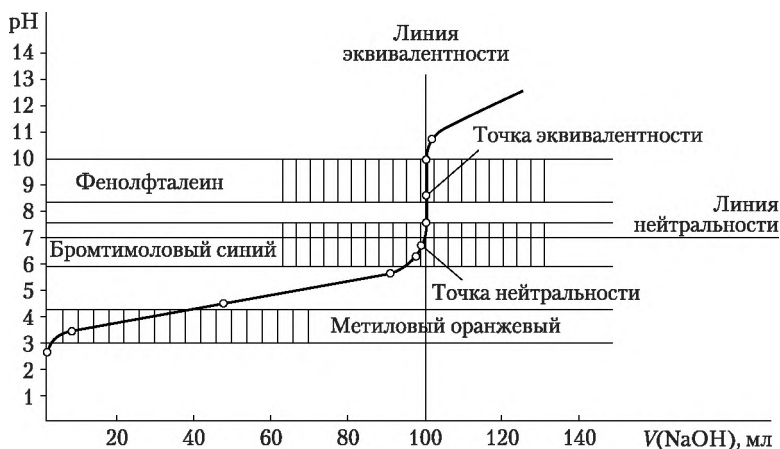


Рис. 5.5. Кривая титрования 100 мл 0,1 н CH_3COOH 0,1 н раствором NaOH

Пример 5.3. Рассчитаем точки кривой титрования 100 мл 0,1 н раствора CH_3COOH 0,1 н раствором NaOH .

Решение. Сведем расчеты в таблицу:

+ NaOH , мл	Избыток		$C_{\text{кисл}}/C_{\text{сол}}$	Расчет	pH
	кислоты	щелочи			
0	100	—	—	$\text{pH} = 4,76/2 - 0,5\lg 0,1$	2,88
50,0	50,0	—	50/50	$\text{pH} = 4,76 - \lg(50/50)$	4,76
90,0	10,0	—	10/90	$\text{pH} = 4,76 - \lg 10 + \lg 90$	5,71
99,0	1,0	—	1/99	$\text{pH} = 4,76 - \lg 1 + \lg 99$	6,76
99,9	0,1	—	0,1/99,9	$\text{pH} = 4,76 - \lg 0,1 + \lg 99,9$	7,76
100,0	—	—	—	$\text{pH} = 7 + 4,76/2 + 0,5\lg 0,1$	8,88
100,1	—	0,1	—	$[\text{OH}^-] = 10^{-4}; [\text{H}^+] = 10^{-10}$	10,00
101,0	—	1,0	—	$[\text{OH}^-] = 10^{-3}; [\text{H}^+] = 10^{-11}$	11,00
110,0	—	10,0	—	$[\text{OH}^-] = 10^{-2}; [\text{H}^+] = 10^{-12}$	12,00
200,0	—	100,0	—	$[\text{OH}^-] = 10^{-1}; [\text{H}^+] = 10^{-13}$	13,00

Для титрования пригоден индикатор фенолфталеин (ПТ = 9).

Пример 5.4. На рис. 5.6 приведена кривая титрования 0,20М раствора HCOOH 0,40М раствором KOH . Требуется указать подходящий индикатор для титрования.

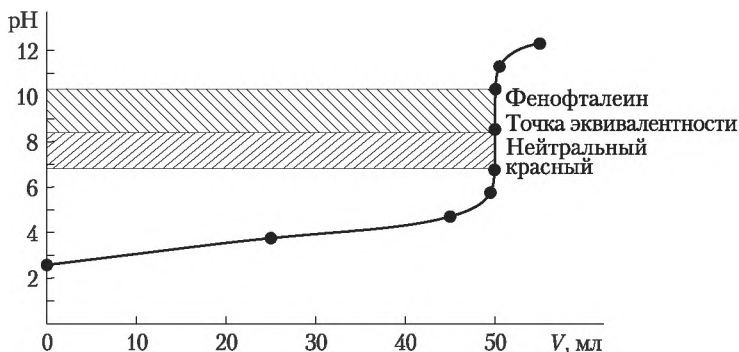


Рис. 5.6. Кривая титрования 0,20М раствора муравьиной кислоты 0,40М раствором KOH

Решение. Индикаторы выбираем с использованием справочных данных:

- нейтральный красный (интервал перехода 6,8–8,4; ПТ = 8,0);
- феноловый красный (интервал перехода 6,8–8,4; ПТ = 8,0);
- тимоловый синий (интервал перехода 8,0–9,6; ПТ = 9,0);
- фенолфталеин (интервал перехода 8,0–10,0; ПТ = 9,0).

Как следует из рис. 5.6, все ПТ перечисленных индикаторов лежат на скачке титрования и пригодны для титрования.

Титрование слабого основания сильной кислотой. Допустим, что взято для титрования 100 мл 0,1 н NH_4OH , к которому добавляется 0,1 н раствор HCl .

А. Расчет pH до начала титрования:

$$\text{pH} = 14 - 0,5\text{p}K_{\text{осн}} + 0,5\lg C_{\text{осн}}.$$

Б. Расчет pH в процессе титрования:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{сол}}}; \quad \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{сол}}} = \frac{\text{Оставшийся } \text{NH}_4\text{OH, мл}}{\text{Добавленная HCl, мл}}.$$

В. Расчет pH в точке эквивалентности:

$$\text{pH} = 7 - 0,5\text{p}K_{\text{осн}} - 0,5\lg C_{\text{сол}}.$$

Кривая титрования представлена на рис. 5.7.

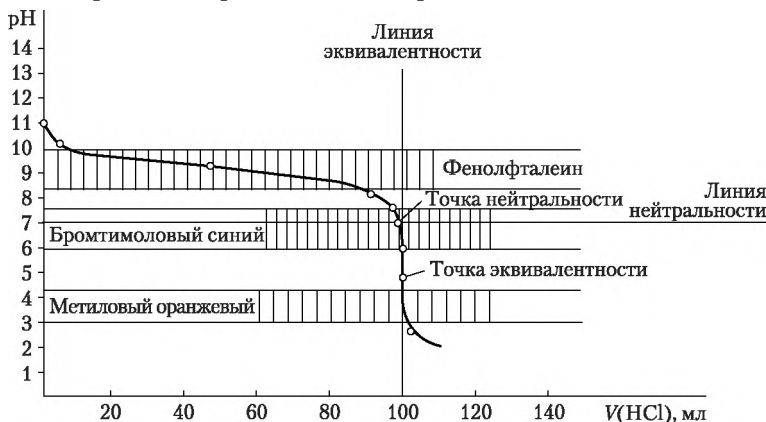


Рис. 5.7. Кривая титрования 0,1 н раствора NH_4OH 0,1 н раствором HCl

Пример 5.5. Рассчитаем точки кривой титрования 100 мл 0,1 н раствора NH_4OH 0,1 н раствором HCl .

Решение. Сведем вычисления в таблицу.

+ HCl , мл	Избыток		$C_{\text{кисл}}/C_{\text{сол}}$	Расчет	pH
	NH_4OH	HCl			
0	100	—	—	$\text{pH} = 14 - 4,76/2 + 0,5\lg 0,1$	11,12
90	10	—	10/90	$\text{pH} = 14 - 4,76/2 + \lg 10 - \lg 90$	8,29
99	1	—	1/99	$\text{pH} = 14 - 4,76/2 + \lg 1 - \lg 99$	7,24
99,9	0,1	—	0,1/99,9	$\text{pH} = 14 - 4,76/2 + \lg 0,1 - \lg 99,9$	6,24
100,0	—	—	—	$\text{pH} = 7 - 4,76/2 - 0,5\lg 0,1$	5,11
100,1	—	0,1	—	$[\text{H}^+] = 10^{-4}$	4,00
101,0	—	1,0	—	$[\text{H}^+] = 10^{-3}$	3,00
110,0	—	10,0	—	$[\text{H}^+] = 10^{-2}$	2,00
200,0	—	100,0	—	$[\text{H}^+] = 10^{-1}$	1,00



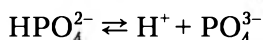
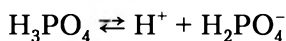
Для титрования пригодны индикаторы метиловый оранжевый (ПТ = 4) и метиловый красный (ПТ = 5,5).

Титрование слабой кислоты слабым основанием. Допустим, что взято для титрования 100 мл 0,1 н CH_3COOH , к которой добавляется 0,1 н раствор NH_4OH .

Кривая титрования не имеет скачка рН, поэтому такое титрование невозможно.

Титрование многоосновных кислот. Допустим, что к 100 мл 0,1М раствора H_3PO_4 добавляют 0,1 н раствор NaOH .

Диссоциация H_3PO_4 протекает по трем ступеням:



При титровании сначала образуется первый скачок (образование NaH_2PO_4) при рН = 4,68 — подходит метилоранж, затем второй скачок (образование Na_2HPO_4) при рН = 9,93 — подходит фенолфталеин. Третьего скачка не наблюдается, так как щелочность растворов Na_3PO_4 и NaOH очень близка (рис. 5.8).

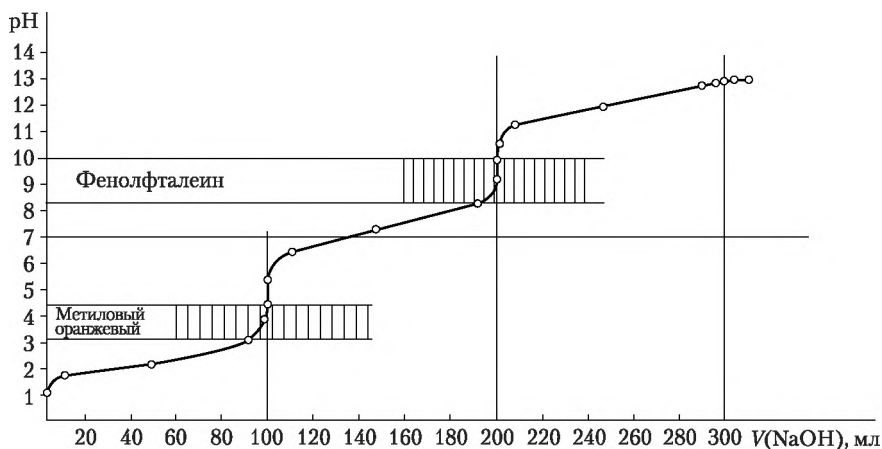
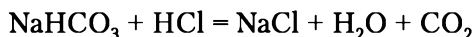
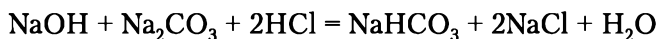


Рис. 5.8. Кривая титрования 0,1 н раствора H_3PO_4 0,1 н раствором NaOH

Титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований. Кривые титрования многоосновных кислот (или многокислотных оснований) имеют несколько перегибов, отвечающих разным ступеням диссоциации.

На рис. 5.9 приведена кривая титрования 100 мл 0,1 н раствора Na_2CO_3 0,1 н раствором HCl . Титрование соответствует уравнениям реакций



Первый скачок титрования (образование NaHCO_3) происходит при рН = 8,34 — подходит индикатор фенолфталеин, второй скачок (образование H_2CO_3) происходит при рН ≈ 4 — подходит метилоранж.

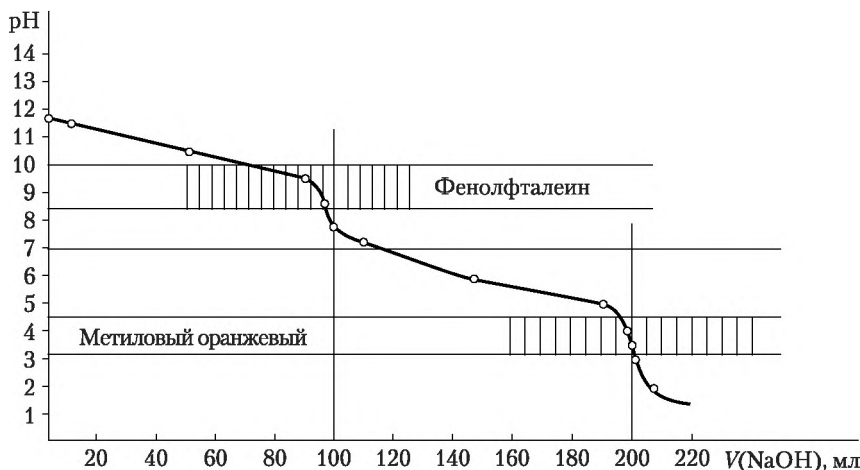


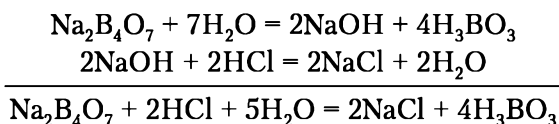
Рис. 5.9. Кривая титрования 100 мл 0,1 н раствора Na_2CO_3 0,1 н раствором HCl

Итак выбор индикатора осуществляется в соответствии с правилом: *интервал перехода индикатора должен полностью или частично укладываться в пределы скачка кривой титрования* или *показатель титрования (ПТ) индикатора должен лежать в пределах скачка кривой титрования.*

5.3.3. Рабочие растворы в методе нейтрализации

Для получения рабочего раствора HCl в качестве установочного вещества используют буру (тетраборат натрия) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

При гидролизе буры образуется эквивалентное количество щелочи, и буру можно титровать соляной кислотой:



Исходным веществом для титрования рабочего раствора щелочи является щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или стандартный раствор HCl .

Титр и нормальная концентрация рабочих растворов рассчитываются по следующим формулам:

- приготовленные: $T = \frac{\text{Навеска}}{\text{Объем}}, \text{ г/мл}; N = \frac{T \cdot 1000}{\text{Э}}$;
- установленные: $V_1 N_1 = V_2 N_2$.

Титры рабочих растворов нужно устанавливать в одинаковых условиях с проводимым анализом.

Титр по определяемому веществу. $T_{\text{HCl/CaO}}$ показывает, сколько граммов CaO можно оттитровать 1 мл HCl :

$$T_{\text{HCl/CaO}} = \frac{T_{\text{HCl}} \cdot \text{Э}_{\text{CaO}}}{\text{Э}_{\text{HCl}}}, \text{ или } T_{\text{HCl/CaO}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot \text{Э}_{\text{CaO}}}{1000}.$$



Например, молярная концентрация эквивалентов (нормальная концентрация) рабочего раствора AgNO_3 равна 0,1100. 1 мл этого раствора содержит (0,1100 : 1000) моль-эквивалентов AgNO_3 и взаимодействует с таким же количеством эквивалентов Cl^- ($\mathcal{E}_{\text{Cl}^-} = 35,46$). Титр AgNO_3 по Cl^- равен

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-} = \frac{N_{\text{AgNO}_3} \mathcal{E}_{\text{Cl}^-}}{1000} = \frac{0,1100 \cdot 35,46}{1000} = 0,003901 \text{ (г/мл)}.$$

Пример 5.6. Рассчитаем $T_{\text{HCl}/\text{CaO}}$, если на титрование 0,0520 г Na_2CO_3 идет 12,57 мл HCl .

Решение. Имеем $T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,0520/12,57$; $\mathcal{E}_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3} = 106/2 = 53$; $\mathcal{E}_{\text{CaO}} = 56/2 = 28$. Подставляя эти значения в формулу, получаем

$$T_{\text{HCl}/\text{CaO}} = \frac{T_{\text{HCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3}}{\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \cdot \mathcal{E}_{\text{CaO}} = 0,022 \text{ г/мл}.$$

5.4. Применение метода кислотно-основного титрования (метода нейтрализации) для анализа

Работа № 12. Приготовление рабочего титрованного раствора соляной кислоты

Эта работа состоит из нескольких последовательных операций. Сначала приготавливают приблизительно 0,1 н раствор из более концентрированного. Затем по точной навеске приготавливают исходный раствор тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и, наконец, устанавливают нормальную концентрацию соляной кислоты по раствору буры.

Реагенты

Соляная кислота HCl , концентрированная.

Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Описание определения

А) Приготовление 250 мл стандартного 0,1 н раствора тетрабората натрия

Молярная масса эквивалента буры равна

$$\mathcal{E}_{\text{буры}} = \frac{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{381,4}{2} = 190,7.$$

Необходимую навеску буры рассчитывают по формуле

$$m_{\text{буры}} = N_{\text{буры}} \cdot \mathcal{E}_{\text{буры}} \cdot V(\text{л}) = 0,1 \cdot 190,7 \cdot 0,25 = 4,7675 \text{ г}.$$

Титр и нормальная концентрация рабочих растворов рассчитываются по формулам

$$T_{\text{буры}} = \frac{\text{Навеска}}{\text{Объем}}, \text{ г/мл}; \quad N_{\text{буры}} = \frac{T_{\text{буры}} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{буры}}}.$$

Нормальная концентрация (N) и титр (T) должны содержать четыре значащие цифры после запятой, например: $N = 0,1352$; $T = 0,001765$.

Б) Приготовление 250 мл приблизительно 0,1 н раствора соляной кислоты

Расчет количества HCl , необходимый для приготовления 0,25 л 0,1 н кислоты, проводят по формуле

$$m_{\text{HCl}} = C_n \cdot \Xi_{\text{HCl}} \cdot V(\text{л}) = 0,1 \cdot 36,5 \cdot 0,25 = 0,912 \text{ г.}$$

Измерив ареометром плотность кислоты ($\rho = 1,179$) и определив по таблицам ее процентную концентрацию ($\omega = 36\%$), вычисляют требуемый объем кислоты:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\omega \rho} = \frac{0,912}{0,36 \cdot 1,179} \approx 2,1 \text{ (мл)}.$$

Отмерив градуированной пробиркой рассчитанный объем кислоты, разбавляют водой до 250 мл и тщательно перемешивают.

В) Установка нормальной концентрации раствора соляной кислоты титрованием по буре

Бюретку заполняют рабочим раствором HCl . Отбирают пипеткой 10,00 мл раствора тетрабората натрия, переносят его в коническую колбу для титрования. Добавляют 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют кислотой из бюретки. Титрование заканчивается при переходе окраски индикатора от желтой к бледно-оранжевой (окраске «чайной розы»).

Если раствор приобрел розовый оттенок, то в колбу введен избыток кислоты. В этом случае содержимое колбы следует вылить, а опыт повторить.

Титрование проводят не менее трех раз и используют средний результат для расчета нормальной концентрации (N) HCl исходя из формулы $V_1 N_1 = V_2 N_2$:

$$N_2 = \frac{V_1 \cdot N_1}{V_2},$$

где V_1 и N_1 — объем (мл) и нормальная концентрация раствора буры, а V_2 и N_2 — раствора HCl .

Титры рабочих растворов нужно устанавливать в одинаковых условиях с проводимым анализом.

Работа № 13. Определение карбонатной жесткости воды

Жесткость обусловлена присутствием в воде растворимых солей кальция и магния.

Карбонатная жесткость зависит от содержания в воде гидрокарбонатов кальция и магния. Она почти полностью устраняется кипячением, при котором кислые соли разлагаются:

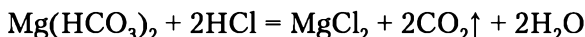
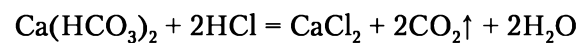


поэтому карбонатную жесткость называют также устранимой или временной.

Жесткость выражают количеством миллимолей растворимых солей кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Практически переводят нормальную концентрацию раствора солей, умноженную на 1000, в молярную и получают размерность ммоль/л.



Карбонатную жесткость определяют титрованием определенного объема воды рабочим раствором соляной кислоты с метиловым оранжевым. Титрование выражается уравнениями



Реагенты

Соляная кислота HCl , 0,1 н раствор.

Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Описание определения

В коническую колбу отмеряют пипеткой 100,0 мл анализируемой воды, прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и титруют рабочим раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в бледно-оранжевую.

Титрование проводят несколько раз и заканчивают, когда результаты анализа (по расходу кислоты) будут различаться не более чем на 0,2 мл.

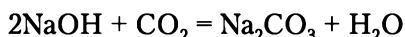
По средним результатам рассчитывают карбонатную жесткость в анализируемом образце воды (ммоль/л):

$$\text{Ж}_x = \frac{V_2 \cdot N_2}{V_1} \cdot 1000,$$

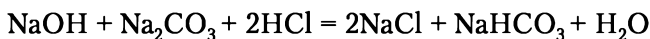
где V_2 и N_2 — объем и нормальная концентрация HCl ; V_1 — объем исследуемой воды.

Работа № 14. Определение NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии

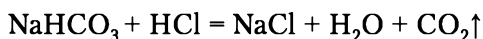
Гидроксид натрия NaOH поглощает из воздуха углекислый газ и частично превращается в карбонат натрия:



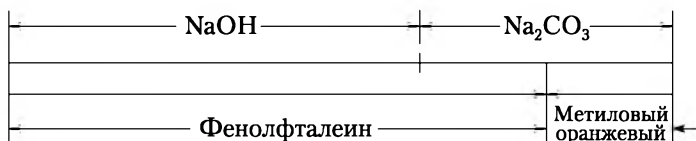
Поэтому нередко определяют содержание NaOH и Na_2CO_3 при их совместном присутствии в растворе. Титрование такого раствора соляной кислотой можно рассматривать как процесс, протекающий в две стадии:



и далее



Первая стадия завершается при $\text{pH} = 8,31$, когда изменяет окраску фенолфталеин, а вторая — при $\text{pH} = 3,84$, в области перехода метилового оранжевого. С фенолфталеином будут оттитрованы вся щелочь и половина Na_2CO_3 . Если продолжать титрование с метиловым оранжевым, будет дотитрована вторая половина карбоната натрия:



Реагенты

Соляная кислота HCl , 0,1 н раствор.

Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 90%-ном этаноле.

Описание определения

Анализируемый раствор разбавляют водой, свободной от CO_2 , т.е. прокипяченной и охлажденной в сосуде, имеющем трубку с натронной известью. Переносят пипеткой 10,00 мл раствора в коническую колбу и прибавляют 4—5 капель фенолфталеина, который окрасит жидкость в малиновый цвет. Титруют ее рабочим раствором соляной кислоты до обесцвечивания, которое должно произойти от одной избыточной капли кислоты. Следует записать отсчет. Затраченный объем соляной кислоты израсходован на весь NaOH и на половину Na_2CO_3 .

После этого прибавляют к титруемому раствору 1—2 капли метилового оранжевого, в результате чего содержимое колбы окрасится в желтый цвет. Не доливая кислоты в бюретку, продолжают титровать раствор до перехода желтой окраски в бледно-оранжевую. Следует записать второй отсчет (т.е. расход соляной кислоты на титрование половины карбоната натрия).

Точное титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым повторяют три раза и из сходящихся результатов берут средние данные.

Вычисление количества NaOH и Na_2CO_3 проводят по формулам

$$m(\text{NaOH}), \text{ г} = (VN)_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}(\text{NaOH}) \cdot n \cdot 10^{-3};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3), \text{ г} = (VN)_{\text{HCl}} \cdot \mathcal{E}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где $(VN)_{\text{HCl}}$ — объем кислоты, пошедший на взаимодействие с NaOH или с Na_2CO_3 ; $\mathcal{E}(\text{NaOH}) = 40$; $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 53$; n — число аликвотных частей ($n = V(\text{колбы})/V(\text{пипетки})$).

Пример 5.7. Допустим, что на титрование раствора с фенолфталеином кислоты пошло 11,60 мл, а с метиловым оранжевым — 12,30 мл. Определим объем кислоты, пошедший на титрование NaOH и Na_2CO_3 .

Решение. На титрование половины Na_2CO_3 израсходовано $12,30 - 11,60 = 0,70$ мл, а на титрование всего карбоната натрия — $0,7 \cdot 2 = 1,40$ мл раствора соляной кислоты. Тогда на титрование NaOH израсходовано $12,30 - 1,40 = 10,90$ мл раствора соляной кислоты.

Для повышения точности определения при анализе необходимо:

- в конце титрования с фенолфталеином прибавлять кислоту медленно, чтобы предотвратить образование свободной H_2CO_3 вместо NaHCO_3 ;
- избегать сильного перемешивания раствора, способствующего поглощению CO_2 из воздуха;
- иметь в виду, что метод пригоден только тогда, когда содержание в растворе Na_2CO_3 меньше содержания NaOH .

Работа № 15. Приготовление рабочего титрованного раствора щелочи

Сначала готовят приблизительно 0,1 н раствор щелочи, затем стандартный раствор установочного вещества, например щавелевой кислоты, и, наконец, устанавливают титр раствора щелочи по щавелевой кислоте.



Реагенты

Гидроксид натрия NaOH, 30—40%-ный.

Соляная кислота HCl, 0,1 н раствор.

Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Индикатор фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 90%-ном этаноле.

Описание определения

А) Приготовление 250 мл приблизительно 0,1 н раствора NaOH из более концентрированного

Твердый NaOH не отвечает требованиям к исходным веществам, из него нельзя приготовить стандартный раствор по точной навеске. Поэтому целесообразно готовить приблизительно 0,1 н раствор щелочи из более концентрированного, заранее приготовленного для этой работы.

Допустим, что приготовленный раствор NaOH имеет плотность, измеренную ареометром, $\rho = 1,390$ г/мл, по таблицам определяют, что он содержит 36% гидроксида натрия. Объем этого раствора, необходимый для приготовления 250 мл 0,1 н NaOH, можно рассчитать по формуле

$$V = \frac{C_n \cdot \Xi_{\text{NaOH}} \cdot V(\text{мл})}{1000\omega\rho} = \frac{0,1 \cdot 40 \cdot 250}{1000 \cdot 0,36 \cdot 1,390} \approx 2,0 (\text{мл}).$$

Отмеряют нужный объем концентрированного раствора NaOH с помощью градуированной пробирки, разбавляют кипяченой дистиллированной водой до 250 мл и тщательно перемешивают.

Б) Приготовление 100 мл стандартного 0,1 н раствора щавелевой кислоты
Расчет навески щавелевой кислоты проводят следующим образом:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = (N\Xi)_{\text{щ.к}} \cdot V(\text{л}) = 0,1 \cdot 63 \cdot 0,1 = 0,63 \text{ г};$$

$$\Xi_{\text{щ.к}} = \frac{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,04.$$

После взвешивания на аналитических весах навески 0,63 г щавелевой кислоты ее растворяют в мерной колбе на 100 мл и тщательно перемешивают (используют кипяченую дистиллированную воду).

Рассчитывают титр и нормальную концентрацию приготовленного раствора щавелевой кислоты по формулам

$$T_{\text{щ.к}} = \frac{\text{Навеска}}{\text{Объем}}, \text{ г/мл}; \quad N_{\text{щ.к}} = \frac{T_{\text{щ.к}} \cdot 1000}{\Xi_{\text{щ.к}}}.$$

В) Установка нормальной концентрации раствора NaOH по щавелевой кислоте

Тщательно вымытую бюретку ополаскивают рабочим раствором NaOH, заполняя им «носик» и, убрав воронку, устанавливают мениск жидкости на нулевом делении.

Ополоснув пипетку стандартным раствором щавелевой кислоты, переносят 10,00 мл ее в коническую колбу, прибавляют каплю фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при взбалтывании в течение одной минуты (при продолжитель-



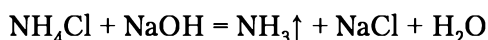
ном стоянии окраска индикатора исчезает из-за поглощения раствором CO_2). Из трех результатов титрования по среднему результату вычисляют нормальную концентрацию раствора щелочи:

$$N_2 = \frac{V_1 \cdot N_1}{V_2},$$

где V_1 и N_1 — объем (мл) и нормальная концентрация раствора щавелевой кислоты, а V_2 и N_2 — раствора NaOH .

Работа № 16. Определение содержания аммиака в солях аммония методом обратного титрования

Принцип работы состоит в том, что к навеске аммонийной соли прибавляют определенный объем стандартного раствора NaOH , взятого в избытке, и нагревают:



Когда вся аммонийная соль разложится и аммиак будет полностью удален, определяют остаток щелочи путем обратного титрования кислотой. По разности между исходным и оставшимся количеством щелочи вычисляют, сколько NaOH пошло на разложение аммонийной соли и сколько было самой соли.

Реагенты

Соляная кислота HCl , 0,1 н раствор.

Гидроксид натрия NaOH , 0,1 н раствор.

Индикатор метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Лакмусовая бумага.

Описание определения

После взятия навески анализируемого образца, содержащего NH_4Cl , ее растворяют в мерной колбе на 250 мл (доводят водой объем раствора до метки и хорошо перемешивают).

Затем 25,00 мл полученного раствора переносят пипеткой в химический стакан и приливают 50,00 мл раствора NaOH (около 0,1 н). Нагревают содержимое стакана на водяной бане до полного удаления аммиака. Проверяют полноту удаления аммиака с помощью влажной красной лакмусовой бумажки, вносимой в выделяющиеся пары.

Убедившись в полном удалении аммиака, дают раствору остыть, при необходимости добавляют немного дистиллированной воды, прибавляют 1–2 капли метилового оранжевого и титруют, как обычно, рабочим раствором соляной кислоты. Повторяют определение несколько раз и из сходящихся отсчетов берут среднее.

Массовую долю аммиака (в %) в анализируемом образце вычисляют по формуле

$$\omega\%(\text{NH}_3) = \frac{(VN)_{\text{NaOH}} - (VN)_{\text{HCl}}}{G} \cdot \Xi_{\text{NH}_3} \cdot n \cdot 10^{-3} \cdot 100\%,$$



где $(VN)_{\text{NaOH}}$ — объем и нормальная концентрация рабочего раствора NaOH, прибавленного к аликвотной части анализируемого раствора; $(VN)_{\text{HCl}}$ — объем и нормальная концентрация рабочего раствора HCl, пошедшего на остаток щелочи; $\mathcal{E}_{\text{NH}_3}$ — молярная масса эквивалента аммиака, равная 17; n — число аликвотных частей; G — навеска образца анализируемой пробы, г.

Работа № 17. Определение соляной и борной кислот при их совместном присутствии

При титровании смеси сильной и слабой кислот важна величина константы диссоциации слабой кислоты. При значении $K_{\text{дис}} < 10^{-7}$ до начала титрования концентрация ионов водорода будет практически равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии диссоциация слабой кислоты будет практически полностью подавлена. Поэтому вначале будет оттитрована практически вся сильная кислота, а затем будет оттитрована и слабая кислота. Борная кислота является очень слабой кислотой ($K_{\text{дис}} = 6,4 \cdot 10^{-10}$), непосредственно ее оттитровать нельзя. Но если в раствор добавить некоторые органические вещества (маннит, глицерин и т.п.), то они образуют с борной кислотой более сильные комплексные кислоты, которые можно титровать прямым методом с фенолфталеином в качестве индикатора.

Реагенты

Гидроксид натрия NaOH, 0,1 н раствор.

Глицерин.

Индикаторы: метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 90%-ном этаноле.

Описание определения

Тщательно вымытую бюретку ополаскивают рабочим раствором NaOH, заполняют им «носик» и, убрав воронку, устанавливают мениск жидкости на нулевом делении.

Раствор, содержащий соляную и борную кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Ополоснув пипетку анализируемым раствором, переносят в колбу для титрования 10,00 мл, добавляют 1 каплю индикатора метилового оранжевого и титруют из бюретки по каплям щелочью до изменения окраски индикатора из розовой в чисто-желтую. Отмечают количество щелочи, пошедшей на титрование соляной кислоты. Затем в титруемый раствор добавляют 10 мл глицерина, хорошо перемешивают, добавляют 6—7 капель фенолфталеина и продолжают титрование раствором NaOH до изменения окраски из желтой в оранжево-красную. Добавляют еще 5 мл глицерина и, если оранжево-красная окраска исчезла, продолжают титрование до ее появления вновь. Объем раствора NaOH, пошедшего на титрование в присутствии фенолфталеина, соответствует содержанию борной кислоты в аликвотной порции анализируемого раствора.



Расчет количеств кислот проводят по формулам

$$m(\text{HCl}), \text{ г} = (V_1 N)_{\text{NaOH}} \cdot \text{Э}(\text{HCl}) \cdot n \cdot 10^{-3};$$

$$m(\text{H}_3\text{BO}_3), \text{ г} = (V_2 N)_{\text{NaOH}} \cdot \text{Э}(\text{H}_3\text{BO}_3) \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где $(V_1 N)_{\text{NaOH}}$ — объем и нормальная концентрация щелочи, пошедший на титрование HCl с метиловым оранжевым; $(V_2 N)_{\text{NaOH}}$ — объем и нормальная концентрация щелочи, пошедший на титрование H_3BO_3 с фенолфталеином; $\text{Э}(\text{HCl})$, $\text{Э}(\text{H}_3\text{BO}_3)$ — молярные массы эквивалентов соляной и борной кислот; n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

Работа № 18. Определение солей аммония методом замещения

Метод замещения (формальдегидный) основан на реакции:



В результате реакции образуется количество кислоты, эквивалентное количеству аммонийной соли. Эту кислоту титруют раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. В результате приведенной реакции образуется гексаметиленetetрамин (уротропин), который обеспечивает $\text{pH} > 7$. Кроме того, формальдегид часто загрязнен муравьиной кислотой, которая после взаимодействия с щелочью образует формиат натрия, имеющий щелочную реакцию.

Формальдегидный метод — один из самых точных методов определения солей аммония.

Реагенты

Гидроксид натрия NaOH , 0,1000 н раствор.

Формальдегид CH_2O , 20%-ный раствор.

Индикатор фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 90%-ном этаноле.

Описание определения

Тщательно вымытую бюретку ополаскивают рабочим раствором NaOH , заполняют им «носик» и, убрав воронку, устанавливают мениск жидкости на нулевом делении.

Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавляют туда же из бюретки 5,00 мл раствора формальдегида и оставляют на 1–2 мин, затем добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления бледно-малиновой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Примечание. В результате титрования нужно ввести поправку на содержание в формальдегиде муравьиной кислоты. Для этого в колбу для титрования отмеряют бюреткой 10,00 мл раствора формальдегида, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и полученный раствор титруют раствором гидроксида натрия. Объем гидроксида натрия делят на 2 и вычитают из объема, пошедшего на титрование исследуемого раствора.

Расчет количества аммонийной соли проводят по формуле

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}), \text{ г} = [(V - V^1) \cdot N]_{\text{NaOH}} \cdot \text{Э}(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot n \cdot 10^{-3},$$



где $[(V - V^1) \cdot N]_{\text{NaOH}}$ — объем за вычетом поправки (V^1) и нормальная концентрация NaOH, затраченного на титрование аликвотной части анализируемого раствора; $\Xi(\text{NH}_4\text{Cl})$ — молярная масса эквивалента NH_4Cl ; n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

Контрольные вопросы и задания

1. Какая реакция является основной в методе нейтрализации? На какие четыре этапа делят процесс титрования?
2. Что такое рабочий (стандартный, титрованный) раствор? Какие концентрации рабочих растворов обычно используют в методе нейтрализации?
3. Дайте определение понятий: молярная концентрация эквивалентов (нормальная концентрация), титр, титр по определяемому веществу.
4. Какое практическое значение имеют кривые титрования? Что такое скачок титрования, когда он начинается и заканчивается? От чего зависит величина скачка титрования?
5. Перечислите способы определения точки эквивалентности. Ответьте, в какой области pH лежит точка эквивалентности при титровании раствора: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой.
6. Какие вещества называются кислотно-основными индикаторами? Какие соединения используются в качестве кислотно-основных индикаторов?
7. Что называется интервалом перехода индикатора? Что такое показатель титрования индикатора? Сформулируйте правило выбора индикатора.
8. Напишите уравнения превращений индикаторов метилового оранжевого и фенолфталеина, происходящих под влиянием pH среды. Какие вещества и как можно определить методом нейтрализации с помощью этих индикаторов?
9. Приведите примеры определения веществ способом обратного титрования в методе нейтрализации.

Задачи для самостоятельного решения

- 5.1. Определите эквивалент в реакциях нейтрализации следующих веществ: а) KOH; б) KHSO_4 ; в) K_2O ; г) H_2SO_4 ; д) N_2O_5 ; е) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; ж) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
- 5.2. Каковы эквивалентные массы следующих веществ:
 - а) Na_2CO_3 при титровании по фенолфталеину (до NaHCO_3) или при титровании по метиловому оранжевому (до H_2CO_3);
 - б) NaHCO_3 при титровании до H_2CO_3 или до Na_2CO_3 ;
 - в) H_3PO_4 при титровании по фенолфталеину (до Na_2HPO_4);
 - г) B_2O_3 при титровании H_3BO_3 раствором NaOH в присутствии фенолфталеина и глицерина (до комплекса NaH_2BO_3 с глицерином);
 - д) азота при определении в виде NH_3 , когда аммиак поглощается раствором HCl, а затем избыток последнего оттитровывается раствором NaOH.
- 5.3. Сколько граммов H_2SO_4 реагируют с 10,0 мл 0,12 н раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$?
- 5.4. Из 2,500 г Na_2CO_3 приготовлено 500 мл раствора. Рассчитайте для этого раствора: а) нормальную концентрацию; б) молярную концентрацию; в) титр приготовленного раствора Na_2CO_3 ; г) титр раствора Na_2CO_3 по HCl.
- 5.5. Какова нормальная и молярная концентрация раствора H_2SO_4 , титр которого равен 0,005122?
- 5.6. Какова нормальная и молярная концентрация раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с $T_{\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,01210$?
- 5.7. а) Каков $T_{\text{HCl}/\text{NH}_3}$ для 0,1125 н раствора HCl? б) Вычислите для 0,1125 н раствора HCl молярную концентрацию, титр по HCl и титр по CaO.

5.8. Сколько граммов щелочи следует взять для приготовления 700 мл 0,15 н раствора?

5.9. Сколько граммов щелочи, содержащей 92% NaOH и 8% индифферентных примесей, следует взять для приготовления 1,5 л раствора с $T_{\text{NaOH/CaO}} = 0,00300$?

5.10. Какова нормальная концентрация раствора HCl, если на титрование 0,1946 г химически чистого Na_2CO_3 идет 20,45 мл этого раствора?

5.11. Какова молярная концентрация раствора H_2SO_4 , если на титрование 0,4519 г буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) идет 16,43 мл этого раствора?

5.12. На 1,025 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ идет 24,10 мл раствора NaOH. Рассчитайте: а) титр этого раствора, б) его титр по $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и в) его нормальную концентрацию.

5.13. При титровании на 20 мл раствора HCl с $T = 0,003512$ израсходовано 21,12 мл раствора NaOH. Вычислите: а) $T_{\text{NaOH/HCl}}$; б) T_{NaOH} ; в) $T_{\text{NaOH/H}_2\text{SO}_4}$.

5.14. Из 6,227 г буры приготовлено 250 мл раствора. 25,00 мл этого раствора реагируют с 24,17 мл раствора HCl. Рассчитайте нормальную концентрацию растворов: а) буры и б) HCl.

5.15. Сколько миллиграммов HCl содержится в растворе, если на нейтрализацию его идет 22,00 мл 0,1140М раствора Na_2CO_3 ?

5.16. Сколько миллиграммов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ содержится в растворе, если на нейтрализацию его идет 20,00 мл 0,1245 н раствора HCl?

5.17. Сколько миллиграммов Na_2CO_3 содержится в растворе, если на нейтрализацию его до H_2CO_3 идет 23,00 мл 0,1020 н раствора HCl?

5.18. Титр соляной кислоты по CaO равен 0,005670. Сколько миллилитров этой кислоты требуется для нейтрализации 0,200 г CaO?

5.19. Сколько миллилитров раствора KOH с титром 0,01111 требуется для нейтрализации 25,00 мл раствора HCl с титром 0,007777?

5.20. В 20 мл раствора HCl с титром 0,007860 было пропущено некоторое количество NH_3 . Избыток HCl оттитровали 6,30 мл раствора NaOH, 1 мл которого эквивалентен 1,025 мл раствора HCl. Определите количество NH_3 , поглощенного раствором HCl.

5.21. К 0,1500 г известняка, содержащего кроме CaCO_3 примеси, не реагирующие с кислотой, прибавлено 20 мл 0,2060 н раствора HCl, после чего избыток кислоты оттитрован 5,60 мл раствора NaOH, 1 мл которого эквивалентен 0,975 мл раствора HCl. Определите процентное содержание CO_2 в известняке.

5.22. К раствору $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ было добавлено 25,00 мл раствора NaOH ($T_{\text{NaOH}} = 0,009021$). Затем кипячением из раствора был удален NH_3 ; на оттитровывание оставшегося избытка NaOH пошло 6,30 мл HCl ($T_{\text{HCl}} = 0,007860$). Вычислите содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в растворе.

5.23. Навеску в 0,8880 г муки для определения в ней азота обработали концентрированной серной кислотой, переведя азот в аммонийную соль (NH_4HSO_4). Из последней действием щелочи был отогнан NH_3 в раствор, а избыток кислоты оттитрован 0,1962 н раствором NaOH, которого потребовалось 5,50 мл. Рассчитайте процентное содержание азота в муке.

5.24. Укажите, какой из индикаторов (метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус) пригоден для определения конца титрования: а) $\text{HCOOH} + \text{NaOH}$; б) $\text{HNO}_3 + \text{NaOH}$; в) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$; г) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$; д) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl}$.

5.25. К 20 мл 0,1 н раствора HCl прибавили 30 мл 0,1 н раствора NaOH. Чему равен pH раствора?

5.26. К 25 мл 0,1 н раствора HCl прибавили: а) 24,95 мл; б) 25,05 мл 0,1 н раствора NaOH. Чему равен pH раствора в обоих случаях?

5.27. К 25 мл 0,2 н CH_3COOH прибавили 25,1 мл раствора NaOH. Вычислите pH полученного раствора (с учетом изменения объема).



5.28. При каком рН достигается точка эквивалентности титрования 0,1 н раствора NH_4OH 0,1 н раствором HCOOH ?

5.29. При титровании 25,00 мл раствора, содержащего смесь Na_2CO_3 и NaHCO_3 , с фенолфталеином израсходовано 9,46 мл, а с метиловым оранжевым — 24,86 мл 0,1200 н раствора H_2SO_4 . Сколько граммов Na_2CO_3 и NaHCO_3 содержится в 250 мл раствора?

5.30. Постройте кривые титрования и выберите индикаторы для титрования:

- а) 0,2 н раствор HCl — 0,2 н раствором NaOH ;
- б) 0,1 н раствор H_2SO_4 — 0,1 н раствором KOH ;
- в) 0,2 н раствор CH_3COOH — 0,2 н раствором NaOH ;
- г) 0,2 н раствор NH_3 — 0,2 н раствором HCl ;
- д) 0,2М раствор Na_2CO_3 — 0,2 н раствором HCl .

Тесты

1. Укажите значение $T(\text{NaOH}/\text{P}_2\text{O}_5)$ для раствора гидроксида натрия, применяемого при определении свободного P_2O_5 в суперфосфате (титрованием H_3PO_4 до NaH_2PO_4), если на 0,2010 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при титровании расходуется 12,21 мл раствора NaOH :

- а) 0,01855;
- б) 0,00649;
- в) 0,005192;
- г) 0,05195;
- д) 0,0041.

2. Вычислите и укажите нормальную концентрацию раствора HNO_3 , если на титрование 4,00 мл его израсходовано 30 мл 0,06 н раствора NaOH :

- а) 0,0900;
- б) 0,006;
- в) 0,45;
- г) 0,045;
- д) 0,0045.

3. Если к раствору, содержащему 0,750 г щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, добавлено 10,00 мл раствора KOH , а затем избыток последнего оттитрован 2,01 мл 0,3750 н раствора HCl , то нормальная концентрация раствора KOH равна:

- а) 0,6705;
- б) 1,266;
- в) 12,660;
- г) 11,900;
- д) 1,1151.

4. Если к 25 мл 0,2 н раствора CH_3COOH прибавили 25,1 мл 0,2 н раствора NaOH , то рН полученного раствора (без учета изменения объема), равен:

- а) 5,3;
- б) 2,5;
- в) 10,0;
- г) 12,3;
- д) 11,6.

5. Лакмус при $\text{pH} = 8,3$ принимает окраску:

- а) бесцветную;
- б) желтую;
- в) красную;
- г) синюю;
- д) оранжевую.



Глава 6

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

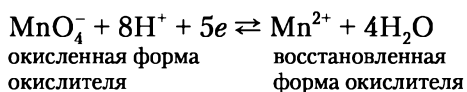
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Используемые методы титриметрического анализа этого вида основаны на реакциях окисления-восстановления. Их называют обычно по применяемому титранту, например, перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия, броматометрия и др. Рабочими растворами в этих методах служат соответственно KMnO_4 , I_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 и т.д.

6.1. Окислительный потенциал и направление окислительно-восстановительных реакций

При титровании методами окисления-восстановления происходят окислительно-восстановительные реакции.

Ион, проявляющий в реакции окислительные свойства, принимает электроны и превращается в свою восстановленную форму. Например:



Главной характеристикой окислителя и восстановителя является величина окислительно-восстановительного потенциала $\varphi_{\text{Окисл/Восст}}$, где через Окисл и Восст обозначены соответственно окисленная и восстановленная формы.

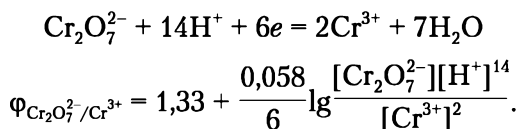
Рассчитывают его по уравнению Нернста

$$\varphi_{\text{Окисл/Восст}} = \varphi_{\text{Окисл/Восст}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Окисл}]}{[\text{Восст}]},$$

или

$$\varphi_{\text{Окисл/Восст}} = \varphi_{\text{Окисл/Восст}}^0 + \frac{0,058}{nF} \lg \frac{[\text{Окисл}][\text{H}^+]^m}{[\text{Восст}]}.$$

Например, для реакции



Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы приведены в табл. П4 приложения.

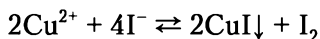


Выполняется следующее условие: *чем больше стандартный потенциал пары, тем более сильным окислителем является ее окисленная форма и тем более слабым восстановителем — восстановленная форма.*

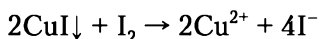
Направление окислительно-восстановительной реакции подчиняется следующему правилу: *реакция идет от большего окислительного потенциала к меньшему.*

А) *Влияние концентрации.* Если в ходе реакции изменяется концентрация какого-либо иона из окислительно-восстановительной пары, то будут изменяться и потенциалы пар.

Например, в иодометрии при взаимодействии иона меди(II) с иодид-ионом



сопоставляя окислительные потенциалы двух пар $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,15 \text{ В}$ и $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}$, можно сделать вывод, что реакция пойдет в обратном направлении:



так как окислительный потенциал $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0$ больше $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0$.

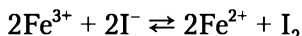
Но так как $\text{CuI}\downarrow$ — осадок, концентрация ионов $[\text{Cu}^{1+}]$ будет резко понижена (она определяется величиной ПР этого осадка).

Потенциал пары $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}\downarrow}^0$ становится больше потенциала иода:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}\downarrow}^0 = 0,86 \text{ В} > \varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}.$$

Реакция идет в прямом направлении.

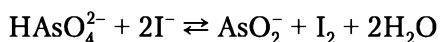
Процесс комплексобразования, когда один из ионов пары связывается в комплекс, также влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала пары. Например, в реакции



при добавлении ионов F^- ионы Fe^{3+} связываются в комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и концентрация $[\text{Fe}^{3+}]$ резко уменьшится, поэтому уменьшится и потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, определяемый выражением

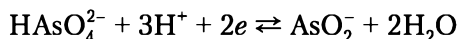
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Б) *Влияние реакции среды ($[\text{H}^+]$).* Изменение рН среды влияет на величину потенциала, а следовательно, на направление реакции. Рассмотрим влияние концентрации ионов водорода в реакции



1. При концентрации $[\text{H}^+] = 1$ окислительный потенциал $\varphi_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-}^0 = 0,56 \text{ В}$ — больше окислительного потенциала иода $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}$, поэтому роль окислителя в этой реакции будет у иона HAsO_4^{2-} и реакция идет в прямом направлении.

2. При $\text{pH} = 8$ $[\text{H}^+] = 10^{-8}$. Переход As(V) в As(III) проходит по реакции с участием ионов водорода:



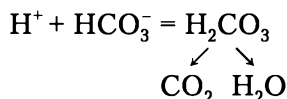
Рассчитанный по уравнению Нернста потенциал (при $[\text{HAsO}_4^{2-}] = [\text{AsO}_2^-]$ в момент равновесия) оказывается меньше окислительного потенциала иода:

$$\varphi_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2}^0 = 0,56 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}] \cdot [10^{-8}]^3}{[\text{AsO}_2^-]} = 0,11 \text{ В} < 0,56 \text{ В},$$

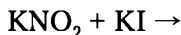
и реакция идет в обратном направлении.

Изменить направление реакции на противоположное, изменяя концентрацию ионов, возможно лишь тогда, когда соответствующие пары имеют близкие по величине стандартные окислительные потенциалы.

При проведении анализа следует учитывать правило: *если ионы H^+ потребляются при реакции, то ее надо проводить в кислой среде. Если же они образуются, то их нужно связывать щелочью (если можно) или веществами, подобными NaHCO_3 :*



Реакция



без подкисления не идет, но идет в присутствии кислоты (H_2SO_4 , HCl или CH_3COOH):

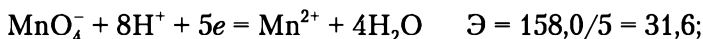


6.2. Эквивалент окислителя и восстановителя. Редокс-индикаторы. Константа равновесия

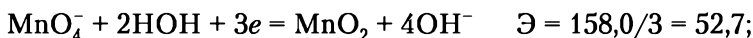
Окислители и восстановители реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Эквиваленты определяют делением молярной массы на число электронов в уравнении.

Так, перманганат калия KMnO_4 ($M = 158,0$) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному:

- в кислой среде



- в нейтральной и слабощелочной средах



- в сильнощелочной среде



Окислительный потенциал в кислой среде для иона MnO_4^- составляет 1,51 В и является более высоким, чем в нейтральной или щелочной среде. При титровании перманганатом в кислой среде, как правило, не применяют индикаторы, так как реагент сам окрашен и является чувствительным индикатором: избыточная капля KMnO_4 окрашивает раствор в бледно-розовый цвет. Это так называемое *безиндикаторное* титрование.



Применяют индикаторы, которые вступают в специфическую реакцию с окислителем или восстановителем (CNS^- с Fe^{3+} образует кроваво-красную окраску комплекса, крахмал — синюю окраску с иодом).

Существуют индикаторы, которые меняют свою окраску в зависимости от потенциала, — *редокс-индикаторы* (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Редокс-индикаторы

Индикатор	φ , В	pH	Изменение окраски
Дифениламин	0,76	0	Бесцветная — фиолетовая
Дифениламиназосульфоновая кислота	0,84	7	Бесцветная — красно-фиолетовая
N-фенилантрапиновая кислота	1,08	1	Бесцветная — красно-фиолетовая
Ферроин (на железо)	1,06	pH(1M H_2SO_4)	Красная — голубая

Константа равновесия в окислительно-восстановительных реакциях рассчитывается из стандартных потенциалов обеих окислительных пар по формуле

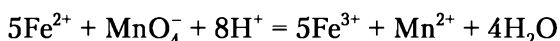
$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{окисл}}^0 - \varphi_{\text{восст}}^0) \cdot n}{0,058},$$

где $\varphi_{\text{окисл}}^0$ и $\varphi_{\text{восст}}^0$ — стандартные потенциалы пар, соответствующих взятым окислителю и восстановителю; n — число e .

Чем больше разница стандартных потенциалов обеих пар, тем больше значение константы равновесия и тем полнее идет реакция до конца.

6.3. Построение кривых титрования

Пусть, для примера, в реакции участвуют



В любой из моментов титрования раствор всегда содержит две окислительно-восстановительные пары:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}; \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}. \quad (2)$$

До точки эквивалентности (при избытке железа(II)) удобнее пользоваться уравнением (1), после точки эквивалентности — уравнением (2). Расчет потенциала в точке эквивалентности проводится по уравнению

$$\varphi = \frac{b\varphi_{\text{окисл}}^0 + a\varphi_{\text{восст}}^0}{a + b} = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6}.$$

Расчет точек кривой титрования приведен в табл. 6.2, кривая титрования — на рис. 6.1.

Расчет точек кривой титрования

KMnO ₄ , мл	Избыток		$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$	Вычисления	φ, В
	FeSO ₄	KMnO ₄				
50	—	50	50/50 = 1	—	φ = 0,77	0,77
91	—	9	91/9 ≈ 10	—	φ = 0,77 + 0,058lg10	0,828
99	—	1	99/1 ≈ 100	—	φ = 0,77 + 0,058lg10 ²	0,886
99,9	—	0,1	≈ 1000	—	φ = 0,77 + 0,058lg10 ³	0,944
100	—	—	—	—	φ = $\frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{5 + 1}$	1,387
100,1	0,1	—	—	0,1/100,1 ≈ ≈ 10 ⁻³	φ = 1,51 + $\frac{0,058}{5}$ lg10 ⁻³	1,475
101,0	1,0	—	—	1/101 ≈ ≈ 10 ⁻²	φ = 1,51 + $\frac{0,058}{5}$ lg10 ⁻²	1,487
110,0	10,0	—	—	10/110 ≈ ≈ 10 ⁻¹	φ = 1,51 + $\frac{0,058}{5}$ lg10 ⁻¹	1,498
200,0	100,0	—	—	1	φ = 1,51	1,51

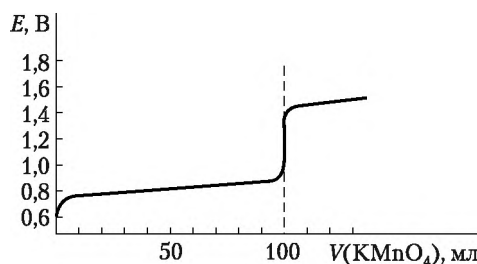


Рис. 6.1. Кривая титрования 100,0 мл 0,1 н раствора FeSO₄ 0,1 н раствором KMnO₄

Примеры расчета:

1) если к 100 мл 0,1 н раствора FeSO₄ добавили 50 мл 0,1 н раствора KMnO₄ (в избытке [Fe²⁺]), то

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,058 \lg \frac{50}{50} = 0,77 \text{ В}$$

([Fe³⁺] = V_{KMnO₄}, мл, [Fe²⁺] = 100 - V_{KMnO₄}, мл);

2) если к 100 мл FeSO₄ добавили 99,9 мл KMnO₄ (осталось Fe²⁺ 0,1 мл, образовалось Fe³⁺ 99,9 мл), то

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,058 \lg \frac{99,9}{0,1} = 0,944 \text{ В};$$

3) в конце скачка, т.е. при прибавлении 100,1 мл MnO₄⁻, имеем $\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{0,1}{100}$; [H⁺] = 1, тогда



$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{0,1 \cdot [1]^8}{100} = 1,475.$$

Скачок потенциала равен $1,475 - 0,944 = 0,531$ В.

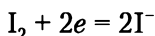
Пример 6.1. Рассчитаем окислительно-восстановительный потенциал в растворе, полученном при приливании к 20 мл 0,1 н раствора FeSO_4 18 мл 0,1 н раствора KMnO_4 .

Решение. По справочным данным $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77$ В Расчет проводят по уравнению (1). В избытке будет $[\text{Fe}^{2+}] = 2$ мл 0,1 н, а 18 мл 0,1 н KMnO_4 дадут в результате реакции $[\text{Fe}^{3+}] = 18$ мл 0,1 н. Тогда

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{18}{2}; \quad \varphi = 0,77 + \frac{0,058}{1} \cdot \lg 9 = 0,825 \text{ В.}$$

6.4. Иодометрический анализ

Иодометрический анализ основан на процессе



Окислительный потенциал иода невелик ($\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54$ В). Иод является сравнительно слабым окислителем по сравнению с перманганат-ионом ($\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,51$ В) или дихромат-ионом ($\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33$ В).

Наоборот, ионы I^- — значительно более сильные восстановители, чем Cr^{3+} или Mn^{2+} .

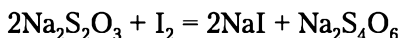
Потенциал иода $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54$ В показывает, что:

- а) все восстановители, имеющие $\varphi_{\text{окисл}}^0 < 0,54$ В, способны окисляться I_2 ;
- б) все окислители, имеющие $\varphi_{\text{окисл}}^0 > 0,54$ В, способны восстанавливаться I^- .

Иодометрию можно использовать для:

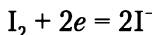
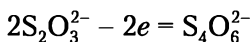
- определения восстановителей (окисляя их раствором I_2),
- определения окислителей (восстанавливая их ионами I^-).

Определение восстановителей. При взаимодействии тиосульфата натрия с иодом образуется тетраионат натрия:



Реакция идет быстро в прямом направлении, так как окислительный потенциал иода много больше окислительного потенциала тетраионат-иона ($\varphi_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 0,08$ В).

С учетом электронных переходов



молярные массы эквивалентов тиосульфата натрия и иода равны соответственно

$$\mathcal{M}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{1} = 248,8; \quad \mathcal{M}_{\text{I}_2} = 126,9/1 = 126,9.$$

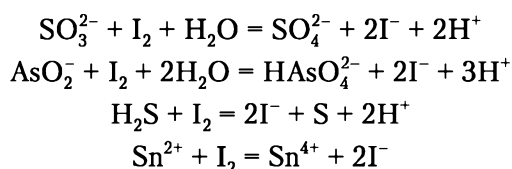
Точку эквивалентности устанавливают с помощью крахмала. Раствор крахмала образует с иодом смешанное комплексно-адсорбционное соеди-

нение интенсивно-синего цвета. При титровании иода тиосульфатом конец реакции устанавливают по обесцвечиванию синего раствора от одной капли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Раствор крахмала прибавляют в самом конце титрования, когда иода остается очень мало, и титруемый раствор будет иметь бледную (соломенно-желтую) окраску. Если прибавить крахмал раньше, когда иода в растворе еще много, то образующееся в большом количестве соединение иода с крахмалом будет медленно реагировать с тиосульфатом; поэтому раствор может быть перетитрован.

Зная нормальную концентрацию раствора иода и затраченные на титрование объемы растворов его и тиосульфата, можно рассчитать нормальную концентрацию и титр раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Наоборот, по известной нормальной концентрации или титру раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно подсчитать нормальную концентрацию и титр раствора иода.

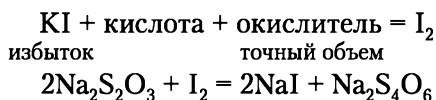
Также можно определять кислоты-восстановители: мышьяковистую (H_3AsO_3), сернистую (H_2SO_3), сероводородную и их соли, а также SnCl_2 и другие восстановители.

Примеры возможных определений восстановителей иодом:



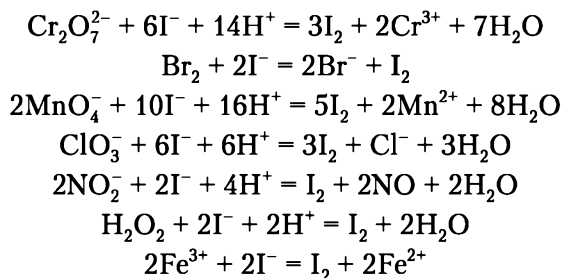
Определение окислителей. При определении окислителей нужно титровать их раствором KI . Но в таком титровании невозможно фиксировать точку эквивалентности (прекращение образования свободного иода). Поэтому применяют косвенный метод — метод замещения.

К смеси растворов иодида калия и кислоты (взятых в избытке) прибавляют с помощью пипетки точный объем окислителя. При этом окислитель выделяет из KI эквивалентное количество иода (необходимо достаточное время для завершения реакции выделения иода в темноте), который оттитровывают тиосульфатом по схеме



По этой схеме можно определять многие окислители, способные окислять ионы 2I^- в I_2 . Это Cl_2 , Br_2 , KMnO_4 , KClO_3 , CaOCl_2 (белильная известь), H_2O_2 , нитриты, Fe(III) , Cu(II) и др.

Примеры возможных определений окислителей:



Наименьшая концентрация иода, которую можно обнаружить в присутствии крахмала, — 10^{-6} – $2 \cdot 10^{-5}$ н (при избытке крахмала).

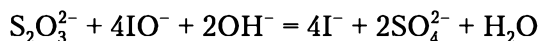
Условия проведения иодометрических определений. Так как окислительный потенциал иода невелик, то многие иодометрические реакции обратимы и доходят до конца только при создании определенных условий.

1. Титрование ведут на холоде, так как I_2 летуч, а также с повышением температуры понижается чувствительность крахмала как индикатора.

2. Титрование нельзя проводить в сильнощелочной среде, так как I_2 реагирует со щелочами:

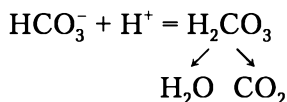


Ионы гипоиодита (IO^-) являются более сильными окислителями, чем I_2 , они окисляют тиосульфат частично до сульфата:



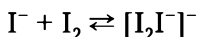
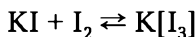
Чем больше $[OH^-]$ в растворе, тем большее количество тиосульфата превращается в сульфат, pH раствора не должен превышать 9.

Избыток ионов $[H^+]$ связывают прибавлением $NaHCO_3$:



pH ≈ 8 не мешает титрованию.

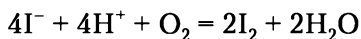
3. Необходимо применять избыток KI. Это способствует растворению выделяющегося I_2 :



(по мере титрования реакция сдвигается влево), избыток KI ускоряет реакцию между I^- и окислителем.

4. К титрованию I_2 приступают по истечении некоторого времени.

5. Свет ускоряет побочную реакцию:



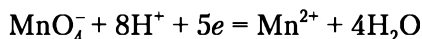
Анализируемый раствор с выделяющимся иодом выстаивают в темноте в течение 5 мин.

6.5. Применение методов редоксометрии для анализа

6.5.1. Перманганатометрия

Метод перманганатометрии основан на реакциях окисления восстановителей ионом перманганата. Окисление может проводиться как в кислой, так и в щелочной (или нейтральной) среде.

При окислении в кислой среде ион MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} по реакции



Молярная масса эквивалента KMnO_4 равна

$$\Xi = \frac{158,03}{5} = 31,61.$$

Окислительный потенциал в кислой среде для $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ составляет 1,51 В и является более высоким, чем в нейтральной ($\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2\downarrow$, $\varphi^0 = 0,59$ В) или щелочной среде. При титровании перманганатом в кислой среде, как правило, не применяют индикаторы, так как реагент сам окрашен и является чувствительным индикатором: избыточная капля KMnO_4 окрашивает раствор в бледно-розовый цвет. Применять безиндикаторное титрование в нейтральной среде на фоне бурого осадка $\text{MnO}_2\downarrow$ и в щелочной — на фоне зеленой окраски иона MnO_4^- затруднительно.

Работа № 19. Приготовление рабочего раствора перманганата калия

Приготовить титрованный раствор перманганата калия по точной навеске нельзя, так как он не соответствует требованиям, предъявляемым к установочным веществам. KMnO_4 всегда содержит примеси продуктов восстановления, например MnO_2 . Кроме того, он легко разлагается под влиянием восстановителей — аммиака, органических веществ и др. Титр его необходимо устанавливать не ранее, чем через 7–10 дней после приготовления раствора.

Реагенты

Перманганат калия KMnO_4 .

Серная кислота H_2SO_4 , 2 н раствор.

Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Описание определения

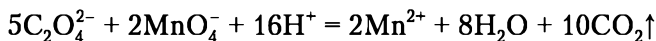
А) Приготовление 500 мл приблизительно 0,02 н раствора перманганата калия

Для приготовления 500 мл 0,02 н раствора перманганата калия взвешивают на технических весах около 0,32 г KMnO_4 . Далее отмеряют цилиндром 0,5 л дистиллированной воды для растворения навески. Так как кристаллы KMnO_4 растворяются довольно медленно, часть взятой воды нагревают почти до кипения и ее небольшими порциями обрабатывают при тщательном перемешивании навеску KMnO_4 в стакане или колбе. Время от времени осторожно сливают жидкость с кристаллов в другую емкость, заменяя ее новой порцией горячей воды. Приготовленный охлажденный раствор переливают в склянку из темного стекла, добавляют туда же оставшуюся воду и, тщательно перемешав, оставляют на 7–10 дней.

Б) Приготовление 250 мл стандартного 0,02 н раствора щавелевой кислоты

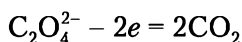
Наиболее удобными установочными веществами являются оксалат натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Протекающая при титровании этих веществ перманганатом суммарная реакция соответствует уравнению



Эта реакция является примером автокаталитической реакции, протекающей через несколько промежуточных стадий. Катализатором является ион Mn^{2+} , который накапливается в процессе реакции. В начальный момент реакция между MnO_4^- и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ протекает очень медленно, но когда концентрация иона Mn^{2+} достигает определенной величины, реакция начинает протекать с большой скоростью.

Окисление ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ происходит по схеме



Молярная масса эквивалента щавелевой кислоты равна

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,06}{2} = 63,03.$$

Навеску щавелевой кислоты, необходимую для приготовления 250 мл 0,02 н стандартного раствора, рассчитывают по формуле

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C_n \cdot \mathcal{E}_{\text{щ.к.}} \cdot V(\text{л}) = 0,02 \cdot 63,03 \cdot 0,25 \approx 0,315 \text{ г.}$$

Рассчитанную навеску взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу на 250 мл, растворяют в холодной дистиллированной воде до метки и тщательно перемешивают, затем вычисляют титр и нормальную концентрацию раствора по формулам

$$T_{\text{щ.к.}} = \frac{\text{Навеска}}{\text{Объем}}, \text{ г/мл; } N_{\text{щ.к.}} = \frac{T_{\text{щ.к.}} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{щ.к.}}}.$$

В) Установление нормальной концентрации раствора KMnO_4 по щавелевой кислоте

Помещают в колбу для титрования 10—15 мл 2 н раствора серной кислоты и нагревают до 80—85°C. К нагретому раствору прибавляют пипеткой 10,00 мл щавелевой кислоты.

Раствором KMnO_4 заполняют бюретку и устанавливают уровень жидкости на нуле. Далее раствор KMnO_4 приливают по каплям к горячему раствору исходного вещества. Каждую следующую каплю прибавляют после того, как исчезнет окраска от предыдущей капли. Первые капли раствора KMnO_4 обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного Mn^{2+} , являющегося катализатором для этой реакции, дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Закончить титрование следует в момент, когда одна капля раствора окрасит весь раствор в бледно-розовый цвет, не исчезающий в течение 30 с.

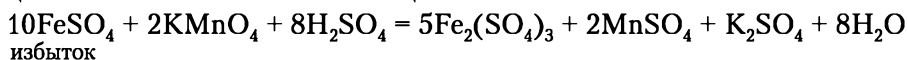
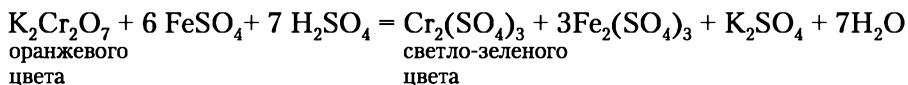
Точное титрование проводят не менее трех раз, из сходящихся отсчетов берут среднее и рассчитывают нормальную концентрацию KMnO_4 :

$$N_2 = \frac{V_1 \cdot N_1}{V_2},$$

где V_1 и N_1 — объем (мл) и нормальная концентрация раствора щавелевой кислоты, а V_2 и N_2 — раствора KMnO_4 .

Работа № 20. Определение хрома в $K_2Cr_2O_7$ методом обратного титрования с $KMnO_4$

К анализируемому раствору бихромата калия добавляется заведомо избыточный объем раствора восстановителя (соль Мора), а оставшийся после реакции восстановитель оттитровывают рабочим раствором перманганата калия:



Титрование проводят без индикатора. В точке эквивалентности второй реакции на фоне светло-зеленой окраски $Cr_2(SO_4)_3$ избыточная капля раствора $KMnO_4$ окрашивает раствор в бледно-розовый цвет (предшествует розовой окраске серый цвет — цвет «холодной воды»).

Реагенты

Перманганат калия $KMnO_4$, 0,02000 н раствор.

Соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, ~ 0,02 н раствор.

Серная кислота H_2SO_4 , 2 н раствор.

Описание определения

Раствором $KMnO_4$ заполняют бюретку и устанавливают уровень жидкости на нуле.

Анализируемый раствор разбавляют в мерной колбе до метки и тщательно перемешивают.

Отдельно определяют нормальную концентрацию Fe^{2+} в соли Мора.

А) Определение нормальной концентрации соли Мора

Ополоснув раствором соли Мора пипетку, переносят 10,00 мл этого раствора в колбу для титрования. Затем добавляют 8—10 мл 2 н раствора H_2SO_4 и на холоде (при нагревании Fe^{2+} окисляется кислородом воздуха до Fe^{3+}) титруют рабочим раствором перманганата калия до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при встряхивании в течение 1—2 мин.

Точное титрование проводят не менее трех раз, из сходящихся отсчетов берут среднее и рассчитывают нормальную концентрацию $FeSO_4$:

$$N_2 = \frac{V_1 \cdot N_1}{V_2},$$

где V_1 и N_1 — объем (мл) и нормальная концентрация раствора $KMnO_4$, а V_2 и N_2 — раствора $FeSO_4$.

Б) Определение хрома в $K_2Cr_2O_7$

В коническую колбу для титрования отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора, добавляют туда же другой пипеткой 25,00 мл соли Мора и 10 мл 2 н H_2SO_4 (следует обратить внимание на изменение окраски раствора с оранжевой в светло-зеленую). Затем приступают к титрованию пробы раствором $KMnO_4$ до появления бледно-розовой окраски от одной избыточной капли раствора перманганата калия.



Повторяют титрование несколько раз и для расчета берут среднее значение близких результатов.

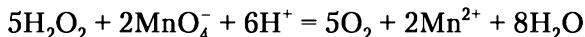
Расчет количества хрома по результатам титрования проводят по формуле

$$m(\text{Cr}), \text{ г} = [(VN)_{\text{FeSO}_4} - (VN)_{\text{KMnO}_4}] \cdot \mathcal{E}_{\text{Cr}} \cdot 10^{-3},$$

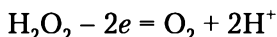
где $(VN)_{\text{FeSO}_4}$ — объем и нормальная концентрация раствора соли Мора; $(VN)_{\text{KMnO}_4}$ — рабочего раствора перманганата калия; \mathcal{E}_{Cr} — молярная масса эквивалента хрома ($\mathcal{E}_{\text{Cr}} = 52,01/3 \approx 17$).

Работа № 21. Определение содержания пероксида водорода

Определение пероксида водорода основано на реакции



H_2O_2 в этой реакции играет роль восстановителя:



и молярная масса его эквивалента равна

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M}{n} = \frac{34,02}{2} = 17,01,$$

где n — число электронов.

Реагенты

Перманганат калия KMnO_4 , 0,02000 н раствор.

Серная кислота H_2SO_4 , 2 н раствор.

Описание определения

Анализируемый раствор, содержащий H_2O_2 , налитый в мерную колбу, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть его 10,00 мл переносят в колбу для титрования, подкисляют ~5 мл 2 н H_2SO_4 и титруют из бюретки раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски от одной избыточной капли раствора. Повторяют титрование несколько раз и для расчета берут среднее значение близких результатов.

Расчет количества H_2O_2 (г) по результатам титрования проводят по формуле

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = (VN)_{\text{KMnO}_4} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot 10^{-3} \cdot n,$$

где $(VN)_{\text{KMnO}_4}$ — объем и нормальная концентрация раствора KMnO_4 , затраченного на титрование аликвотной части раствора; $\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — молярная масса эквивалента H_2O_2 ; n — число аликвотных частей раствора.

6.5.2. Иодометрия

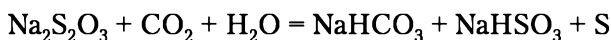
Работа № 22. Приготовление рабочего раствора тиосульфата натрия

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ представляет собой кристаллическое вещество. Кристаллизационная вода постепенно выветривается, и через некоторое время действительный состав соли перестает соответствовать ее формуле.

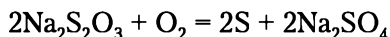


Концентрация раствора тиосульфата при хранении изменяется под влиянием:

а) диоксида углерода, растворенного в воде, —

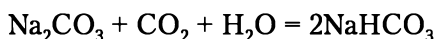


б) кислорода воздуха —



в) микроорганизмов (тиобактерии разлагают тиосульфат, следствием этого является интенсивное выделение серы и помутнение).

При приготовлении раствора тиосульфата для уменьшения влияния перечисленных факторов на процесс разложения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ растворяют в воде, из которой CO_2 удален кипячением, а также защищают растворы тиосульфата от проникновения CO_2 хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью (смесью CaO и NaOH). Можно вводить в раствор тиосульфата небольшое количество карбоната натрия. В этом случае CO_2 реагирует в первую очередь с карбонатом натрия:



Для предупреждения влияния тиобактерий (при длительном хранении раствора тиосульфата) в качестве антисептика можно прибавить на 1 л раствора около 10 мг иодида ртути, или хлороформа, или фенола.

Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ готовят по приблизительной навеске. После приготовления раствор тиосульфата оставляют на 7–10 дней в темном месте.

Реагенты

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,02000 н раствор.

Серная кислота H_2SO_4 , 2 н раствор.

Иодид калия KI , 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,02 н раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Описание определения

А) Приготовление 500 мл приблизительно 0,02 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, необходимую для приготовления 500 мл 0,02 н раствора, рассчитывают следующим образом:

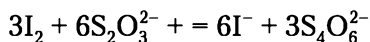
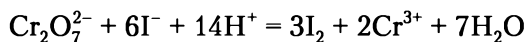
$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = C_n \cdot \Xi_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V(\text{л}) = 0,02 \cdot 248,2 \cdot 0,5 \approx 2,5 (\text{г}).$$

Рассчитанную навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ взвешивают на технических весах и растворяют в свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Для большей устойчивости титра добавляют к раствору 0,1 г Na_2CO_3 и воды до 500 мл. Раствор переливают в склянку темного стекла, плотно закрывают и оставляют для стабилизации до следующего занятия.

Б) Приготовление 250 мл стандартного раствора 0,02000 дихромата калия

Установочными веществами для $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ могут служить любые окислители, но с сильными окислителями тиосульфат натрия реагирует нестехиометрично, поэтому удобнее всего использовать метод замещения с дихроматом калия:





Молярная масса эквивалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна

$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{6} = 49,03.$$

Рассчитанную навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C_{\text{н}} \cdot \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V(\text{л}) = 0,02 \cdot 49,03 \cdot 0,25 = 0,2453 \text{ (г)}$$

взвешивают на аналитических весах, количественно переносят ее в мерную колбу емкостью 250 мл, растворяют в воде, разбавляют раствор до метки и тщательно перемешивают. Титр и нормальную концентрацию рассчитывают по формулам

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{\text{Навеска}}{\text{Объем}}, \text{ г/мл}; \quad N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}.$$

В) Установление нормальной концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по стандартному раствору дихромата калия

Приступая к титрованию, наполняют бюретку раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и устанавливают уровень жидкости в ней на нуле.

В большую коническую колбу приливают мензуркой 10 мл 10%-ного раствора KI и 10 мл 2 н раствора H_2SO_4 . К полученной смеси прибавляют пипеткой 10,00 мл стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и, накрыв колбу часовым стеклом, чтобы предупредить потери от улетучивания иода, для полноты завершения реакции оставляют смесь в темноте на 5 мин. После этого смесь разбавляют до 50 мл дистиллированной водой и приступают к титрованию. Сначала титруют без индикатора. Когда же окраска раствора из темно-бурой превратится в бледно-желтую (цвет соломы), прибавляют 3 мл раствора крахмала и продолжают титровать до перехода синей окраски в бледно-зеленую от одной капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сделав отсчет по бюретке, проверяют точность титрования, прибавив к оттитрованному раствору одну каплю стандартного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Если раствор не перетитрован, должна появиться устойчивая синяя окраска.

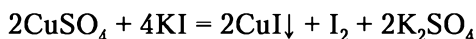
Точное титрование проводят не менее трех раз, из сходящихся отсчетов берут среднее и рассчитывают нормальную концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по формуле

$$N_2 = \frac{V_1 \cdot N_1}{V_2},$$

где V_1 и N_1 — объем (мл) и нормальная концентрация раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а V_2 и N_2 — раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Работа № 23. Определение содержания меди

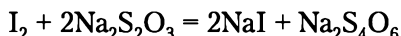
Иодометрическое определение меди основано на резком повышении потенциала пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ при протекании в системе конкурирующей реакции образования малорастворимого соединения CuI



($\text{PP}_{\text{CuI}} = 5 \cdot 10^{-12}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,15 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,86 \text{ В}$).

Только пара $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}\downarrow$ может проявлять свойства окислителя по отношению к паре $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}$).

Как и другие окислители в иодометрии, медь определяют методом замещения, титруя выделившийся иод (эквивалентный содержанию меди) тиосульфатом натрия:



Реагенты

Серная кислота H_2SO_4 , 2 н раствор.

Иодид калия KI, 10%-ный раствор.

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,02000 н раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Описание определения

В колбу для титрования отмеряют цилиндром 10 мл 2 н раствора серной кислоты, 10 мл 10%-ного раствора KI. Вносят туда же пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора, содержащего медь. Колбу накрывают часовым стеклом и выдерживают в темноте в течение 5 мин.

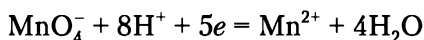
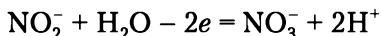
Выделившийся иод разбавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют из бюретки тиосульфатом натрия, пока окраска раствора из темно-бурой не превратится в бледно-желтую (цвет соломы). Затем прибавляют 3 мл раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания синего раствора от одной избыточной капли раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. По результатам трех сходящихся результатов титрования рассчитывают содержание меди в анализируемой пробе:

$$m(\text{Cu}), \text{ г} = (VN)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{Cu}} \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где $(VN)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем и нормальная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; \mathcal{E}_{Cu} — молярная масса эквивалента меди, равная 63,55; n — число аликвотных частей в колбе с анализируемым раствором.

Работа № 24. Определение содержания нитритов в растворе

В кислой среде перманганат калия легко окисляет нитрит-ионы до нитрат-ионов:



Молярная масса эквивалента NaNO_2 равна

$$\mathcal{E}_{\text{NaNO}_2} = \frac{M(\text{NaNO}_2)}{2} = \frac{69,00}{2} = 34,50.$$

Однако подкислять раствор нитрита недопустимо, так как при этом образуются летучие оксиды — NO и NO_2 . Поэтому подкисляют раствор пер-



манганата калия и к определенному объему его, взятому в избытке, приливают известный объем раствора нитрита натрия. По завершении этой реакции, идущей довольно медленно, к смеси добавляют иодид калия, который избыточным перманганатом окисляется до свободного иода. Выделившийся иод оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия.

Реагенты

Перманганат калия KMnO_4 , 0,02000 н раствор.

Серная кислота H_2SO_4 , 2 н раствор.

Иодид калия KI , твердый.

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,02000 н раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Описание определения

В колбу для титрования наливают пипеткой 25,00 мл перманганата калия, подкисляют его 10 мл 2 н раствора серной кислоты и вносят пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора нитрита натрия. Для количественного завершения реакции закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 мин, осторожно взбалтывая время от времени.

Затем к раствору, содержащему избыток перманганата калия, прибавляют 2 г твердого иодида калия, перемешивают смесь, накрывают колбу часовым стеклом и оставляют в темноте на 5 мин.

Раствор разбавляют 100 мл дистиллированной воды и титруют выделившийся иод раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сначала до бледно-желтого цвета, затем добавляют 3 мл крахмала и синий раствор дотитровывают до обесцвечивания от одной избыточной капли раствора тиосульфата натрия.

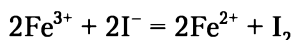
Титрование повторяют несколько раз и по среднему значению из сходящихся результатов рассчитывают содержание нитрита по формуле

$$m(\text{NaNO}_2), \text{ г} = [(VN)_{\text{KMnO}_4} - (VN)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}] \Xi_{\text{NaNO}_2} \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где $(VN)_{\text{KMnO}_4}$ — объем и нормальная концентрация KMnO_4 , прибавленного к аликвотной части нитрита натрия; $(VN)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем и нормальная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование иода (количество иода эквивалентно избытку KMnO_4); Ξ_{NaNO_2} — молярная масса эквивалента NaNO_2 ; n — число аликвотных частей.

Работа № 25. Определение железа(III) и меди(II) при их совместном присутствии

Ионы железа(III) количественно окисляют иодид-ионы по уравнению



Окислительный потенциал $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ больше потенциала иода: $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$; $\varphi_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,54 \text{ В}$.

Если связать Fe^{3+} в прочный комплекс, то его окислительный потенциал резко уменьшится и иодид-ионы им окисляться не будут. Комплексообразующими реагентами могут быть пирофосфат-, фторид-ионы или ЭДТА. На этом основано устранение мешающего влияния Fe^{3+} (его маскирование)

при анализе других ионов металлов. Так, в присутствии пирофосфат-иона железо образует комплекс $[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$ ($K_{\text{н}} = 2,8 \cdot 10^{-6}$) и окислительный потенциал пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$ становится больше.

Реагенты

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,02000 н раствор.

Пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 5%-ный раствор.

Иодид калия KI, 10%-ный раствор.

Соляная кислота HCl, 2 н раствор.

Крахмал, свежеприготовленный 1%-ный раствор.

Описание определения

А) Определение меди

В колбу для титрования отмеряют цилиндром 10 мл 2 н раствора соляной кислоты, 10 мл 10%-ного раствора KI. Вносят туда же пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора. Колбу накрывают часовым стеклом и выдерживают в темноте в течение 5 мин.

Выделившийся иод разбавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют из бюретки тиосульфатом натрия, пока окраска раствора из темно-бурой не превратится в бледно-желтую (цвет соломы). Затем прибавляют 3 мл раствора крахмала и продолжают титровать до тех пор, пока суспензия не станет белой от одной избыточной капли раствора тиосульфата натрия.

По результатам трех сходящихся результатов титрования рассчитывают содержание меди в анализируемой пробе:

$$m(\text{Cu}), \text{ г} = (V_1 N)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \text{Э}_{\text{Cu}} \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где $(V_1 N)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — объем и нормальная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование меди; Э_{Cu} — молярная масса эквивалента меди, равная 63,55; n — число аликвотных частей в колбе с анализируемым раствором.

Б) Определение суммы железа и меди

Аликвотную часть анализируемого раствора 10,00 мл переносят пипеткой в коническую колбу для титрования вместимостью 150 мл. Затем добавляют 2 мл раствора HCl, 10 мл раствора KI, выдерживают 5 мин в темноте и титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 3 мл крахмала и синий раствор дотитровывают до тех пор, пока суспензия не станет белой от одной избыточной капли раствора тиосульфата натрия.

По результатам трех сходящихся результатов титрования рассчитывают содержание железа в анализируемой пробе:

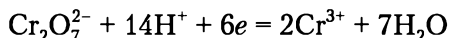
$$m(\text{Fe}), \text{ г} = (V_2 - V_1) N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \text{Э}_{\text{Fe}} \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где V_1 — объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на определение меди; V_2 — объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на определение суммы железа и меди; $(N)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — нормальная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; Э_{Cu} — молярная масса эквивалента меди, равная 63,55; Э_{Fe} — молярная масса эквивалента железа, равная 55,85; n — число аликвотных частей в колбе с анализируемым раствором.



6.5.3. Хроматометрия

Хроматометрия — метод, основанный на использовании дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в качестве окислителя (иногда возможно использовать хромат калия K_2CrO_4). Процесс восстановления иона $Cr_2O_7^{2-}$ происходит по схеме



Молярная масса эквивалента $K_2Cr_2O_7$ равна

$$\Theta = \frac{M(K_2Cr_2O_7)}{6} = 49,03.$$

Титрование дихроматом всегда проводят в кислой среде (его окислительный потенциал составляет 1,36 В). Хроматометрию можно успешно применять для определения почти всех восстановителей, определяемых перманганатометрически.

Хроматометрия имеет даже некоторые преимущества перед перманганатометрией.

$K_2Cr_2O_7$ легко получить в химически чистом виде перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием при $150^\circ C$. Поэтому стандартный раствор его можно приготовить по точной навеске.

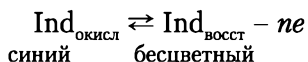
Растворы $K_2Cr_2O_7$ чрезвычайно устойчивы при хранении в закрытых сосудах; он не разлагается даже при кипячении подкисленного раствора и практически не изменяется при стоянии раствора.

Кроме того, дихромат калия труднее, чем перманганат, восстанавливается органическими веществами. Поэтому он не окисляет случайные примеси органических веществ.

Наконец, дихромат калия не окисляет (без нагревания) хлорид-ионы. Это позволяет титровать им восстановители в солянокислой среде.

Индикатором при хроматометрическом титровании чаще всего служит дифениламин, окрашивающий раствор в синий цвет при малейшем избытке дихромата.

Дифениламин относится к группе так называемых редокс-индикаторов. В отличие от кислотно-основных индикаторов они представляют собой окислительно-восстановительные системы, изменяющие окраску при переходе восстановленной формы в окисленную или наоборот по схеме

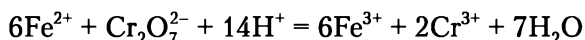


Окислительно-восстановительный потенциал дифениламина составляет +0,76 В.

К редокс-индикаторам, кроме дифениламина, относятся дифенилбензидин, фенилантраниловая кислота и др.

Работа № 26. Определение железа(II) в растворе

Титрование железа(II) основано на реакции



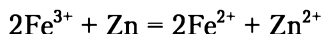
В процессе титрования Fe^{2+} в растворе накапливаются ионы Fe^{3+} , окислительный потенциал системы $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ повышается, что приводит к преж-



двухвалентному окислению дифениламина. Поэтому синяя окраска может появиться, когда точка эквивалентности еще не достигнута.

Чтобы понизить окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, к раствору, кроме дифениламина и серной кислоты, прибавляют еще фосфорную кислоту H_3PO_4 . Последняя маскирует мешающие ионы Fe^{3+} , связывая их в прочный бесцветный комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$.

Растворы солей железа(II) часто содержат ионы железа(III), поэтому перед титрованием необходимо восстановить Fe^{3+} до Fe^{2+} . Для восстановления применяют металлы (цинк, кадмий и т.п.) и другие восстановители:



Избыток цинка удаляют из раствора фильтрованием.

Реагенты

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,02000 н раствор.

Серная кислота H_2SO_4 , 2 н раствор.

Фосфорная кислота H_3PO_4 , концентрированная, с плотностью 1,70.

Индикатор дифениламин, 1%-ный раствор в концентрированной H_2SO_4 .

Описание определения

В мерной колбе емкостью 100 мл получают анализируемый раствор, в котором все железо предварительно восстановлено до железа(II). Раствор в колбе разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают.

Ополоснув полученным раствором пипетку, переносят 10,00 мл полученного раствора в колбу для титрования, прибавляют 1–2 капли раствора дифениламина, 3 мл фосфорной кислоты и 5 мл 2 н раствора серной кислоты.

Полученную смесь титруют из бюретки стандартным раствором дихромата калия до появления устойчивой (не исчезающей при встряхивании) сине-фиолетовой окраски раствора.

По среднему значению трех титрований вычисляют массу железа в анализируемом растворе:

$$m(\text{Fe}), \text{г} = (VN)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \mathcal{E}_{\text{Fe}^{2+}} \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где $(VN)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ — объем и нормальная концентрация раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\mathcal{E}_{\text{Fe}^{2+}}$ — молярная масса эквивалента железа, равная 55,85; n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

Контрольные вопросы и задания

1. Как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм? Учитывая величину стандартных окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{I}_2/2\text{I}^-$, укажите, в каком направлении должна идти реакция между ними. Пригодна ли эта реакция для иодометрического определения ионов железа(III)?

2. Как зависит величина окислительно-восстановительного потенциала от концентрации ионов водорода?

3. Какова связь между константами равновесия окислительно-восстановительных реакций и стандартными потенциалами реагирующих веществ?



4. Какие индикаторы применяются в редоксометрии? Какой химический процесс является причиной перемены их окраски?
5. От каких факторов зависит скорость реакций окисления-восстановления?
6. Какие реакции называют индуцированными (сопряженными)?
7. Укажите, какие рабочие растворы применяют в перманганатометрии, иодометрии, хроматометрии.

Задачи для самостоятельного решения

- 6.1. Рассчитайте величину $\Phi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0$ в вольтах при $[\text{IO}_3^-] = [\text{I}^-]$, если: а) $[\text{H}^+] = 0,1$ моль/л; б) $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л.
- 6.2. Рассчитайте константы равновесия следующих реакций при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л:
 а) $\text{IO}_3^- + 6\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 б) $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 На основании расчетов ответьте, в каком направлении пойдут реакции и являются ли они практически необратимыми.
- 6.3. Выведите формулы для вычисления констант равновесия следующих реакций:
 а) $\text{Sn}^{2+} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{I}^-$
 б) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 и найдите их числовые значения. Какая из указанных реакций протекает более полно?
- 6.4. Постройте кривую титрования 0,1 н раствора соли железа(II) 0,1 н раствором соли церия(IV). При этом учтите, что Ce^{4+} восстанавливается до Ce^{3+} и $\Phi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,55$ В. Определите потенциал в точке эквивалентности.
- 6.5. Постройте кривую титрования 0,1 н раствора соли железа(II) 0,1 н раствором KClO_3 при концентрации $[\text{H}^+]$, равной 1 моль/л. Определите (в вольтах): а) область скачка; б) точку эквивалентности.
- 6.6. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал в растворе, полученном приливанием к 20 мл 0,1 н раствора Na_3AsO_4 18 мл 0,1 н раствора I_2 при $\text{pH} = 9$.
- 6.7. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал раствора в точке эквивалентности титрования 0,1 н раствора FeSO_4 0,1 н раствором KMnO_4 (при $\text{pH} = 0$).
- 6.8. Найдите: а) титр; б) нормальную и молярную концентрации; в) титр $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по иоду раствора, для приготовления 1 л которого было взято 5,200 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- 6.9. Сколько граммов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ необходимо взять для приготовления 1 л раствора с титром по железу, равным 0,002792?
- 6.10. Навеска в 2,750 г химически чистого KBrO_3 растворена в мерной колбе на 1000 мл, и объем раствора доведен до метки. Найдите: а) титр раствора; б) нормальность; в) титр раствора по сурьме; г) титр раствора по иоду.
- 6.11. Для определения титра раствора перманганата калия взято 0,3310 г оксалата натрия. Навеска растворена в мерной колбе емкостью 50 мл. На титрование 10 мл этого раствора расходуется 14,75 мл раствора перманганата калия. Определите: а) нормальную концентрацию KMnO_4 ; б) титр перманганата по оксалату натрия.
- 6.12. Нормальная концентрация раствора HNO_3 как кислоты равна 0,1121. Найдите ее нормальную концентрацию как окислителя в реакции восстановления до NO .
- 6.13. Рассчитайте нормальную концентрацию раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в реакциях окисления, если для реакций осаждения этот раствор имеет концентрацию 0,1000 н.
- 6.14. Раствор азотной кислоты плотностью 1,185 содержит 30,1% HNO_3 . Рассчитайте ее нормальную концентрацию в реакциях окисления, если при этом HNO_3 восстанавливается до NO .
- 6.15. Какую навеску $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ надо взять, чтобы на титрование ее шло 20 мл 0,1 н раствора KMnO_4 ?

6.16. Навеску в 0,2133 г руды растворили в соляной кислоте; содержащееся в пробе железо восстановили до Fe^{2+} и затем оттитровали 0,117 н раствором KMnO_4 , которого потребовалось 17,20 мл. Найдите процентное содержание железа в руде.

6.17. К навеске 0,1200 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ добавили избыток KI и соляной кислоты и выделившийся иод оттитровали 22,85 мл раствора тиосульфата. Найдите: а) нормальную концентрацию $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и б) его титр по иоду.

6.18. На титрование 20 мл раствора иода пошло 21,35 мл 0,1135 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Каковы: а) нормальная концентрация раствора иода; б) его титр?

6.19. К раствору KI , содержащему серную кислоту, прибавили 20 мл 0,1133 н раствора KMnO_4 и выделившийся иод оттитровали 25,9 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Какова нормальная концентрация раствора тиосульфата?

6.20. Какой объем 0,1 н раствора KMnO_4 достаточен для окисления: а) 0,2 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; б) Fe^{2+} из навески 0,40 г руды, содержащей около 50% железа?

6.21. Навеску в 0,2138 г руды растворили в соляной кислоте; содержащееся в пробе железо восстановили до Fe^{2+} и затем оттитровали 0,1117 н раствором KMnO_4 , которого потребовалось 17,20 мл. Найдите процентное содержание железа в руде.

6.22. Из навески стали в 1,021 г после ряда операций содержащийся в ней марганец был переведен в раствор в виде MnO_4^- , на титрование которого пошло 12,4 мл 0,0300 н раствора NaNO_2 . Найдите процентное содержание марганца в стали.

6.23. Навеска 0,3420 г сульфита натрия растворена в мерной колбе емкостью 100 мл. К 20 мл этого раствора прилито 40 мл 0,05 н раствора иода. На титрование полученной смеси пошло 25 мл 0,05 н раствора тиосульфата. Определите процентное содержание сульфита натрия в образце.

6.24. Для определения H_2S к 25,00 мл его раствора прибавили 40,00 мл 0,02352 н раствора иода, после чего избыток не вошедшего в реакцию иода оттитровали 0,02535 н раствором тиосульфата, которого использовано 11,25 мл. Сколько граммов H_2S содержится в 1 л исследуемого раствора?

6.25. К 2,50 мл раствора KClO_3 было прибавлено 25,00 мл 0,1200 н раствора FeSO_4 , избыток которого затем оттитровали 5,00 мл 0,1100 н раствора KMnO_4 . Рассчитайте процентное содержание KClO_3 в растворе, если плотность этого раствора равна 1,020.

6.26. Сколько процентов кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержит образец технического железного купороса, если навеска его массой 7,150 г растворена в мерной колбе емкостью 250,0 мл и на титрование 25,00 мл этого раствора расходуется 24,50 мл 0,09860 н раствора перманганата калия?

6.27. На титрование 20,0 мл раствора иода пошло 25,5 мл 0,1138 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определите нормальность раствора иода (укажите правильное число значащих цифр).

Тесты

1. Для приготовления 2 л раствора с титром по железу, равным 0,002792 г/мл, необходимо взять $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, г:

- а) 2,8;
- б) 5,6;
- в) 7,2;
- г) 4,9;
- д) 3,5.

2. Если на титрование раствора пошло 20 мл 0,1040 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то в анализируемом растворе содержится иода, мг:

- а) 201;
- б) 264;
- в) 315;



- г) 85;
- д) 172.

3. Для определения свинца в руде взята навеска руды 5,0000 г. После растворения ее в кислоте Pb^{2+} осажден в виде $PbCrO_4$, осадок отфильтрован, промыт и растворен в смеси HCl и KI . Выделенный при этой реакции иод оттитрован 42,00 мл 0,5000 н $Na_2S_2O_3$. Процентное содержание свинца в руде равно:

- а) 58,00;
- б) 12,50;
- в) 35,73;
- г) 7,50;
- д) 43,52.

4. Окислительно-восстановительный потенциал (в мВ) в растворе, полученном при добавлении к 20 мл 0,1 н $FeSO_4$ 18 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ ($\varphi^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51$ В, $\varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ В), равен:

- а) 825;
- б) 8,35;
- в) 215;
- г) 175;
- д) 300.

5. Значение эквивалента пероксида водорода H_2O_2 в реакции с KI равно:

- а) 34,0;
- б) 8,5;
- в) 24,2;
- г) 17,01;
- д) 49,4.



Глава 7

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

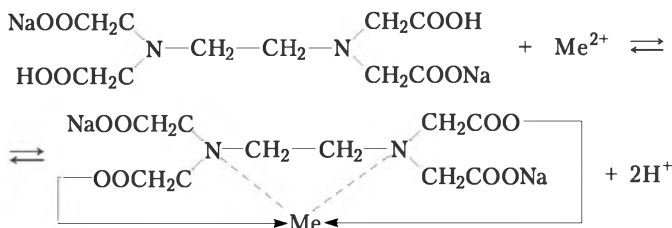
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

7.1. Общая характеристика комплексонометрического титрования

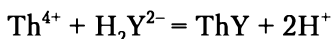
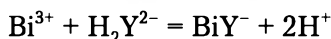
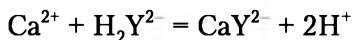
Аминополикарбоновые кислоты и их производные образуют со многими металлами весьма прочные комплексы, в связи с чем они получили название *комплексонов*, а метод — *комплексонометрического титрования*.

Получили распространение следующие комплексоны: нитрилотриуксусная кислота, или комплексон I, этилендиаминтетрауксусная кислота, или комплексон II.

Вследствие низкой растворимости в воде сама кислота не подходит для приготовления рабочего раствора. Наиболее широко применяют двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — комплексон III, или ЭДТА (торговое название — трилон Б), — $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Взаимодействие ЭДТА с катионом металла идет по схеме



Реакции взаимодействия различных катионов с разной степенью окисления можно представить уравнениями



Очевидно, что независимо от заряда катиона образуются комплексы с соотношением компонентов 1:1, поэтому эквивалентная масса ЭДТА и ионов металла равна половине молярной массы, а эквиваленты определяемого иона металла равны их молярным массам.

Пример 7.1. Рассчитаем эквивалентные массы Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} при титровании их раствором ЭДТА.

Решение

Массы эквивалентов ионов будут равны молекулярным массам ионов: $\mathcal{E}(\text{Al}^{3+}) = 26,98$; $\mathcal{E}(\text{Ca}^{2+}) = 40,08$; $\mathcal{E}(\text{Mg}^{2+}) = 24,32$; $\mathcal{E}(\text{Zr}^{4+}) = 91,22$; $\mathcal{E}(\text{Fe}^{3+}) = 55,85$.



Комплексон III получил широкое применение в химическом анализе, потому что он образует внутрикомплексные соли как с катионами щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами, так и практически со всеми катионами d -элементов.

Степень протекания реакции катионов металлов с ЭДТА зависит от pH раствора и константы нестойкости образующихся комплексов. Особенно заметно влияние кислотности при титровании катионов, образующих сравнительно малоустойчивые комплексы (Mg^{2+} , Ca^{2+} и др.): их можно оттитровать лишь в щелочной среде. Многие катионы титруются в присутствии аммиачного буферного раствора. Присутствие солей аммония в большинстве случаев предотвращает образование осадков малорастворимых гидроксидов металлов.

Образующиеся с ЭДТА комплексы d -элементов очень прочны. Ниже приведены значения pK комплексов ЭДТА ($pK = -\lg K_{\text{нест}}$) с некоторыми ионами металлов:

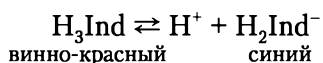
	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}
pK	25,10	18,80	18,62	16,50	16,46	16,13	10,70	8,69	8,63

Такие катионы, как, например, Fe^{3+} ($K_{\text{нест}} = 10^{-25}$), могут быть оттитрованы в кислом растворе.

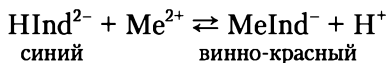
Конечную точку титрования определяют с помощью металл-индикаторов — органических веществ (которые можно рассматривать как слабые кислоты или основания), образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы. Эти соединения, однако, менее прочны, чем комплексы тех же катионов с ЭДТА. Поэтому при титровании анализируемого раствора комплексом III комплекс с индикатором разрушается и выделяется свободный индикатор, имеющий другую окраску.

Наиболее часто используют индикаторы хромоген и мурексид.

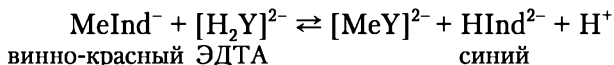
Хромоген черный Т (или эриохром) имеет разную окраску в недиссоциированном и ионном виде:



При $pH = 7-11$, когда индикатор имеет синий цвет, многие ионы металлов образуют комплексы красного цвета (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}):

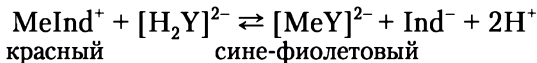


При добавлении ЭДТА появляется синяя окраска:



Мурексид при $pH = 12$ (в присутствии концентрированного NH_4OH) с Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и другими ионами образует комплексы красного цвета, которые под воздействием ЭДТА переходят в бесцветные $[\text{MeY}]^{2-}$, и при этом освобождается окрашенный ион Ind^- сине-фиолетового цвета:





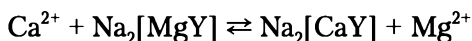
Индикаторы применяют в виде твердой сухой смеси с хлоридом натрия (химически чистым) в соотношении 1 : 100 (по массе).

Существуют следующие методы комплексометрического титрования:

а) прямое титрование;

б) обратное титрование (титрование по остатку);

в) титрование заместителя, например Mg^{2+} дает менее устойчивые комплексы, чем другие ионы, поэтому Ca^{2+} вытесняет его из комплекса с ЭДТА:



и его оттитровывают раствором ЭДТА.

Рассмотрим примеры расчетов при различных методах титрования.

Пример 7.2 (прямое титрование). Концентрация рабочего раствора ЭДТА была установлена по раствору, содержащему в 1 л 24,00 мг $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($M = 482,91$). На 10,00 мл этого раствора пошло 10,30 мл раствора ЭДТА. Рассчитаем нормальную концентрацию раствора ЭДТА.

Решение. Имеем

$$T(\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) = \frac{24,00}{1000} \text{ МГ/МЛ};$$

$$\Theta_{\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = M(\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 482,91;$$

$$N(\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) \frac{T \cdot 1000}{\vartheta} = \frac{24,00 \cdot 1000}{1000 \cdot 482,91} = 0,08483.$$

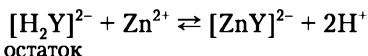
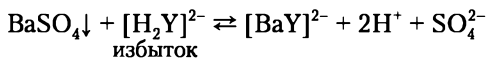
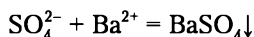
По результатам титрования и по формуле закона эквивалентов $V_1N_1 = V_2N_2$, где V_1N_1 – объем и концентрация раствора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а V_2N_2 – раствора ЭДТА, рассчитаем нормальную концентрацию раствора ЭДТА:

$$10 \cdot 0,08483 = 10,3 \cdot N(\text{ЭДТА});$$

$$N(\text{ЭДТА}) = 0,08236.$$

Пример 7.3 (титрование по остатку). Для определения сульфат-иона навеску образца массой 1,5000 г растворили в 200 мл воды. Действием BaCl_2 на 20,00 мл этого раствора получили осадок BaSO_4 , который затем обработали 50,00 мл 0,0100М раствора ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА в аммиачном растворе пошло 25,00 мл 0,0100 н раствора ZnSO_4 . Рассчитаем массовую долю (%) иона SO_4^{2-} ($M = 96$) в образце.

Решение. Имеем следующие реакции:



По исходным данным имеем:

$$C_{\text{ЭЛТА}} = 0,01\text{M} = 0,02 \text{ Н}; \quad V_{\text{ЭЛТА}} = 50,00 \text{ мл};$$

$$C_{ZnSO_4} = 0,01M = 0,02 \text{ Н}; \quad V_{ZnSO_4} = 25,00 \text{ мл};$$

$$n = 200/20 = 10.$$



Тогда

$$[(VN)_{\text{ЭДТА}} - (VN)_{\text{ZnSO}_4}] \cdot \frac{1}{\text{Э}_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot n \cdot 10^{-3} = m(\text{SO}_4^{2-}), \text{ г};$$

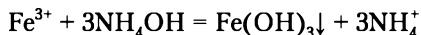
$$\omega\% = [m(\text{SO}_4^{2-}), \text{ г} / \text{Навеска, г}] \cdot 100;$$

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = (50,00 \cdot 0,02 - 25,00 \cdot 0,02) \cdot 48 \cdot 10^{-3} = 0,24 \text{ (г)};$$

$$\omega\% = (0,24 / 1,5) \cdot 100 = 16\%.$$

Пример 7.4 (титрование заместителя). При определении железа в пробе сточной воды объемом 200 мл, его окислили до Fe^{3+} , осадили NH_4OH , отделили осадок от раствора и после растворения осадка в HCl оттитровали Fe^{3+} , израсходовав 5,14 мл 0,0050М раствора ЭДТА. Рассчитаем общую концентрацию железа в воде (мг/л).

Решение. Имеем следующие реакции:



По исходным данным имеем:

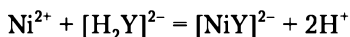
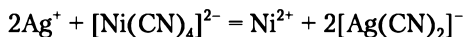
$$C_{\text{ЭДТА}} = 0,0050\text{М}; \quad V_{\text{ЭДТА}} = 5,14 \text{ мл}; \quad n = 1000/200 = 5.$$

Тогда

$$m(\text{Fe}) = (C_{\text{М}}V)_{\text{ЭДТА}} \cdot n = 0,05 \cdot 5,14 \cdot 5 = 7,20 \text{ (мг/л)}.$$

Пример 7.5 (титрование заместителя). Ионы серебра, содержащиеся в 25,00 мл пробы, связали в цианидный комплекс, добавив избыток раствора $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,70 мл 0,0240М раствора ЭДТА. Рассчитаем концентрацию серебра (г/л) в растворе пробы ($M_{\text{Ag}} = 108$).

Решение. Имеем следующие реакции:



Так как $n = 1000/25 = 40$, то имеем

$$m(\text{Ag}), \text{ г} = (VM)_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{Ag}} \cdot n \cdot 10^{-3} = 43,7 \cdot 0,0240 \cdot 108 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 4,5308 \text{ г}.$$

В табл. П6 приложения приведены металл-индикаторы для прямого титрования некоторых ионов металлов раствором ЭДТА.

Рабочие растворы ЭДТА можно готовить по точной навеске $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 372,2$). Соль должна иметь чистоту класса «ч.» или «ч.д.а.» и постоянную влажность (высушивают при 80°C),

При отсутствии соли такой чистоты готовят приблизительно 0,1М растворы и концентрацию раствора ЭДТА устанавливают титрованием.

Более разбавленные (0,01—0,05 моль/л) растворы получают разбавлением. Хранят их в полиэтиленовой посуде.

Установочными веществами могут служить CaCO_3 , соли Zn , Mg , Ni , Pb , Cu ; Zn металлический и др.

7.2. Применение метода комплексонометрии для анализа

Работа № 27. Приготовление рабочего раствора ЭДТА

Готовят раствор ЭДТА приблизительной концентрации по навеске. Титр полученного раствора устанавливают по стандартному раствору соли цинка.

Реагенты

Сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

ЭДТА, 0,02000М раствор.

Аммиачный буферный раствор с $\text{pH} \approx 10$ (67 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного NH_3 в 1 л раствора).

Индикатор эриохром черный Т (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100).

Описание определения

А) Приготовление 250 мл 0,02М раствора Zn^{2+} из $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Для приготовления 250 мл 0,02М раствора Zn^{2+} надо взять на аналитических весах навеску $m(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, г:

$$m(\text{ZnSO}_4) = C_M \cdot M \cdot V(\text{л}) = 0,02 \cdot 287,56 \cdot 0,25 = 1,44 \text{ г.}$$

Взвешенную соль переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Молярную концентрацию установочного вещества рассчитывают по формуле

$$C_M(\text{ZnSO}_4) = \frac{m(\text{ZnSO}_4)}{V \cdot M}.$$

Б) Приготовление 250 мл 0,02М раствора ЭДТА

Для приготовления 250 мл 0,02М раствора ЭДТА берут на технических весах навеску $m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, г:

$$m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C_M \cdot M \cdot V(\text{л}) = 0,02 \cdot 372,2 \cdot 0,25 = 1,86 \text{ (г).}$$

Взвешенную соль переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Молярную концентрацию раствора ЭДТА рассчитывают по формуле

$$C_M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V \cdot M}.$$

В) Установление молярной концентрации раствора ЭДТА титрованием по стандартному раствору соли цинка

Ополоснув полученным раствором пипетку, переносят 10,00 мл раствора ZnSO_4 в колбу для титрования, прибавляют 10 мл раствора аммиачного буфера, добавляют 50 мл дистиллированной воды и приблизительно 10 мг индикатора сухого хромогена черного.

Полученную смесь титруют из бюретки стандартным раствором ЭДТА от сине-фиолетового цвета до чисто синей окраски раствора от одной капли прибавленного раствора ЭДТА.

По среднему значению трех титрований вычисляют молярную (равную нормальной) концентрацию раствора ЭДТА:

$$C_{M_2} = \frac{V_1 \cdot C_{M_1}}{V_2},$$

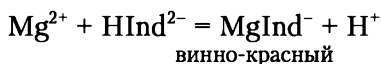
где V_1 и C_{M_1} — объем (мл) и молярная концентрация раствора ZnSO_4 ; V_2 и C_{M_2} — раствора ЭДТА.



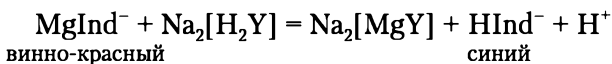
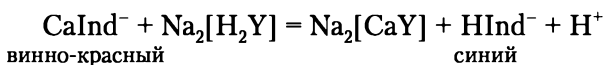
Работа № 28. Определение общей жесткости воды

В практике химического мониторинга комплексонометрическое титрование применяют для определения общей жесткости природной воды, которую выражают суммарным числом миллимолярной массы эквивалента кальция и магния в 1 л воды.

Анализируемую воду подщелачивают аммонийной буферной смесью до $\text{pH} \approx 10$. Индикатором служит обычно хромоген черный, образующий с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} растворимые комплексы винно-красного цвета:



Константы нестойкости этих комплексов равны соответственно $3,9 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$. Но константы нестойкости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с ЭДТА гораздо меньше ($2,7 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-9}$). Поэтому при титровании комплексы металлов с индикатором разрушаются и образуются более прочные комплексы с ЭДТА:



В эквивалентной точке винно-красная окраска раствора сменяется синей вследствие накопления анионов индикатора.

Реагенты

ЭДТА, 0,02000 н раствор.

Аммиачный буферный раствор с $\text{pH} \approx 10$ (67 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного NH_3 в 1 л раствора).

Индикатор эриохром черный Т (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Описание определения

В колбу для титрования отбирают пипеткой 100,0 мл исследуемой воды и 5 мл аммонийной буферной смеси, перемешивают и прибавляют на кончике шпателя 20–30 мг смеси эриохрома до появления хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в синюю. В конце титрования раствор ЭДТА прибавляют по одной капле, добиваясь, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез.

Определению общей жесткости воды мешают медь, цинк, марганец. Их влияние устраняют в ходе анализа.

Нечеткое изменение окраски в эквивалентной точке указывает на присутствие меди и цинка. Для устранения мешающих веществ к отмеренной для титрования пробе воды прибавляют 1–2 мл 0,2М раствора сульфида натрия, после чего проводят анализ, как указано выше.

Если после прибавления к отмеренному объему воды буферного раствора и индикатора титруемый раствор постепенно обесцвечивается, приобретает серый цвет, это означает, что в воде присутствует марганец. В этом случае к пробе воды до внесения реактивов прибавляют 5 капель 1%-ного раствора хлорида гидроксилamina и определяют жесткость, как описано выше.

Повторив титрование 2–3 раза, из сходящихся результатов для расчета берут среднее.

Общую жесткость воды (в ммоль/л) вычисляют по формуле

$$Ж_{\text{общ}} = \frac{V_2 \cdot N_2}{V_1} \cdot 1000,$$

где V_2 и N_2 — объем и нормальная концентрация ЭДТА; V_1 — объем исследуемой воды.

Работа № 29. Определение содержания кальция и магния при их совместном присутствии

Константы нестойкости этилендиаминтетраацетатов кальция и магния различаются всего на два порядка. Поэтому эти ионы нельзя оттитровать раздельно (по различию в константах нестойкости). При $\text{pH} \approx 10$ в качестве индикатора удобнее всего использовать хромоген черный Т. При этих условиях определяют сумму кальция и магния. Отдельно при $\text{pH} > 12$ (щелочность среды создают добавкой NaOH) находят содержание кальция, титруя полученную смесь раствором ЭДТА в присутствии индикатора мурексида.

По разности между результатами этих определений вычисляют содержание магния. (1,0 мл 0,0100М раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 0,408 мг Са и 0,243 мг Mg.)

Реагенты

ЭДТА, 0,02000 н раствор.

Аммиачный буферный раствор с $\text{pH} 10$ (67 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного NH_3 в 1 л раствора).

Гидроксид натрия NaOH, 2М раствор.

Индикаторы: эриохром черный Т и мурексид (смеси с хлоридом натрия в соотношении 1 : 100).

Описание определения

А) Определение суммы кальция и магния

В колбу для титрования отбирают пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора и 5 мл аммонийной буферной смеси, добавляют 15 мл дистиллированной воды, перемешивают и прибавляют на кончике шпателя 20–30 мг смеси эриохрома до появления хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в синюю. В конце титрования раствор ЭДТА прибавляют по одной капле, добиваясь, чтобы красноватый оттенок совершенно исчез.

Повторив титрование 2–3 раза, из сходящихся результатов для расчета берут среднее.



Б) Определение кальция

В колбу для титрования отбирают пипеткой 10,00 мл исследуемого раствора и 2,5 мл 2 н раствора NaOH. Разбавляют водой до 25 мл, перемешивают и прибавляют на кончике шпателя 20–30 мг смеси мурексида. Перемешивают до полного растворения индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до перехода розовой окраски в сине-фиолетовую, не исчезающую в течение 3 мин. В конце титрования раствор ЭДТА прибавляют по одной капле, добиваясь изменения окраски от одной капли титранта.

Расчет содержания кальция и магния (мг) проводят по формулам

$$m(\text{Ca}^{2+}) = (NV_2)_{\text{ЭДТА}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot n;$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = [N(V_1 - V_2)]_{\text{ЭДТА}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}} \cdot n,$$

где N — нормальная концентрация раствора ЭДТА; V_1 — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование суммы кальция и магния; V_2 — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование кальция; $V_1 - V_2$ — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование магния; $\mathcal{E}_{\text{Ca}^{2+}}$ — молярная масса эквивалента кальция (равная с ЭДТА 40,08); $\mathcal{E}_{\text{Mg}^{2+}}$ — молярная масса эквивалента магния (равная с ЭДТА 24,32); n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

Работа № 30. Определение содержания никеля

Ионы никеля, так же как и ионы цинка, меди, кобальта и других элементов, образуют очень прочные комплексы с ЭДТА, и их можно определять прямым титрованием с мурексидом в качестве индикатора.

При титровании ионов никеля наиболее четкое изменение окраски индикатора в точке эквивалентности происходит только в сильнощелочных растворах. Вблизи точки эквивалентности не следует проводить титрование слишком быстро, так как скорость реакции небольшая.

Известны методы и обратного титрования, в том числе и в кислых растворах. Преимущество этих методов состоит в том, что на титрование не влияет низкая скорость образования комплекса никеля с ЭДТА. Для титрования чаще всего используют стандартные растворы цинка или свинца. При $\text{pH} = 5\text{--}6$ титрование проводят с индикатором ПАР, индикатор ксилеиновый оранжевый также используют при $\text{pH} = 5\text{--}5,5$, маскируя железо и алюминий фторид-ионами, а медь — тиомочевинной.

Реагенты

ЭДТА, 0,02000 н раствор.

Аммиак NH_3 , 25%-ный раствор.

Индикатор мурексид (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

Описание определения

В колбу с анализируемым раствором, содержащим никель до 15 мг в 100 мл, прибавляют дистиллированной воды до метки и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл переносят пипеткой 10,00 мл раствора, добавляют 5 мл 25%-ного раствора аммиака и немного индикатора мурексида, внося его на кончике шпателя в таком коли-

честве, чтобы раствор окрасился в интенсивно-желтый цвет. Разбавляют раствор водой до 100–120 мл и медленно (реакция образования комплексоната протекает во времени, особенно к концу титрования) титруют раствором ЭДТА. В конце титрования желтая окраска раствора переходит в оранжево-красную, а в момент эквивалентности резко изменяется в фиолетовую от одной капли раствора.

Расчет содержания никеля (г) проводят по формуле

$$m(\text{Ni}^{2+}) = (NV)_{\text{ЭДТА}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Ni}^{2+}} \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где V — объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование; N — нормальная концентрация раствора ЭДТА; $\mathcal{E}_{\text{Ni}^{2+}}$ — молярная масса эквивалента никеля (равная с ЭДТА 58,69); n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

Контрольные вопросы и задания

1. Напишите структурные формулы ЭДТА и ее комплексы с двух- и трехзарядными ионами металлов.
2. Перечислите рабочие растворы и установочные вещества в комплексонометрии.
3. В каких координатах в комплексонометрии строятся кривые титрования?
4. В чем сущность прямого, обратного и вытеснительного комплексонометрического титрования?
5. Что такое металл-индикаторы? Напишите равновесие в растворе металл-индикатора на примере хромогена черного Т.
6. Какова стехиометрия комплексов металлов с ЭДТА?
7. Как возможно определить Ca^{2+} и Mg^{2+} при совместном присутствии?
8. Как возможно определить ион SO_4^{2-} с помощью ЭДТА?
9. Каковы условия титрования ионов кальция раствором ЭДТА?

Задачи для самостоятельного решения

- 7.1. Титр раствора ЭДТА по кальцию равен 0,000560 мг/мл. Рассчитайте молярную и нормальную концентрации этого раствора.
- 7.2. Какую навеску ЭДТА (г) надо взять для приготовления 200 мл раствора с титром по стронцию, равным 0,00080 г/мл?
- 7.3. Какой массе металла (г) соответствует 1 мл 0,1000 н раствора ЭДТА: а) Mg^{2+} ; б) Co^{2+} ; в) Pb^{2+} ?
- 7.4. Раствор ЭДТА ($M = 372$) приготовили растворением 0,1000 г этой соли в небольшом объеме NaOH и разбавили точно до 500 мл. Рассчитайте для этого раствора: а) молярную и нормальную концентрации; б) его титр по Ca^{2+} , мг/мл; в) его титр по MgCO_3 , мг/мл.
- 7.5. На титрование 40,00 мл воды при определении общей жесткости потребовалось 5,10 мл 0,03000 н раствора ЭДТА. Вычислите жесткость воды (мг/л), вызываемую карбонатом кальция.
- 7.6. Сколько граммов меди обнаружено в растворе, если на титрование этого раствора уходит 15,20 мл 0,06000 н ЭДТА в присутствии индикатора мурексиды?
- 7.7. На титрование раствора CdCl_2 при pH = 9,3 в присутствии эриохрома черного израсходовано 25,20 мл 0,1000 н ЭДТА. Рассчитайте массу кадмия (мг) в растворе.
- 7.8. Исследуемый раствор NiCl_2 разбавили до 250 мл. К 25,00 мл этого раствора прибавили 15,00 мл 0,03000 н раствора ЭДТА, избыток которого оттитровали 5,60 мл 0,03000 н раствора MgSO_4 . Рассчитайте массу никеля (мг) в растворе.



7.9. Навеску MgCl_2 в 0,3100 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл. На титрование 25,00 мл этого раствора израсходовано 10,35 мл 0,05000 н раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую долю (в %) MgCl_2 в исследуемом образце соли.

7.10. Навеску $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ массой 0,6865 г растворили в 250 мл воды. На титрование 25,00 мл этого раствора в присутствии хромогена черного израсходовано 8,50 мл 0,04400 н раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую долю (в %) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в исследуемом образце соли.

7.11. Молибдат-ионы осадили в виде CaMoO_4 . В осадке оттитровали кальций 11,17 мл 0,1002 н раствора ЭДТА. Рассчитайте количество MoO_4^{2-} в растворе (мг).

Тесты

1. Титрование с использованием каких компонентов называют комплексонометрией:

- а) окислителей;
- б) восстановителей;
- в) комплексонов;
- г) осадителей;
- д) индикаторов.

2. Титр раствора ЭДТА ($M = 372,2$) по кальцию ($M = 40,08$) равен 0,000560 г/мл. Нормальная концентрация этого раствора равна:

- а) 0,0052;
- б) 0,0100;
- в) 0,0250;
- г) 0,0035;
- д) 0,0020.

3. Аммиачный буферный раствор содержит 0,056 моль/л NH_4OH и 0,1 моль NH_4Cl . Значение pH этого буфера ($\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$, $\text{p}K = 4,76$) равно:

- а) 9,8;
- б) 5,9;
- в) 11,2;
- г) 8,99;
- д) 7,8.

4. Концентрация рабочего раствора ЭДТА (трилона Б) была установлена по раствору, содержащему в 100,00 мл 3,5000 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($M = 287,56$). На 10,00 мл этого раствора пошло при титровании 10,30 мл раствора ЭДТА. Нормальная концентрация раствора ЭДТА равна:

- а) 0,2921;
- б) 0,3257;
- в) 0,0375;
- г) 0,2426;
- д) 0,2363.

5. К раствору, полученному после растворения навески анализируемой пробы массой 0,1500 г, содержащей галлий(III), добавили буферный раствор с $\text{pH} \approx 10$ и избыток $[\text{MgY}]^{2-}$. На титрование выделившегося $\text{Mg}(\text{II})$ с эриохромом черным Т израсходовали 5,91 мл 0,1402 н раствора ЭДТА. Тогда массовая доля (в %) галлия в навеске ($M(\text{Ga}) = 69,72$) равна:

- а) 19,25;
- б) 1,93;
- в) 9,63;
- г) 3,86;
- д) 39,5.





Раздел III

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА





Физико-химические методы количественного анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его химического состава, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или количеством определяемого компонента. Физико-химические методы анализа могут включать химические превращения определяемого компонента с переводом его в аналитическую форму, концентрирование анализируемого компонента, маскирование мешающих веществ. В отличие от классических химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в физико-химических методах в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.

Важное практическое значение имеют методы, основанные на исследовании испускания и поглощения электромагнитного излучения в различных областях спектра. К ним относится спектральный анализ, спектрофотометрия, люминесцентный анализ, нефелометрия, турбидиметрия и ряд других методов. К важным физико-химическим методам анализа относятся также электрохимические, использующие измерение электрических свойств вещества (потенциометрия, амперометрия, кондуктометрия и т.д.), и хроматографические методы (газовая, жидкостная, ионообменная, тонкослойная хроматография).

Физико-химические методы анализа требуют наличия специальной, иногда довольно сложной, измерительной аппаратуры, в связи с чем эти методы часто называют *инструментальными*. Многие современные приборы оснащены встроенными компьютерами, которые позволяют находить оптимальные условия анализа (например, спектральную область для получения наиболее точных результатов при анализе смеси окрашенных веществ), а за счет использования специальных математических методик обработки результатов анализа — повысить точность и чувствительность определения.

В данном разделе рассматриваются теоретические основы и примеры практического применения оптических и электрохимических методов количественного анализа. После освоения материала этого раздела студент должен:

знать

- теоретические основы и метрологические характеристики физико-химических методов количественного анализа;
- основные методы и приемы пробоподготовки образцов к анализу;
- основные методы обработки аналитического сигнала;

уметь

- выбирать необходимую методику для проведения анализа;
- выбирать оптимальные условия проведения анализа;
- обрабатывать результаты анализа;

владеть

- экспериментальными навыками выполнения анализа;
- методами расчета и статистической обработки результатов анализа.



Глава 8

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

8.1. Общие принципы физико-химических измерений.

Аналитический сигнал

Сущностью физико-химического анализа, основателями которого были Д. И. Менделеев, Я. Г. Ван-Гофф, Н. С. Курнаков, является использование различных физических свойств сложных химических систем для определения их состава. В большинстве случаев зависимость физических свойств от состава очень сложна. Часто свойство является многозначной функцией состава, что затрудняет его использование для аналитических целей. Например, одним и тем же значением электропроводности или показателя преломления могут характеризоваться растворы, существенно различающиеся как по качественному, так и по количественному составу. Поэтому для прямых физико-химических методов используются только те физические свойства, которые однозначно определяются составом, либо анализ проводится в таких условиях, в которых состав однозначно определяет свойство.

Кроме прямых методов в аналитической химии широко используются и косвенные физико-химические методы, в которых величина физического свойства используется для определения точки эквивалентности в титровании.

Широкое распространение физико-химических методов анализа в первую очередь связано с тем, что они обладают значительно большей *чувствительностью* по сравнению с классическими химическими методами. Если обычными химическими методами можно определить концентрацию вещества порядка 10^{-5} моль/л, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум меньше почти на пять порядков и составляет 10^{-9} — 10^{-10} моль/л. В связи с тем что в практике аналитической химии все большее место занимает определение следовых количеств веществ, это преимущество физико-химических методов становится решающим.

Другим преимуществом этих методов является *селективность*. Эмиссионная спектроскопия, полярография, инверсионная вольтамперометрия и некоторые другие методы позволяют одновременно качественно и количественно определить несколько компонентов, что значительно ускоряет проведение анализов, а это особенно важно в производственных условиях, а также для целей экологического мониторинга.

Еще одним важным достоинством физико-химических методов является то, что они достаточно просто поддаются полной автоматизации и могут служить и служат основой для разработки различного рода химических



сенсоров, способных, в частности, функционировать в составе автоматизированных стационарных и портативных аналитических комплексов. Разработка химических сенсоров — это новое и перспективное направление в развитии аналитической химии.

Физико-химические методы в настоящее время широко используются для анализа полупроводниковых материалов и материалов атомной промышленности, в медицине, фармацевтике, пищевой промышленности, в системе экологического мониторинга.

Основной задачей любой методики физико-химического анализа является извлечение информации о качественном и количественном составе вещества с использованием различных приборов. Поэтому аналитическая методика представляет собой сложную, многостадийную измерительную процедуру, целью которой является измерение величины какого-либо физического параметра, функционально связанного с наличием и содержанием определяемого компонента в пробе.

В общем случае такая физическая величина называется *аналитическим сигналом* (y). В физико-химическом анализе в качестве аналитического сигнала могут выступать, например, светопоглощение раствора (фотометрия), интенсивность люминесценции (люминесцентный анализ), предельный диффузионный ток (вольтамперометрия) и т.п.

Функциональную связь между аналитическим сигналом и содержанием (например, концентрацией) определяемого компонента можно представить как $y = f(C)$.

Функция f , связывающая содержание определяемого компонента и величину аналитического сигнала, называется *градуировочной функцией*.

Таким образом, процедура извлечения информации о содержании определяемого компонента в пробе в ходе анализа включает в себя следующие обязательные этапы.

1. Установление вида градуировочной функции f .
2. Измерение величины аналитического сигнала анализируемой пробы y .
3. Нахождение по величине y с помощью функции f содержания определяемого компонента C .

Поэтому все измерения химических величин являются *косвенными*. Они основаны на использовании градуировочной функции, а анализ любого объекта заключается в измерении величины аналитического сигнала. После его математической обработки можно получить информацию о содержании определяемого компонента в исследуемом объекте. В случае необходимости обнаружения какого-либо компонента (качественный анализ) обычно фиксируют только факт *появления* аналитического сигнала.

Величина аналитического сигнала состоит из *полезного сигнала*, являющегося функцией определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями определяемого вещества в используемых реактивах, другими компонентами исследуемого объекта, а также шумами, возникающими в измерительных приборах. Обычно аналитический сигнал фона учитывается при осуществлении *контрольного (холостого) опыта*, в ходе которого через все стадии анализа проводится объект, аналогичный исследуемому, но не содержащий определяемый компонент. Полезный сигнал определяется как разность измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.



В большинстве случаев по величине аналитического сигнала невозможно непосредственно рассчитать содержание определяемого компонента, так как невозможно теоретически учесть все факторы, способные оказывать влияние на аналитический сигнал. Поэтому на практике определение содержания проводят, либо используя экспериментально установленный вид градуировочной функции (*метод калибровочного графика*), либо сравнивая величину аналитического сигнала в исследуемой среде с сигналом в среде, содержащей известное количество определяемого компонента (*метод стандарттов*), либо анализируя изменение сигнала при добавлении в исследуемую среду известного количества определяемого компонента (*метод добавок*).

Наиболее универсальным является метод калибровочного графика. Теоретический вид градуировочной функции для разных физико-химических методов анализа обычно хорошо известен. Для большинства методов эта зависимость в тех или иных координатах может быть представлена в виде прямой линии. Поэтому, как правило, бывает достаточно определить величину аналитического сигнала для 3–5 стандартных образцов с известной концентрацией определяемого компонента и построить по этим данным калибровочный график. Если градуировочная функция оказывается нелинейной, то в этом случае требуется большее количество стандартных образцов.

Параметры калибровочного графика обычно определяются методом наименьших квадратов, согласно которому сумма квадратов отклонений экспериментальных точек, представляющих собой значения аналитического сигнала для стандартных образцов, от калибровочного графика должна быть минимальной. В настоящее время существуют программные продукты, позволяющие рассчитать методом наименьших квадратов параметры оптимального калибровочного графика практически для любой функциональной зависимости.

Пример 8.1. При полярографическом анализе стандартных растворов свинца (II) получили следующие результаты:

Концентрация свинца $C_{\text{рб}} \cdot 10^6$, г/мл	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
Высота пика h , мм	2,0	4,0	6,0	8,0	10

Пробу алюминиевого сплава массой 4,848 г растворили, и раствор разбавили до 50,00 мл. Высота полярографической волны свинца в полученном растворе оказалась равной $h_{\text{проб}} = 7,0$ мм. Вычислим массовую долю (%) свинца в образце.

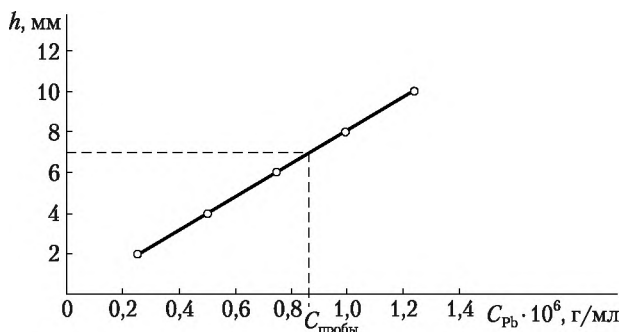


Рис. 8.1. Калибровочный график для полярографического определения содержания свинца в растворе



Решение. В данном случае аналитическим сигналом является высота волны на полярограмме — зависимости тока, проходящего через рабочий электрод, от его потенциала. Поэтому строим калибровочный график (рис. 8.1) в координатах « $h - C_{\text{Pb}}$ ».

По графику находим $C_{\text{пробы}} = 0,87 \cdot 10^{-6}$ г/мл, соответствующую $h_{\text{пробы}} = 7,00$ мм, и рассчитываем массовую долю (%) свинца в сплаве:

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{C_{\text{пробы}} \cdot V_{\text{пробы}} \cdot 100\%}{m_{\text{сплава}}} = \frac{0,87 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 100}{4,848} = 8,97 \cdot 10^{-4}\%.$$

Метод стандартов и метод добавок используются в том случае, когда по каким-то причинам невозможно построить калибровочный график. Это бывает, например, если неизвестен точно состав образца или достаточно проблематично его точное воспроизведение в лабораторных условиях для приготовления стандартных образцов. Готовить эталоны-стандарты для калибровочного графика иногда нецелесообразно, если это анализ единичного образца или анализ в нестандартных условиях, например по температуре, давлению, влажности и т.п.

Применение этих методов допустимо только в том случае, если градуировочная функция линейна или сводится к линейной форме. В методе стандартов измеряют аналитический сигнал в анализируемой среде и в среде с известным содержанием определяемого компонента (эталоне или стандарте). Предположим, что концентрация определяемого компонента в пробе равна C_x , а величина аналитического сигнала — y_x , в стандарте — C_0 и y_0 соответственно. Тогда для линейной зависимости справедливо соотношение

$$\frac{y_x}{y_0} = \frac{C_x}{C_0}, \text{ или } C_x = \frac{y_x}{y_0} \cdot C_0.$$

Более точный результат получается при использовании двух эталонов, в одном из которых содержание определяемого компонента (C_1) меньше, а во втором (C_2) больше, чем предполагаемое содержание C_x в анализируемой пробе ($C_1 < C_x < C_2$). Этот вариант метода стандартов называют иногда *методом ограничивающих растворов*. Для линейной зависимости содержание определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(y_x - y_1)}{y_2 - y_1},$$

где y_1, y_2, y_x — аналитический сигнал в эталонных средах и анализируемой пробе соответственно.

Пример 8.2. Пробу анализируемого образца массой $m = 1,0000$ г, содержащего свинец, растворили в 100 мл воды, включающей и фоновый электролит. При полярографировании 5 мл приготовленного раствора высота волны свинца на полярограмме составила 10 мм. Определим содержание свинца (в %) в анализируемом образце, если при полярографировании в аналогичных условиях 5 мл стандартного раствора, содержащего 0,052 г свинца в 25 мл, высота волны составила 20 мм.

Решение. Концентрацию свинца в стандартном растворе находим по формуле

$$C_{\text{ст}} = \frac{m(\text{Pb})_{\text{ст}} \cdot 1000}{V_{\text{ст}} \cdot M(\text{Pb})} = \frac{0,052 \cdot 1000}{25 \cdot 207,2} = 0,01 \text{ (моль/л)},$$

где $m(\text{Pb})_{\text{ст}}$ — масса свинца в стандартном растворе, г; $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора, мл; $M(\text{Pb})$ — молярная масса свинца, 207,2 г/моль.

Концентрацию катионов свинца в исследуемом растворе находим по уравнению

$$C_{\text{пробы}} = \frac{h_{\text{пробы}} \cdot C_{\text{ст}}}{h_{\text{ст}}} = \frac{10 \cdot 0,01}{20} = 0,05 \text{ (моль/л)}.$$

Масса свинца в пробе равна

$$m(\text{Pb}) = C_{\text{пробы}} \cdot M(\text{Pb}) \cdot V_{\text{пробы}},$$

где $V_{\text{пробы}}$ — объем раствора пробы, 100 мл = 0,1 л.

Массовая доля свинца в анализируемом образце

$$\omega(\text{Pb}) = \frac{0,1036}{1,0000} \cdot 100\% = 10,36\%.$$

В тех случаях, когда необходимо учесть влияние состава среды на величину аналитического сигнала, часто используют методы добавок расчетный (или метод стандартной добавки) и графический (или метод многократной добавки).

В *расчетном методе* измеряется аналитический сигнал в анализируемой пробе, затем в нее вводится добавка точно известного количества определяемого компонента и проводится повторное измерение сигнала. Если концентрация определяемого компонента в пробе равна C_x , а в добавке — $C_{\text{доб}}$, объем пробы — V_x , а объем добавки — $V_{\text{доб}}$, аналитический сигнал в первом случае — y_x , а во втором — $y_{x+\text{доб}}$, то

$$y_x = S \cdot C_x; \quad y_{x+\text{доб}} = S \cdot \frac{C_x \cdot V_x + C_{\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}}}{V_x + V_{\text{доб}}}.$$

Отсюда следует, что концентрацию определяемого компонента можно рассчитать по формуле

$$C_x = \frac{y_x \cdot C_{\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}}}{y_{x+\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}} + (y_{x+\text{доб}} - y_x) \cdot V_x}.$$

Пример 8.3. Пробу сульфата кобальта с примесью сульфата никеля массой 2,500 г растворили, добавили необходимые реактивы — HCl, желатин, пиридин — и разбавили до 100,0 мл. Аликвоту раствора объемом 50,00 мл полярографировали и получили величину диффузионного тока, равную 1,35 мкА. Затем в полярографическую ячейку добавили 5,00 мл стандартного раствора, содержащего $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л NiCl_2 . При этом диффузионный ток возрос до 3,80 мкА. Вычислим массовую долю (%) Ni в пробе.

Решение. В этом примере $C_{\text{доб}} = 1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_x = 50,00$ мл; $V_{\text{доб}} = 5,00$ мл; $y_x = 1,35$ мкА; $V_{x+\text{доб}} = 3,8$ мкА. Поэтому, используя вышеприведенную формулу, имеем

$$C_x = \frac{1,35 \cdot 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 5,00}{3,80 \cdot 5,00 + (3,80 - 1,35) \cdot 50,00} = 4,77 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Тогда, с учетом того что атомная масса никеля составляет 58,70 г/моль, массовая доля (%) никеля будет равна

$$\omega(\text{Ni}) = \frac{4,77 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0 \cdot 58,70 \cdot 100}{1000 \cdot 2,500} = 0,11\%.$$



При определении содержания компонента *графическим методом* в анализируемую пробу многократно добавляют в одинаковых количествах определяемый компонент и измеряют аналитический сигнал в исходной пробе и после каждой добавки. Строят график зависимости величины аналитического сигнала от содержания добавки, приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в анализируемой пробе без добавки. Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию определяемого компонента (рис. 8.2).

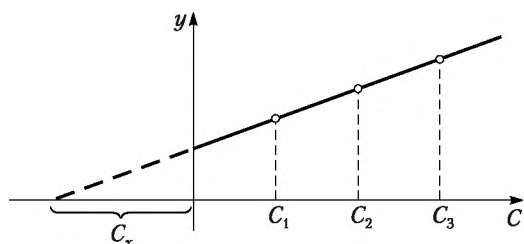


Рис. 8.2. Обработка аналитического сигнала по методу добавок

Если градуировочная функция линейна, то

$$y = S \cdot C,$$

где $S = dy/dC$ — так называемый *коэффициент чувствительности*, который равен тангенсу угла наклона калибровочного графика в данной точке. Чем больше коэффициент чувствительности, тем выше чувствительность метода и тем точнее можно определять одно и то же количество вещества. Поэтому при разработке новых методов или методик стремятся его максимально увеличить. Для этого используют различные методы: разделение веществ, концентрирование определяемого компонента, применение реагентов, повышение чувствительности аппаратуры.

Во всех рассмотренных методах обработки аналитического сигнала используются образцы сравнения (эталоны, стандартные образцы). Главными требованиями к этим образцам являются соответствие состава (химического, фазового и т.п.) исследуемому образцу и точно известное содержание определяемого компонента. Наиболее надежные результаты получаются, когда в качестве образцов сравнения используются *стандартные образцы* (СО) или *государственные стандартные образцы* (ГСО) — специально приготовленные образцы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы государственными метрологическими учреждениями.

Возможно также использование в качестве стандартных образцов пробы, в которых содержание определяемого компонента установлено независимо с использованием различных аналитических методов в разных лабораториях.

При проведении анализа обычно не ограничиваются проведением единичного определения, а проводят несколько (3—5) параллельных определений для одной и той же пробы в одинаковых условиях, средний результат для которых и называется *результатом анализа*.

8.2. Подготовка исследуемых образцов к анализу

Анализу может подвергаться как весь исследуемый объект целиком, так и, что встречается значительно чаще, часть объекта, которая в этом случае называется *пробой*. Практическое применение результатов химического анализа основано на предположении, что результаты, характеризующие состав данной пробы, применимы и ко всей массе материала в целом, из которого она взята.

Часто отбор пробы является наиболее трудной стадией анализа, особенно при анализе неоднородных объектов, таких как, например, почвы или минеральное сырье для промышленных предприятий, поставляемое партиями массой до сотен тонн. Очевидно, что при неправильных отборе пробы и ее подготовке к анализу применение даже самых надежных и точных методов анализа не обеспечит достоверного результата.

После отбора пробы ее надо подготовить к анализу, или, как говорят, провести пробоподготовку. Так, например, большинство физико-химических методов предназначено для анализа растворов. Следовательно, если проба представляет собой твердое вещество или газ, ее необходимо перевести в раствор без потери определяемых компонентов. Часто это является нетривиальной химической задачей. Кроме того, в процессе пробоподготовки могут параллельно решаться задачи по повышению концентрации определяемого компонента и (или) удалению мешающих анализу компонентов, разделению всех компонентов и т.п.

И наконец, важной с точки зрения итогового результата является корректная обработка полученных результатов анализа (см. гл. 8).

Таким образом, любой химический анализ включает в себя следующие основные стадии:

- 1) отбор пробы;
- 2) пробоподготовку (подготовку пробы к анализу);
- 3) анализ пробы;
- 4) математическую обработку результатов анализа.

8.2.1. Отбор пробы

Основной задачей отбора пробы и ее последующей подготовки к анализу является обеспечение соответствия химического состава и свойств пробы среднему составу и свойствам исследуемого объекта.

Различают *генеральную, лабораторную и анализируемую* пробы. Генеральная проба отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Она может быть достаточно большой и в некоторых случаях составлять десятки килограмм.

Из генеральной пробы путем ее сокращения отбирают лабораторную пробу массой не более 1 кг. Одну часть лабораторной пробы используют для предварительных исследований, другую — сохраняют для возможных арбитражных анализов, третью — используют непосредственно для анализа (анализируемая проба). Анализируемая проба в ходе анализа также делится на несколько частей, которые анализируются параллельно. Делается это для того, чтобы увеличить точность анализа. Непосредственно для анализа используется обычно не более 1 г вещества.



Способы отбора пробы и ее величина главным образом определяются следующими параметрами:

1) агрегатным состоянием анализируемого объекта (способы отбора и размеры пробы различны для газов, жидкостей, твердых веществ, растительных и животных тканей и т.п.);

2) неоднородностью анализируемого материала и размером частиц, с которого начинается неоднородность;

3) требуемой точностью оценки содержания компонента по всей массе анализируемого объекта;

4) возможностью изменения химического состава анализируемого объекта во времени и в пространстве (состав дымовых газов, воздуха, сточных вод и т.п.).

Отбор пробы газа. Газ по своему составу обычно однороден, поэтому генеральная проба, как правило, невелика. Пробы газа отбирают в отдельных точках емкости на разной глубине, в которой он содержится, а затем в зависимости от задачи анализа их либо смешивают, либо анализируют отдельно.

Для отбора пробы газа из потока используют либо *метод продольных струй*, либо *метод поперечных сечений*. Метод продольных струй используется в том случае, если состав газа не меняется вдоль потока. Тогда поперечное сечение потока мысленно делят на несколько одинаковых по толщине струй и пробы газа отбирают в струях через одну. Если состав газа меняется вдоль потока, то пробы газа берут на заданных расстояниях вдоль потока.

Для анализа изменения состава газа во времени берут несколько проб в разные моменты времени и в зависимости от задачи анализа смешивают их или анализируют каждую в отдельности.

Отбор проб жидкостей. Если жидкость гомогенна, то отбор проб проводят аналогично отбору проб газа. Если жидкость расслаивается, то пробы отбираются из каждого слоя по отдельности после полного расслоения.

Отбор пробы природных вод. В общем случае способ отбора проб определяется типом воды (поверхностная, морская), глубиной пробоотбора, целями анализа и перечнем определяемых компонентов. Если речь идет об анализе воды в водоемах, то в этом случае отбирают пробы на разной глубине и в зависимости от целей анализа их либо смешивают, либо анализируют отдельно. Обычно отбирают либо точечную, либо объединенную пробу воды¹. Точечную пробу, характеризующую состав и свойства воды в данном месте водного объекта в данный момент времени, получают путем однократного отбора всего требуемого количества воды. Объединенную пробу воды получают, объединяя серию точечных проб, отобранных по пространственному или временному принципу. Объем точечной или объединенной пробы должен быть достаточным для последующего определения всех запланированных программой показателей химического состава и физических свойств воды.

Если состав воды может меняться во времени или в зависимости от расстояния от точки поступления какого-либо компонента в воду (например, от места сброса сточных вод в природные водоемы), используют те же методы, что и при отборе проб газа в потоке.

¹ Точечная проба — материал, взятый из одного места горизонта или одного слоя профиля, типичный для данного горизонта или слоя. Объединенная проба — смесь не менее двух точечных проб.



Если вода содержит нерастворимые в ней примеси, например твердые взвешенные частицы, или покрыта пленкой нефтепродуктов, то отбор пробы проводят, не допуская перемешивания.

В случае необходимости определения органических компонентов, особенно в производственных сточных водах, при отборе проб следует обратить особое внимание на следующие источники ошибок.

1. Возможна потеря летучих веществ в процессе переливания воды или при повышенном доступе воздуха.

2. В промежуток времени между отбором пробы и ее анализом может произойти разложение органических веществ под действием микроорганизмов или в результате прохождения химических реакций — окисления или гидролиза.

3. Органические загрязнения могут присутствовать в виде второй фазы, неравномерно распределенной в воде.

При выборе сосудов для отбора проб, в которых должны определяться органические примеси, следует проявлять осторожность в отношении использования синтетических материалов: с одной стороны, возможен переход органического вещества из посуды в пробу воды, с другой — некоторые органические вещества, например пестициды, адсорбируются из воды на стенках сосуда, сделанного из синтетического органического материала. То же самое можно сказать и об углеводородах. Поэтому несмотря на некоторые недостатки следует отдавать предпочтение стеклянным сосудам со стеклянными пробками. Разумеется, все сосуды для отбора проб перед употреблением должны быть тщательно очищены, в них не должны оставаться следы примененных органических моющих препаратов.

Отбор проб атмосферных осадков. К атмосферным осадкам относятся изморозь, роса, дождь, снег, град. Отбор проб производят только во время выпадения атмосферных осадков в специально обработанные сборные емкости на высоте 2 м, соответствующей стандартному осадкомеру Третьякова.

Периодичность отбора проб определяется целями исследований, степенью изменчивости концентраций определяемых компонентов, метеорологическими условиями. При этом отбирают точечную или объединенную пробы атмосферных осадков. Точечную пробу отбирают при отдельном дожде или снегопаде (интервал времени при выпадении не более 1 ч). Объединенная проба отбирается за определенный период времени — месяц, декаду, неделю, сутки и характеризует среднее содержание определяемых компонентов за этот период времени.

Содержание изменяющихся во времени компонентов в пробах определяют непосредственно после выпадения осадков и отбора проб.

Отбор пробы твердых веществ. Масса пробы твердых веществ в первую очередь зависит от размера неоднородных частиц, присутствующих в веществе. Чем больше размеры неоднородных частиц, тем больше должна быть масса пробы. Предложен ряд эмпирических формул, позволяющих рассчитать размеры пробы для анализа различных твердых неоднородных объектов.

Способ отбора генеральной пробы твердого вещества различен для молитных и сыпучих веществ. Учитывая возможную неоднородность молитного образца, его обычно либо дробят, либо, реже, распиливают через равные промежутки или высверливают в разных местах.



Отбор пробы сыпучих тел тем труднее, чем неоднороднее анализируемый объект. Отбор пробы ведут в разных местах и на разной глубине.

Отбор проб почв проводится на пробных площадках, закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализов под влиянием окружающей среды и с учетом вертикальной структуры, неоднородности покрова почвы, рельефа и климата местности, а также с учетом особенностей загрязняющих веществ или организмов. При необходимости получения сравнительных результатов пробы незагрязненных и загрязненных почв отбирают в идентичных естественных условиях.

Пробы отбирают по профилю из почвенных горизонтов или слоев с таким расчетом, чтобы в каждом случае проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов или слоев данного типа почвы.

В табл. 8.1 в соответствии с действующим ГОСТом (ГОСТ 17.4.3.01–83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб) приведены размеры пробной площадки, количество и вид проб в зависимости от целей исследования и состояния почвенного покрова.

Таблица 8.1

Размеры пробной площадки, количество и вид проб почвы

Цель исследований	Размер пробной площадки, га		Количество проб
	однородный почвенный покров	неоднородный почвенный покров	
Определение содержания в почве химических веществ	1–5	0,5–1	Не менее одной объединенной пробы
Определение физических свойств и структуры почвы	1–5	0,5–1	От трех до пяти точечных проб на один почвенный горизонт

При анализе почв масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг. Если мощность горизонта или слоя составляет свыше 40 см, отбирают отдельно не менее двух точечных проб с различной глубины.

После отбора пробы твердого вещества состав ее гомогенизируют путем измельчения и просеивания. Следует иметь в виду, что в процессе измельчения возможна потеря летучих компонентов пробы (например, адсорбированной влаги) и загрязнение ее материалом, из которого сделаны устройства для измельчения (ступки, мельницы и т.п.). Следующая операция — усреднение состава — осуществляется тщательным перемешиванием и сокращением пробы.

8.2.2. Подготовка пробы к анализу

Подготовка пробы к анализу (*пробоподготовка*) определяется как совокупность действий над пробой с целью превращения пробы в подходящую для последующего анализа форму (сухой остаток, раствор и пр.), а также для концентрирования/разбавления определяемого компонента и избавления от мешающих анализу компонентов.

Основная задача пробоподготовки — подготовка пробы для проведения определенного вида анализа. Пробоподготовка помогает повысить точность получаемых результатов, расширить исследуемый диапазон значений, по-



высить селективность, улучшить воспроизводимость и погрешность результатов.

Пробы газов и паров обычно не требуют какой-то специальной подготовки к анализу, если не требуется перевести их в раствор. Перед проведением анализа жидкостей и растворов на их основе иногда бывает необходимым устранение влияния мешающих компонентов либо концентрирование микропримесей. Наиболее сложной является подготовка к анализу твердых веществ и биологических тканей. Она включает в себя следующие этапы:

- 1) высушивание образцов;
- 2) разложение образцов, обычно с последующим переводом в раствор;
- 3) устранение влияния мешающих компонентов и концентрирование микропримесей.

Высушивание образцов. Анализируемый образец содержит, как правило, переменное количество воды. Это может быть химически несвязанная вода, например адсорбированная на поверхности, сорбированная в капиллярах и окклюдированная в замкнутых полостях твердых частиц.

Анализируемый объект может содержать также химически связанную воду, являющуюся неотъемлемой частью молекулярной или кристаллической структуры вещества. При этом общее количество воды может меняться в зависимости от температуры и влажности среды, способа отбора и предварительной обработки, условий и времени хранения пробы и т.п.

Для получения правильного и воспроизводимого результата необходимо или удалить влагу, высушив образец до постоянной массы, или определить количество воды в образце, так как результаты анализа всегда приводятся с учетом постоянства массы объекта.

Чаще всего образцы сушат на воздухе или в сушильных шкафах при температуре 105–120°C. Иногда, особенно при анализе биологических объектов, используют вакуумную сушку. Время сушки подбирают экспериментально.

Разложение образцов с переводом определяемых компонентов в раствор. Большинство современных методов химического анализа предназначены для анализа растворов. Поэтому перед анализом часто бывает необходимо перевести определяемый компонент в раствор. Способы перевода компонента в раствор делят на «мокрые» и «сухие». К первым относится растворение в воде, органических растворителях, кислотах или смесях кислот с добавлением окислителей и (или) комплексообразующих соединений, ко вторым — термическое разложение и сплавление с неорганическими веществами — оксидами, щелочами, солями, иногда в присутствии окислителей или в восстановительной атмосфере. «Сухие» способы менее предпочтительны, чем «мокрые», поскольку в этом случае резко возрастает вероятность появления дополнительных погрешностей, обусловленных применением высоких температур (потеря летучих компонентов и загрязнение пробы материалом посуды) и использованием большого по отношению к пробе избытка реагентов, которые затем переходят в раствор вместе с пробой, создавая дополнительные помехи анализу.

Выбор способа перевода компонентов пробы в раствор прежде всего зависит от природы основы (матрицы) объекта (органическая, неорганическая, минерал, сплав, стекло и т.п.), химического состава образца и химических свойств определяемого компонента.



Кроме того, важную роль играют цель анализа и выбранный аналитический метод. Например, по-разному проводят подготовку образца для элементного и функционального анализа органических соединений, для определения общего содержания элемента и его форм в различной степени окисления, для спектрофотометрического и хроматографического методов.

Наиболее типичными источниками дополнительных погрешностей, появляющихся при разложении и растворении пробы, являются потеря летучих компонентов при повышенных температурах, загрязнение материалом посуды и приспособлений для разложения проб и примесями из используемых реактивов и растворителей.

8.3. Методы разделения, концентрирования и устранения мешающих анализу компонентов

В практике химического анализа часто встречаются ситуации, когда надежному и точному определению компонента мешают другие компоненты, присутствующие в анализируемом образце, в том числе и основные, составляющие матрицу образца. Устранить влияние мешающих компонентов можно двумя способами. Первый способ, так называемое *маскирование*, заключается в переводе мешающего компонента в аналитически неактивную форму. Эту операцию можно провести непосредственно в аналитической системе, причем мешающие компоненты остаются в этой же системе.

Этот прием не всегда удастся осуществить, особенно при анализе многокомпонентных смесей. В этом случае используют второй способ — разделение компонентов и (или) концентрирование определяемого компонента. Концентрирование определяемого компонента применяется также в том случае, если его содержание в анализируемой системе оказывается ниже предела обнаружения выбранного аналитического метода. Операции разделения и концентрирования часто совмещаются.

Разделение — это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование — операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонента к концентрации или количеству макрокомпонента.

При концентрировании микрокомпоненты либо собираются в меньшем объеме или массе (*абсолютное концентрирование*), либо отделяются от макрокомпонента таким образом, чтобы отношение концентрации микрокомпонента к концентрации макрокомпонента повышалось (*относительное концентрирование*). Примером абсолютного концентрирования может служить упаривание пробы при анализе природных вод.

Различают *групповое* и *индивидуальное* разделение и концентрирование. При групповом за один прием выделяется несколько компонентов, при индивидуальном — один.

Многие методы разделения и концентрирования основаны на различии распределения веществ между двумя фазами. При этом процесс включает в себя две стадии: первая — контакт фаз и установление равновесия между ними и вторая — разделение фаз.



Методы разделения классифицируются:

- а) по природе процессов разделения;
- б) агрегатному состоянию контактирующих фаз;
- в) характеру процессов разделения.

Наиболее общей является классификация по природе процессов разделения: физико-химические (осаждение и соосаждение, экстракция, сорбция, электрохимические методы и т.п.) и физические (испарение, зонная плавка, направленная кристаллизация и т.п.). При этом для каждой сферы науки или техники, в которых применяется химический анализ, характерен свой набор методов разделения и концентрирования. Например, при анализе сточных и природных вод на содержание органических веществ в случае необходимости обычно используют сорбционные методы, выпаривание и вымораживание, выделение летучих органических веществ испарением, экстракцию и хроматографические методы разделения.

При разделении возможны следующие сочетания контактирующих фаз: газ — жидкость, газ — твердое тело, жидкость — жидкость, жидкость — твердое тело. Разделение может осуществляться статическим (одноступенчатым), динамическим или хроматографическим (многоступенчатыми) способами.

При описании разделения и концентрирования используют следующие количественные характеристики:

- коэффициент распределения между контактирующими фазами

$$D = \frac{C_{II}}{C_I},$$

где C_I и C_{II} — концентрация компонента в первой и второй фазах соответственно;

- степень извлечения

$$R = \frac{Q}{Q^0};$$

- коэффициент разделения

$$S = \frac{Q_m/Q}{Q^0/Q^0};$$

- коэффициент концентрирования

$$K = \frac{Q/Q_m}{Q^0/Q_m^0},$$

где Q^0 и Q_m^0 — количества определяемого компонента и матрицы в образце до процесса разделения и (или) концентрирования; Q и Q_m — количества определяемого компонента и матрицы в анализируемой системе после процесса разделения и (или) концентрирования.

В настоящее время все большее распространение получают так называемые гибридные и комбинированные методы, в которых операции разделения, концентрирования и собственно химического анализа совмещаются в одном приборе. Например, при анализе природных объектов (воды, льда, почвы) на присутствие в них тяжелых металлов довольно широко исполь-



зуется метод инверсионной вольтамперометрии. В этом методе на первой стадии происходит электрохимическое разделение и концентрирование микропримесей тяжелых металлов на поверхности электрода, а на второй — вольтамперометрический анализ полученного концентрата.

Маскирование. Маскирование достигается введением в анализируемую систему вещества, которое переводит мешающий анализу компонент в аналитически неактивную форму. При этом не происходит образования новой фазы, как это имеет место при разделении, и поэтому исключаются операции разделения фаз перед анализом.

Различают два вида маскирования — термодинамическое (равновесное) и кинетическое (неравновесное). При термодинамическом маскировании создают такие условия, при которых концентрация мешающего компонента в аналитически активной форме оказывается ниже предела обнаружения используемого аналитического метода. При кинетическом маскировании добиваются значимого различия в скоростях реакции определяемого и мешающего компонента с реагентом, используемым для их обнаружения.

Для проведения операции маскирования используются следующие группы маскирующих веществ.

1. Вещества, переводящие мешающий компонент в устойчивое комплексное соединение. Например, железо(III) образует кроваво-красный комплекс $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{(n-3)-}$, который мешает обнаружению кобальта в виде комплекса синего цвета $[\text{Co}(\text{SCN})_n]^{(n-2)-}$. Устранить мешающее влияние железа можно введением фторида натрия, который переводит железо(III) в более устойчивый бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

2. Вещества, изменяющие степень окисления мешающего иона. Например, чтобы устранить мешающее влияние хрома(III), его обычно окисляют до хрома(VI).

3. Вещества, осаждающие мешающие ионы, но осадок при этом можно не отделять.

4. Вещества со специфическим действием. Например, в методе инверсионной вольтамперометрии в анализируемую систему может добавляться муравьиная кислота, которая, разлагаясь под действием ультрафиолетового излучения на радикалы, связывает растворенный кислород и разрушает органические поверхностно активные вещества.

Для оценки эффективности маскирования используют так называемый индекс маскирования I_m :

$$I_m = \lg \frac{C_0}{C_a},$$

где C_0 — общая концентрация мешающего компонента; C_a — концентрация компонента в аналитически активной форме. Индекс маскирования может быть рассчитан по константам равновесия соответствующих маскирующих реакций.

Экстракция. *Экстракцией* называются физико-химический процесс распределения вещества между двумя фазами, чаще всего между двумя несмешивающимися жидкостями (обычно между водой и органическими растворителями), и соответствующий метод выделения, разделения и концентрирования веществ.



При экстракции одновременно может протекать несколько процессов: образование экстрагируемых соединений, распределение этих соединений между двумя фазами, реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация). Компонент, ответственный за образование экстрагируемого соединения, называется *экстрагентом*. Инертные органические растворители, в которых растворяется экстрагент и которые способствуют улучшению физических и экстракционных свойств экстрагента, называются *разбавителями*. Разбавитель должен иметь плотность существенно больше или меньше плотности воды и слабую растворимость в воде, для того чтобы легче было разделить водную и органическую фазы, а также малую токсичность. Фаза, содержащая экстрагированное соединение, называется *экстрактом*. Обратный перевод экстрагированного вещества из органической фазы в водную называется *реэкстракцией*, а раствор, используемый для этого, — *реэкстрагентом*.

Экстракция имеет место только в том случае, если экстрагируемое соединение лучше растворимо в органической фазе, чем в воде. Это оказывается возможным, если соединение гидрофобно. Гидрофобность обеспечивается переводом экстрагируемого вещества во внутрикомплексное соединение (хелатный комплекс), содержащее крупные гидрофобные органические лиганды, нейтрализацией его заряда за счет образования нейтральных комплексов или ионных ассоциатов, сольватацией экстрагируемого соединения молекулами экстрагента. Экстракция ионных ассоциатов улучшается с увеличением размеров ионов и уменьшением их заряда.

Экстракция может осуществляться периодическим или непрерывным методами. Периодическая экстракция представляет собой экстракцию вещества отдельными порциями свежего экстрагента. В этом случае при достаточно высоких значениях коэффициента распределения даже однократная экстракция позволяет количественно извлечь вещество. Непрерывная экстракция осуществляется при непрерывном контакте и относительном движении двух фаз. При этом одна из фаз остается неподвижной, а вторая пропускается через объем первой в виде отдельных капель.

Экстракционные методы пригодны для разделения, концентрирования, извлечения микро- или макрокомпонентов, индивидуального и группового извлечения компонентов при анализе разнообразных природных объектов. Метод прост и быстр, обеспечивает высокую эффективность разделения и концентрирования и совместим с различными аналитическими методами. Селективность разделения можно улучшить оптимизацией условий проведения процесса, например выбором соответствующего рН, разбавителя, концентрации экстрагента, введением маскирующего агента.

Хроматография. В тех случаях, когда коэффициенты распределения компонентов смеси между двумя фазами различаются незначительно, разделить их можно только с использованием динамических хроматографических методов. *Хроматографией* называется способ разделения веществ, основанный на различии в их коэффициентах распределения между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а вторая направленно движется относительно первой. Необходимыми условиями для проведения хроматографии являются наличие достаточно большой поверхности раздела между фазами и динамический способ разделения (одна фаза движется относи-



тельно второй). Сочетание этих двух условий обеспечивает высокую эффективность хроматографии, позволяющей отделять друг от друга очень близкие по своим свойствам вещества, такие как, например, изотопы элементов или оптические изомеры.

Существует несколько способов классификации хроматографических методов.

1. По агрегатному состоянию подвижной фазы различают жидкостную и газовую хроматографии. Жидкостную хроматографию в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы делят на твердожидкофазную и жидко-жидкофазную хроматографии. Последнюю часто называют распределительной хроматографией. Газовую хроматографию в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы делят на газоадсорбционную (твердая неподвижная фаза) и газожидкостную или газораспределительную.

2. В зависимости от механизма распределения компонентов хроматографию делят на молекулярную и хемосорбционную. В молекулярной хроматографии взаимодействие между неподвижной фазой и компонентами разделяемой смеси осуществляется за счет межмолекулярных сил типа сил Ван-дер-Ваальса. К хемосорбционной хроматографии относят ионообменную, осадочную, лигандообменную (комплексобразовательную), окислительно-восстановительную. В этом случае разделение компонентов смеси происходит в результате соответствующих химических реакций.

3. По способу осуществления хроматографию классифицируют на фронтальную, проявительную (элюентную) и вытеснительную. В аналитической химии чаще всего используется проявительная хроматография.

4. По технике выполнения различают колоночную хроматографию (неподвижная фаза находится в колонке) и плоскостную — бумажную или тонкослойную (неподвижная фаза — лист бумаги или тонкий слой сорбента на стеклянной или металлической пластинке).

Сущность хроматографического метода заключается в следующем. В верхнюю часть колонки, на тонкий слой сорбента или на полоску бумаги вносят небольшой объем разделяемой смеси (во много раз меньший, чем объем неподвижной фазы). Компоненты смеси сорбируются в верхних слоях сорбента в колонке или в месте нанесения пробы в случае плоскостной хроматографии, причем слабо сорбирующиеся компоненты перемещаются вдоль колонки или по радиусу пятна несколько дальше, чем сильно сорбирующиеся компоненты. Образуется так называемая первичная хроматограмма, в которой полного разделения компонентов, как правило, не происходит.

Для достижения полного разделения первичную хроматограмму проявляют, промывая колонку (обрабатывая тонкий слой сорбента, бумагу) подходящим растворителем (подвижной фазой). Скорость движения разделяемых компонентов по направлению движения подвижной фазы определяется величиной их коэффициента распределения между подвижной и неподвижной фазами. Чем больше коэффициент распределения, тем быстрее передвигается компонент. Если условия проведения процесса (природа неподвижной и подвижной фаз, длина колонки, скорость движения подвижной фазы) подобраны правильно, то происходит полное разделение компонентов, и они последовательно друг за другом выходят из колонки. Таким образом, появ-



ляется возможность отобрать фракции, содержащие отдельные компоненты смеси, и проанализировать их подходящими аналитическими методами.

В современных газовых и жидкостных хроматографах на выходе из колонки помещается детектор, позволяющий регистрировать факт прохождения какого-либо компонента через колонку. По времени прохождения компонента можно определить его природу, а по величине сигнала детектора — его количество. В качестве детекторов используются неселективные анализаторы, такие как кондуктометры, рефрактометры и т.п. Таким образом, в хроматографах происходит разделение с одновременным качественным и количественным анализом компонентов.

Сорбция. Это процесс поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми или жидкими веществами. Сорбцию широко используют для разделения и концентрирования веществ. При этом обычно достигается хорошая селективность разделения и большие значения коэффициентов концентрирования.

Процессом сорбции относительно легко управлять, а для реализации этого метода не требуется сложного приборного оформления и экстремальных условий. Он легко сочетается с различными аналитическими методами последующего определения компонентов. Поэтому метод сорбции удобен для проведения работ в полевых условиях.

Классификация сорбционных методов основана на различиях в механизме взаимодействия вещества с сорбентами. Различают *адсорбцию* (физическую сорбцию и хемосорбцию на твердой фазе), распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами (жидкая фаза на сорбенте) и *капиллярную конденсацию* — образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества. В чистом виде эти механизмы, как правило, не наблюдаются.

Процесс сорбции может осуществляться двумя методами: статистическим и динамическим. Последний положен в основу хроматографических методов разделения. В аналитической практике используют разнообразные сорбенты: активные угли, ионообменные и хелатообразующие смолы, обычные и химически модифицированные кремнеземы и целлюлоза, оксиды, гидроксиды, алюмосиликаты, гетерополикислоты и их соли и т.п.

Электрохимические методы разделения и концентрирования. Электрохимические методы разделения и концентрирования включают в себя электролиз при контролируемом потенциале, метод цементации (внутренний электролиз) и электрофорез.

Электролиз. Метод основан на осаждении элемента или какого-либо соединения этого элемента на электроде электрическим током при контролируемом потенциале. Наиболее распространен вариант катодного осаждения металлов, анодное осаждение, например в форме оксидов, используют редко. Материалом электродов могут служить ртуть, в том числе в виде тонкопленочного ртутного электрода, углерод (графит, стеклоуглерод), платина и ее сплавы, серебро, медь, вольфрам. Состав образующегося на электроде осадка зависит от условий процесса (в первую очередь — величины электродного потенциала), состава электролита и материала электродов.

Существуют различные варианты метода. В одном случае подбором соответствующего состава электролита и величины потенциала можно селек-



тивно выделить определенный компонент, во втором (варьируя потенциал в широких пределах) — группу компонентов, а затем определить каждый из них соответствующими селективными методами. Полного разделения удастся достичь, когда определяемый компонент отделяется от электрохимически неактивных веществ. Например, при выделении из водного раствора на катоде к таким веществам будут относиться соли активных металлов и органические соединения.

При концентрировании микрокомпонентов более удобен вариант выделения на электроде их, а не компонентов матрицы, так как в этом случае уменьшаются потери микрокомпонента, возможные за счет его механического захвата осаждающейся матрицей, образования интерметаллических соединений и твердых растворов. В большинстве случаев для полного выделения микрокомпонента требуется очень большое время, поэтому ограничиваются частичным его выделением. Концентрирования микрокомпонента можно достичь не только его осаждением на электроде, но и электрохимическим растворением матрицы.

Электролитическое выделение в большинстве случаев составляет неотъемлемую часть инверсионных электрохимических методов, из которых наиболее распространена инверсионная вольтамперометрия.

Метод цементации заключается в восстановлении компонентов (обычно микрокомпонентов) на активных металлах (алюминий, цинк, магний) или амальгамах этих металлов. При цементации одновременно происходят два процесса: катодный (выделение компонента) и анодный (растворение цементирующего металла). Например, этот метод используется для выделения соответствующих микроэлементов (в основном тяжелых металлов) из природных вод с последующим их определением атомно-эмиссионной спектроскопией.

Электрофорез. Метод основан на зависимости скорости движения заряженных частиц в электрическом поле от величины их заряда, формы и размеров. Эта зависимость для сферических частиц описывается уравнением

$$v = \frac{zE}{9\pi r\eta},$$

где z — эффективный заряд частицы, который в растворах меньше заряда иона вследствие влияния ионной атмосферы; E — напряженность электрического поля; r — эффективный радиус частицы, учитывающий толщину сольватной оболочки; η — вязкость среды. На скорость движения частиц сильно влияет состав среды, в частности pH, что используют для повышения селективности разделения.

Различают два варианта электрофореза: фронтальный и зонный (на носителе). В первом случае небольшой объем исследуемого раствора помещают в капилляр с электролитом. Во втором случае движение ионов происходит в среде реагента, которым специально обработана бумага. При этом частицы удерживаются на бумаге после отключения поля. Главная область применения классического электрофореза — биохимический анализ: разделение белков, ферментов, нуклеиновых кислот и т.п.

Капиллярный электрофорез интенсивно развивается с начала 1980-х гг. Это было обусловлено существенным уменьшением диаметра капилляра



(до 50—100 мкм) и переходом к прямому спектрофотометрическому определению компонентов непосредственно в капилляре. К основным достоинствам метода относятся его высокая эффективность и простота аппаратного оформления. Капиллярный электрофорез получил применение для анализа сточных и природных вод на содержание неорганических компонентов (катионов и анионов).

Другие методы разделения и концентрирования. Существует ряд других методов разделения и концентрирования, которые с тем или иным успехом используются для целей анализа. К ним можно отнести осаждение и соосаждение, методы испарения (дистилляция, отгонка, возгонка), вымораживание. Все эти методы при определенных условиях позволяют достичь высоких значений коэффициента концентрирования.

Для разделения гетерогенных систем широко используются фильтрация, седиментация и ультрацентрифугирование.

8.4. Обработка результатов измерений методами математической статистики

В метрологии измерения делятся на прямые и косвенные. *Прямыми* называются измерения, числовое значение измеряемой величины x для которых определяется непосредственно по показаниям прибора, при помощи которого выполняется данное измерение (например, объем раствора по делениям на бюретке, оптическая плотность по шкале прибора и т.д.). Результат каждого прямого измерения включает *случайную ошибку*, которая зависит от большого числа случайных факторов. Эту ошибку можно обнаружить при n измерениях одной и той же величины. Полученные результаты $x_1, x_2, \dots, x_p, \dots, x_n$ будут отличаться друг от друга в пределах чувствительности измерений. При этом если истинное значение измеряемой величины равно $x_{\text{ист}}$, разность

$$\delta_{\text{абс}} = x_i - x_{\text{ист}}$$

называется *абсолютной*, а

$$\delta_{\text{отн}} = \frac{|\delta_{\text{абс}}|}{x_{\text{ист}}}$$

— *относительной* погрешностью измерения.

Косвенными называются измерения, которые являются результатом математической обработки величин, полученных в результате прямых измерений (например, концентрация раствора, вычисленная по результатам титрования или измерения оптической плотности раствора).

В отсутствие систематической погрешности результаты измерений являются случайными величинами, группирующимися вокруг истинного значения. При этом все мыслимые результаты, которые могли бы быть получены при анализе одного и того же объекта различными методами на различных приборах, образуют так называемую *генеральную совокупность*. Обычно же доступно ограниченное число результатов наблюдений, которые составляют *выборочную совокупность*, или *выборку*.

При обработке экспериментальных данных рассчитывают следующие основные характеристики выборочной совокупности:



- среднее \bar{x} для выборки из n результатов:

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

- дисперсию s^2 , характеризующую рассеяние результатов относительно среднего:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1},$$

где $n - 1 = f$ — число степеней свободы (число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними);

- стандартное отклонение (среднее квадратическое отклонение) s , равное корню из дисперсии:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}};$$

- относительное стандартное отклонение:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}.$$

Стандартное отклонение (s) и относительное стандартное отклонение (s_r) характеризуют воспроизводимость результатов анализа и поэтому обычно приводятся при их представлении.

Экспериментально показано, что результаты большинства аналитических определений для генеральной совокупности подчиняются *закону нормального распределения* (распределению Гаусса)

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}},$$

где $\varphi(x)$ — функция плотности вероятности распределения; μ — математическое ожидание; σ^2 — дисперсия.

Математическое ожидание для непрерывной случайной величины задается интегралом

$$\mu = \int_{-\infty}^{\infty} x\varphi(x)dx.$$

При отсутствии систематических погрешностей математическое ожидание равно истинному значению измеряемой величины. Оно представляет собой тот предел, к которому стремится среднее значение \bar{x} при неограниченном увеличении объема выборки. Аналогично является пределом для s .

При обработке результатов химического анализа и соответствующих им случайных погрешностей принято приводить два статистических параметра — границы *доверительного интервала*, внутри которого могут лежать результаты отдельных анализов, и *доверительную вероятность* того, что они



попадают в этот интервал. Для генеральной совокупности, подчиняющейся закону нормального распределения, для доверительных интервалов $\mu \pm \sigma$, $\mu \pm 2\sigma$ и $\mu \pm 3\sigma$ доверительная вероятность равна 0,6826, 0,9544 и 0,9973 соответственно.

При обработке малого числа измерений ($n < 20$) закон нормального распределения неприменим. В этом случае используют *распределение Стьюдента* (t -распределение), которое связывает между собой объем выборочной совокупности, ширину доверительного интервала и соответствующую ему доверительную вероятность.

Ширина доверительного интервала (δ или Δ) для заданной доверительной вероятности, которая обычно принимается равной $\alpha = 0,95$, но может принимать и другие значения, например 0,90, 0,99 и т.п., вычисляется по формуле

$$\delta(\Delta\bar{x}) = \bar{x} - \mu = \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}},$$

где $t_{p,f}$ — критерий Стьюдента, определяемый из распределения Стьюдента для заданных значений числа степеней свободы и доверительной вероятности (табл. 8.2). Доверительный интервал характеризует как воспроизводимость результатов анализа, так и — если известно истинное значение $x_{\text{ист}}$ — их правильность.

Таблица 8.2

Значения критерия Стьюдента для различного числа степеней свободы при значении доверительной вероятности $\alpha = 0,95$

Число степеней свободы	Критерий Стьюдента	Число степеней свободы	Критерий Стьюдента
1	12,7	7	2,37
2	4,30	8	2,31
3	3,18	9	2,26
4	2,78	10	2,23
5	2,57	30	2,04
6	2,45	40	2,02

Пример 8.4. В ходе анализа образцов руды были получены следующие результаты:

Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание железа, масс.%	53,5	53,0	52,5	52,4	51,1	52,4	52,8	53,0	53,2

Методами математической статистики определим содержание железа в руде.

Решение. Имеем следующие исходные данные:

- количество результатов анализа $n = 9$;
- число степеней свободы $f = n - 1 = 8$;
- критерий Стьюдента при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ по табл. 8.2 равен 2,31.

Статистическая обработка результатов анализа образца руды на содержание в нем железа заключается в расчете среднего содержания железа \bar{x} , стандартного s , относительного стандартного отклонения s_r , доверительного интервала и проводится по формулам, приведенным выше.

Окончательные результаты статистической обработки приведены в табл. 8.3.



Результаты анализа руды на содержание железа

Число измерений n	Среднее содержание железа \bar{x} , %	Стандартное отклонение s , %	Относительное стандартное отклонение s_r	Содержание железа в образце $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$ %
9	52,66	0,69	0,013	52,66 \pm 0,53

Прежде чем обрабатывать экспериментальные данные с использованием методов математической статистики, предварительно необходимо выявить так называемые промахи — погрешности, существенно искажающие результат анализа и вызванные обычно некомпетентностью или небрежностью лица, проводящего анализ. Промахи должны быть исключены из числа результатов рассматриваемой совокупности.

При небольшом числе измерений ($n < 20$) для выявления промахов используют метод с применением Q -критерия. Суть этого метода заключается в расчете величины $Q_{\text{экс}}$, равной отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата к размаху варьирования (разности наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности). Затем $Q_{\text{экс}}$ сравнивают с критическим значением $Q_{\text{крит}}$ при доверительной вероятности 0,90 (табл. 8.4). Если $Q_{\text{экс}} > Q_{\text{крит}}$, выпадающий результат является промахом и его отбрасывают; при $Q_{\text{экс}} < Q_{\text{крит}}$ результат не отбрасывают.

Таблица 8.4

Значения Q -критерия (доверительная вероятность 0,90)

n	$Q_{\text{крит}}$	n	$Q_{\text{крит}}$
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

Пример 8.5. При определении ванадия спектрофотометрическим методом были получены следующие результаты, мг: 5,15; 5,28; 5,12; 5,16; 5,17. Является ли величина 5,28 мг промахом?

Решение. Применим Q -критерий и найдем отношение

$$Q_{\text{экс}} = \frac{5,28 - 5,17}{5,28 - 5,12} = 0,69.$$

Согласно табл. 8.4 для $n = 5$ $Q_{\text{крит}} = 0,64$. Поскольку $Q_{\text{экс}} > Q_{\text{крит}}$, значение 5,28 мг является промахом.

8.5. Применение методов разделения определяемых компонентов в анализе

Работа № 31. Определение меди и цинка при их совместном присутствии после хроматографического разделения на катионите КУ-2-8

Ионный обмен часто применяют для разделения элементов при анализе растворов сложного состава. При определении примесей металлов в сточных промышленных водах в присутствии других ионов используется спо-



способность катионита КУ-2-8 (стирол-дивинилбензольной полимерной смолы, содержащей функциональные сульфогруппы с подвижными катионами водорода) сорбировать примеси, в то время как большие концентрации элементов, находящиеся в виде анионов, не сорбируются и переходят в фильтрат. Поглощенные примеси могут быть избирательно десорбированы.

Для раздельного вымывания примесей наряду с кислотами используются различные комплексообразователи.

Для разделения смеси, содержащей катионы меди и цинка, используют тот факт, что они образуют комплексные соединения с оксалат-ионами, имеющие различные константы нестойкости: $K_{\text{н}}([\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}) = 5,1 \cdot 10^{-11}$, $K_{\text{н}}([\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}) = 2,5 \cdot 10^{-8}$.

При пропускании анализируемого раствора через катионит цинк и медь поглощаются, а остальные примеси переходят в фильтрат. При промывании колонки катионита раствором оксалата аммония медь будет переходить в фильтрат, а оставшийся цинк можно десорбировать соляной кислотой. Раздельно десорбированные медь и цинк можно определить титрованием с ЭДТА.

Оборудование и реагенты

Соляная кислота, 3 н раствор.

Оксалат аммония, 0,25 н раствор.

Пероксид водорода, 6%-ный раствор.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Хлорид аммония, химически чистый.

Титрованный раствор ЭДТА, 0,1 н.

Индикаторы: мурексид, эриохром черный Т, метиловый оранжевый.

Хроматографическая колонка длиной 15 см, диаметром 1 см, заполненная катионитом КУ-2-8 в Н-форме.

Колбы конические на 250 мл, 2 шт.

Стаканы на 100 и 250 мл, 2 шт.

Бюретка на 5 мл.

Описание определения

Анализируемый раствор, содержащий примеси меди и цинка, пропускают через колонку с катионитом КУ-2-8 в Н-форме (предварительно подготовленную к работе). Колонку с катионитом промывают водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому и затем пропускают 40–60 мл 0,25 н раствора оксалата аммония. При этом медь переходит в раствор в виде анионного комплекса с оксалатом. Для титрования меди раствором ЭДТА оксалатный комплекс разрушают нагреванием в течение 10 мин с 6–7 каплями пероксида водорода. После охлаждения добавляют раствор аммиака до образования медно-аммиачного комплекса (синее окрашивание). Полноту вымывания этого комплекса из колонки проверяют обработкой последних порций фильтрата пероксидом водорода при нагревании с последующим добавлением после охлаждения раствора аммиака.

Отсутствие синего окрашивания указывает на полноту вымывания меди. В случае наличия синего окрашивания в последних порциях фильтрата



его приливают к основной массе фильтрата и продолжают промывать колонку раствором оксалата аммония до полного удаления меди. Весь фильтрат после обработки пероксидом водорода и аммиаком титруют раствором ЭДТА в присутствии мурексида. После добавления мурексида раствор становится желтым или коричневым, что зависит от количества мурексида, а также от концентрации ионов меди. В точке эквивалентности окраска резко переходит в фиолетовую. По количеству израсходованного на титрование раствора ЭДТА рассчитывают содержание меди в анализируемом растворе.

Оставшийся на катионите цинк удаляют промыванием 50–60 мл 3 н соляной кислоты. К фильтрату добавляют ~40 мл аммиачного буфера, необходимого для определения цинка. Полученную смесь разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и титруют 0,1 н раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т до перехода винно-красной окраски в синюю. По результатам титрования рассчитывают содержание ионов цинка в исследуемом растворе.

Работа № 32. Определение кадмия в растворах методом хроматографии на бумаге

Количественное определение кадмия в природной или сточной воде можно осуществить хроматографическим методом. Капля раствора кадмия, нанесенная на хроматографическую бумагу, пропитанную раствором висмута-II¹, образует бледно-окрашенное пятно осадка. После погружения конца бумаги в растворитель наблюдается окрашенный след перемещения иона кадмия в виде пика. Высота пика тем больше, чем больше содержание кадмия в капле.

Оборудование и реагенты

Хроматографическая бумага № 3, пропитанная 0,1%-ным раствором висмута-II.

Капилляр емкостью 0,0015–0,0050 мл.

Стакан на 500 мл.

Предметное стекло.

Часовое стекло.

Чашка Петри.

Дифенилкарбазон, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Раствор аммиака, 2 н раствор.

Стандартный раствор ионов кадмия 1 мг/мл (готовят растворением металлического кадмия в царской водке; разбавляя стандартный раствор, готовят серию новых растворов кадмия с содержанием Cd(II): 200, 400, 600, 800, 1000 мкг/мл).

Описание определения

Кадмий с висмутом-II в кислой среде образует белый кристаллический осадок, нерастворимый в воде. В солянокислой среде растворимость

¹ Висмутол-II – органический реагент для качественного и гравиметрического обнаружения Cd, Pd, Hg, Cu.



соединения кадмия с висмутолом-II весьма высока. Это обстоятельство позволяет определять кадмий в присутствии других катионов.

К 5 мл анализируемого раствора прибавляют 5 мл 2 н соляной кислоты и раствор тщательно перемешивают.

На полоску сухой хроматографической бумаги размером 200×150 мм, предварительно пропитанной 0,1%-ным раствором висмута-II, наносят мягким карандашом две линии: на расстоянии 10 мм от края бумаги (линия погружения в раствор — линия старта) и на расстоянии 20 мм от линии погружения (линия финиша). На линию старта наносят капилляром на расстоянии 10 мм друг от друга 1 каплю (0,003 мл) стандартного раствора кадмия и 3 капли (параллельно) исследуемого раствора. Полоску бумаги (по линию погружения) опускают в стакан с водой (с 5%-ной добавкой глицерина) и накрывают крышкой. При нанесении капель образуются белесые пики кадмия, которые хорошо видны только на влажной бумаге, поэтому для проявления пиков кадмия полоску бумаги следует положить поверх стакана с 2 н раствором аммиака и опрыскать раствором дифенилкарбазона. Кадмий окрасится в ярко-фиолетовый цвет, и вершины пиков можно выделить. Следует измерить высоту пиков и результаты записать в форму табл. 8.5.

По данным измерений строят калибровочный график, по которому определяют количество кадмия в исследуемом растворе.

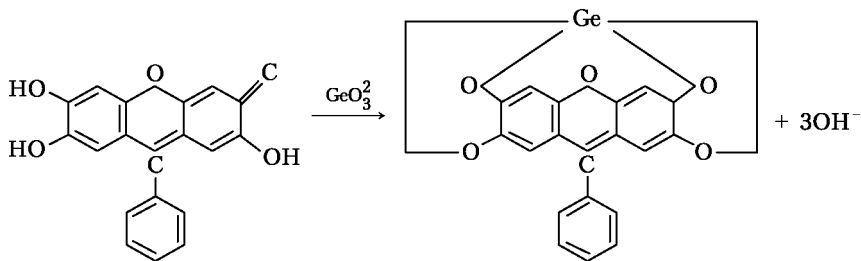
Таблица 8.5

Результаты хроматографического определения ионов кадмия

Параметры	Стандартные растворы	Исследуемые растворы
Концентрация, мкг/мл		
Высота пиков, мм		

Работа № 33. Экстракционно-фотометрическое определение германия в присутствии мешающих элементов

Метод основан на способности германия(IV) образовывать с фенилфлуороном в умеренно кислом растворе окрашенные комплексные соединения:



Максимум поглощения окрашенных растворов фенилфлуората германия находится при 500 нм, однако при измерениях лучше пользоваться светофильтром с максимумом светопропускания 530 нм. Молярный коэффициент поглощения комплекса равен 38500 800.

С фенилфлуороном реагируют также титан, цирконий, гафний, олово(IV), ниобий, тантал, сурьма(III), теллур, молибден, вольфрам. Окислители вана-



дий(V), хром(VI), марганец(VII) и церий(IV) окисляют реагент. Ионы галлия и мышьяка в кислых растворах не реагируют с фенилфлуороном. Не мешают определению фторид (< 1 мг в 10 мл) и железо(III) (100 мкг в 10 мл).

Для устранения мешающих элементов наиболее часто используют экстракцию тетрахлорида германия органическими растворителями, преимущественно четыреххлористым углеродом солянокислого раствора. Германий в сильнокислотной среде (9 н HCl) переходит в GeCl_4 — соединение с ковалентным типом связи (sp^3 -гибридизация).

Неполярное соединение GeCl_4 прекрасно растворяется в органических неполярных растворителях (иллюстрация правила: *подобное растворяется в подобном*). Все остальные примеси, мешающие определению германия, остаются в виде ионов в водной фазе.

При понижении кислотности анализируемого раствора германий переходит в катионное состояние, что позволяет перевести его в водную фазу. Из органической фазы германий реэкстрагируется водой и определяется по калибровочному графику с фенилфлуороном.

Оборудование и реагенты

Фотоколориметр.

Стекланные кюветы 5 см, 3 шт.

Мерные колбы на 25 мл, 7 шт., 250 мл, 10 шт.

Делительные воронки, 2 шт.

Вода бидистиллированная.

Гидроксиламин солянокислый, 2%-ный раствор в 9 н соляной кислоте.

Желатин, 1%-ный раствор.

Соляная кислота, 6 н, 9 н.

Стандартный раствор Ge(IV) , содержащий 5 мкг/мл.

Фенилфлуорон, 0,5%-ный раствор в этиловом спирте.

Четыреххлористый углерод.

Описание определения

Для определения германия отбирают в делительную воронку 5 мл анализируемого раствора, прибавляют 25 мл 9 н раствора соляной кислоты, 5 мл четыреххлористого углерода и взбалтывают в течение 2 мин. После окончания экстракции воронку закрепляют в штативе, пробку поворачивают до совпадения отверстий и экстракт сливают во вторую делительную воронку.

В первой воронке, содержащей водяную фазу, проводят повторную экстракцию 5 мл четыреххлористого углерода в течение 2 мин. Полученный экстракт присоединяют к первому, сливая его во вторую воронку.

При возможном присутствии окислителей экстракт промывают два раза 2%-ным раствором солянокислого гидроксиламина.

Затем проводят дважды реэкстракцию германия. Для этого каждый раз в делительную воронку с экстрактом прибавляют 5 мл дистиллированной воды и взбалтывают в течение 1 мин.

Водяные вытяжки переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и далее поступают так же, как при построении калибровочного графика, который описывается ниже.



Построение калибровочного графика. В шесть мерных колб емкостью 25 мл вводят последовательно 0,0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 мл стандартного раствора, содержащего 5 мкг/мл Ge(IV). Седьмая колба — анализируемый раствор.

Во все колбы вносят по 4 мл 6 н раствора HCl, воды до 20 мл, 1 мл 1%-ного желатина и перемешивают. Затем вводят по 1,5 мл 0,05%-ного раствора фенолфлуорона, перемешивают и добавляют воды до метки. Опять перемешивают. Колбы оставляют стоять на 30 мин. После этого измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре при 560 нм (используя пятисантиметровые кюветы) относительно дистиллированной воды. По полученным данным строят калибровочный график $A = f(C)$. На оси ординат наносят значения оптической плотности, а на оси абсцисс — соответствующие им концентрации раствора в мкг/мл, приняв за начальную точку значение плотности раствора, не содержащего германия (так называемый холостой раствор — первая колба). Результаты измерений оптической плотности записывают в форму табл. 8.6.

Таблица 8.6

Результаты фотометрического определения германия

Параметры	Стандартные растворы						Исследуемый раствор
	1	2	3	4	5	6	
Концентрация, мкг/мл							
Оптическая плотность							

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое средняя проба?
2. Как производят отбор проб газов и жидкостей?
3. Как получают среднюю пробу твердого вещества?
4. В чем суть понятий генеральная, лабораторная и анализируемая пробы?
5. Из каких стадий состоит пробоподготовка к анализу твердых веществ и биологических тканей?
6. Перечислите методы разделения и концентрирования примесей при анализе.
7. В чем сущность абсолютного и относительного концентрирования примесей при анализе?
8. Перечислите наиболее эффективные методы концентрирования примесей при анализе сточных и природных вод.
9. Каким способом осуществляется маскирование мешающих компонентов при анализе?
10. В чем суть процесса экстракции? Приведите примеры применения экстракции для разделения элементов в анализе.
11. В чем суть разделения компонентов с помощью хроматографии?
12. Приведите примеры применения электрохимических методов для разделения и концентрирования примесей в анализе.
13. Что понимается под термином «аналитический сигнал»?
14. Приведите примеры известных вам аналитических сигналов для различных физико-химических методов анализа.
15. Назовите аналитические сигналы для фотометрии, люминесцентного метода, потенциометрии, кондуктометрии, полярографии.
16. Для чего используется контрольный (холостой) опыт?



17. Почему на практике не используется теоретический расчет содержания определяемого компонента в пробе по величине аналитического сигнала?
18. Какие методы существуют для определения содержания вещества по величине аналитического сигнала?
19. Опишите метод калибровочного графика. Каковы его достоинства и недостатки?
20. В чем суть метода стандартов? Каковы его достоинства и недостатки?
21. В чем суть метода добавок? Каковы его достоинства и недостатки?
22. Что включает понятие «метрологическая обработка результатов анализа»?
23. Почему единичный результат нельзя принять за достоверный результат анализа?
24. Что такое абсолютные и относительные погрешности; систематические и случайные погрешности и промахи?
25. Что такое индивидуальные, инструментальные и методические систематические погрешности?
26. Какими способами можно выявить систематические погрешности?
27. Что такое выборочная и генеральная совокупности?
28. Что такое правильность и воспроизводимость, какие критерии используют для их оценки?
29. Что такое доверительный интервал, как его определяют?
30. Как исключить из выборки сомнительный результат?

Задачи для самостоятельного решения

8.1. Для определения концентрации олова в сплаве приготовлены стандартные растворы, при анализе которых методом полярографии получены следующие данные:

$C \cdot 10^6$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
h волны, мм	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Определите массовую долю олова в 2,5 г пробы, если при анализе 50 мл раствора высота волны составила 6 мм.

8.2. Навеску минерала 0,2325 г, содержащего Al, растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили в мерной колбе водой до 100 мл. При полярографировании 10 мл этого раствора высота волны оказалась равной 6,15 мм. После прибавления 0,5 мл стандартного раствора Al^{3+} ($C = 0,000027$ г/мл) высота волны возросла до 7,00 мм. Определите процентное содержание Al_2O_3 в минерале.

8.3. Вычислите концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15 мл раствора, содержащего Cd^{2+} , высота полярографической волны кадмия составила 20,5 мм, а после добавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией 0,053 моль/л раствора хлорида кадмия высота волны увеличилась до 24,3 мм. Ответ выразите в мг/мл. Молярная масса кадмия — 112,411 г/моль.

8.4. При полярографировании серии стандартных растворов Cd^{2+} и исследуемого раствора Cd^{2+} были получены следующие данные:

C , мг/мл	0,2	0,4	08	1,0	x
h волны, мм	15	30	60	75	50

Во всех случаях брали одинаковые объемы анализируемого и стандартных растворов и добавляли одинаковые количества реагентов. Рассчитайте концентрацию анализируемого раствора.

8.5. Концентрация исходного стандартного раствора Cd^{2+} равнялась 10 мг/мл. В серии стандартных растворов брали разные объемы этого раствора V мл, добавлялись реактивы, и растворы разбавлялись до 50 мл. Получены следующие данные:



V, мл	1	2	4	8
h волны, мм	17	34	68	136

Для анализа было взято 2,5 мл исследуемого раствора; после прибавления до 50 мл высота волны полученного раствора равнялась 71 мм. Рассчитайте концентрацию исследуемого раствора.

8.6. При полярографическом анализе к 2 мл исследуемого раствора добавили реактивы, и раствор разбавили до 50 мл. Высота волны в этом случае равнялась 30 мм. Затем в раствор добавили 1 мл стандартного раствора, имеющего концентрацию определяемого элемента 10 мг/мл. Высота волны в этом случае составила 55 мм. Рассчитайте концентрацию анализируемого раствора.

8.7. Для построения калибровочного графика при определении цинка в мерные колбы емкостью 50 мл отобрали по V мл раствора хлорида цинка с концентрацией 0,045 моль/л, обработали, довели до метки водой и затем полярографировали. Были получены следующие результаты:

V, мл	2	4	6	8	12	16	20	24
h волны, мм	6	12	18	24	36	48	60	72

Какому содержанию цинка (в г) соответствует высота волны 33 мм? Молярная масса цинка — 65,39 г/моль.

8.8. При полярографировании 15 мл раствора соли цинка высота волны цинка была 29,5 мм. После прибавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией цинка 0,000256 моль/л высота волны увеличилась до 41,5 мм. Определите концентрацию цинка в анализируемом растворе. Ответ выразите в мг/мл. Молярная масса цинка составляет 65,39 г/моль.

8.9. Навеску минерала 0,5650 г, содержащего титан, растворили и после соответствующей обработки разбавили раствор водой до 200 мл. При полярографировании 10 мл раствора, содержащего Ti^{4+} , высота волны оказалась равной 5,50 мкА. После прибавления 0,25 мл раствора $TiCl_4$ концентрации 0,0000350 г/мл высота волны увеличилась до 6,35 мкА. Определите содержание TiO_2 в минерале (в %).

8.10. Для построения калибровочного графика при определении цинка в мерные колбы емкостью 50 мл отобрали по V мл раствора хлорида цинка с концентрацией 0,045 моль/л, обработали, довели до метки водой и затем полярографировали. Были получены следующие результаты:

V, мл	2	4	6	8	12	16	20	24
h волны, мм	6	12	18	24	36	48	60	72

Какому содержанию цинка (в г) соответствует высота волны 51 мм? Молярная масса цинка — 65,39 г/моль.

8.11. Вычислите концентрацию меди (в моль/л) в растворе, если при анализе 10 мл исследуемого раствора была получена волна $h = 26,5$ мм, а после добавления 0,5 мл стандартного раствора с концентрацией $C = 1 \cdot 10^{-4}$ г/л высота волны увеличилась до 36 мм. Молярная масса меди — 63,546 г/моль.

8.12. Содержание SO_4^{2-} в образце пробы по результатам гравиметрического анализа составляет, %: 43,10; 43,15; 43,25; 43,45; 43,20. Имеется ли промах в выборке результатов?

8.13. При определении свинца в пищевых продуктах атомно-абсорбционным методом получены следующие результаты, мг/кг: 5,5; 5,4; 5,6; 5,7; 5,6; 5,4. Рассчитайте среднее значение и его доверительный интервал (при $\alpha = 0,95$). Определите относительное стандартное отклонение (воспроизводимость) определения.



8.14. Результаты определения эквивалентного объема раствора NaOH, пошедшего на титрование анализируемого раствора HCl, методом потенциометрического титрования составили, мл: 10,0; 10,5; 9,8; 9,7; 10,1; 10,2; 9,9.

а) Вычислите по критерию Q , есть ли промах в этих результатах.

б) Рассчитайте все статистические характеристики анализа: дисперсию, стандартное отклонение, величину доверительного интервала (при $\alpha = 0,95$).

8.15. Результаты пяти параллельных определений методом кондуктометрии солености анализируемой воды (в пересчете на KCl, мг/л) составили: 15,0; 12,3; 14,7; 13,5; 15,6.

а) Вычислите по критерию Q , есть ли промах в этих результатах.

б) Рассчитайте все статистические характеристики анализа: дисперсию, стандартное отклонение, величину доверительного интервала (при $\alpha = 0,95$).

Тесты

1. Аналитическим сигналом в методе фотоэлектрокалориметрии является:

- а) цвет раствора;
- б) электропроводность раствора;
- в) интенсивность люминесценции;
- г) величина светопоглощения.

2. Способ отбора пробы и ее величина определяются:

- а) выбранным методом анализа;
- б) агрегатным состоянием анализируемого объекта;
- в) величиной аналитического сигнала;
- г) требованиям к селективности анализа.

3. Методы концентрирования используются для:

- а) повышения чувствительности анализа;
- б) понижения чувствительности анализа;
- в) удаления мешающих анализу компонентов;
- г) ускорения анализа.

4. Относительное стандартное отклонение для выборки из n результатов рассчитывается по формуле:

а) $\frac{s}{\bar{x}}$;

б) $\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$;

в) $\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$;

г) $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$.

5. Для определения концентрации олова в сплаве приготовлены стандартные растворы, при анализе которых методом полярографии получены следующие данные для величины аналитического сигнала:

Концентрация олова в стандартном растворе $\times 10^6$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Величина аналитического сигнала, отн. ед.	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0



Определите массовую долю олова (%) в 2,5 г пробы, если при анализе 50 мл раствора величина аналитического сигнала составила 6 отн. ед.:

- а) $5 \cdot 10^{-4}$;
- б) $15 \cdot 10^{-4}$;
- в) $50 \cdot 10^{-4}$;
- г) $20 \cdot 10^{-4}$.



Глава 9

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

9.1. Общая характеристика оптических методов анализа

К оптическим методам анализа относят методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к изменению энергии молекул, атомов, ионов и электронов в веществе и может проявляться в виде излучения, поглощения, отражения, преломления и рассеяния электромагнитного излучения.

Электромагнитное излучение описывается системой взаимосвязанных параметров: длиной волны, частотой, волновым числом.

Длина волны λ — расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Обычно для измерения длины волны используются кратные метру и подходящие для данного диапазона спектра электромагнитного излучения единицы: нанометр для ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазона ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$) и микрометр (микрон) для инфракрасного (ИК) диапазона ($1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 10^3 \text{ нм}$). Часто применяется, хотя и не рекомендуется к применению, внесистемная единица ангстрем ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$).

Частота ν — число колебаний в единицу времени, измеряется в герцах ($1 \text{ Гц} = 1/\text{с}$) или, чаще, кратных ему единицах: мегагерцах ($1 \text{ МГц} = 1 \cdot 10^6 \text{ Гц}$), гигагерцах ($1 \text{ ГГц} = 1 \cdot 10^9 \text{ Гц}$) и терагерцах ($1 \text{ ТГц} = 1 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$). Частота связана с длиной волны электромагнитного излучения соотношением

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

где c — скорость света в данной среде (для вакуума $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

Волновое число $\bar{\nu}$ — число длин волн, укладываемых в единицу длины:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

Волновое число чаще всего измеряют в обратных сантиметрах, см^{-1} . Если при этом длина волны выражается в нанометрах, волновое число рассчитывается по следующей формуле

$$\bar{\nu} = \frac{10^7}{\lambda}.$$



Важнейшей характеристикой излучения, необходимой для корректного описания процесса взаимодействия излучения с веществом, является его спектр. Спектр излучения представляет собой зависимость интенсивности излучения от энергии фотонов или параметров, определяющих эту энергию, — длины волны, частоты, волнового числа. Сравнивая спектр падающего на вещество со спектром прошедшего через вещество (отраженного от вещества, рассеянного веществом) излучения, можно определить спектр пропускания (поглощения, отражения, рассеивания) вещества. Таким образом, спектр вещества — это зависимость какого-либо оптического параметра данного вещества (коэффициента поглощения, пропускания, отражения, рассеивания, преломления) от энергии фотона (длины волны, частоты, волнового числа излучения). Спектры могут быть непрерывными или дискретными. Спектр часто выражают в виде графика, по оси абсцисс которого отложена одна из величин, характеризующих энергию фотона, а по оси ординат — интенсивность излучения (процессы эмиссии или люминесценции) или соответствующие оптические параметры вещества.

Оптические методы основаны на идентификации спектров веществ, а также на измерении интенсивности поглощаемого, излучаемого, отраженного или рассеянного света.

Оптические методы подразделяются на методы атомной и молекулярной спектроскопии. Это деление имеет принципиальный характер, поскольку в случае атомной спектроскопии спектр представляет собой совокупность отдельных узких линий (линейчатый спектр), а в молекулярной спектроскопии имеют дело с широкими слабо структурированными спектрами (плосчатый спектр). Это различие в характере спектров в конечном итоге определяет возможность их применения в химическом анализе и требования к измерительной аппаратуре.

В качественном анализе используется тот факт, что любое вещество характеризуется своим, только ему присущим, набором спектральных линий (полос), причем расположение этих линий (полос) в спектре определяется только природой вещества и не зависит от его содержания. Таким образом, качественный анализ проводят по положению линий в спектре. Очевидно, что широкие линии могут перекрываться, что затрудняет или делает невозможным идентификацию отдельных компонентов. Поэтому спектральный качественный анализ чаще применяется в атомной спектроскопии и реже — в молекулярной.

Для количественного анализа используется зависимость амплитуды спектральной линии от содержания определяемого компонента. В этом случае наложение спектральных линий также может приводить к искажению аналитического сигнала. Таким образом, в оптических методах присутствие посторонних веществ в исследуемом объекте может иногда являться источником систематических ошибок.

Весь спектр электромагнитного излучения традиционно делят на несколько областей в зависимости от длины волны. В оптических методах для химического анализа чаще всего используют три области спектра: ультрафиолетовую (УФ) (для анализа обычно используется диапазон 200—400 нм), видимую (400—750 нм) и инфракрасную (ИК) (более 750 нм) и, соответственно, различают следующие варианты спектральных методов:

- УФ-спектроскопия;



- колориметрия (от англ. *color* — цвет) — используется видимая часть спектра;

- ИК-спектроскопия.

Кроме того, оптические методы анализа классифицируются по характеру взаимодействия света с веществом. Эта классификация приведена в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Классификация оптических методов химического анализа

Эффект взаимодействия света с веществом	Метод анализа
Излучение света	Атомно-эмиссионный спектральный анализ (эмиссионная фотометрия пламени). Люминесцентный анализ
Поглощение света	Атомно-абсорбционный анализ. Спектрофотометрия в УФ и видимой области спектра. Фотоэлектроколориметрия. ИК-спектроскопия
Отражение света	Спектроскопия диффузного отражения. Метод нарушенного полного отражения. Метод плазмонного резонанса
Преломление света	Рефрактометрия
Рассеяние света	Нефелометрия. Турбидиметрия
Вращение плоскости поляризации	Поляриметрический метод анализа

Приборы, используемые в оптических методах анализа, обычно включают в себя следующие основные узлы: источник излучения, монохроматор — устройство, обеспечивающее выделение излучения строго определенной длины волны (монохроматического излучения) из внешнего, полихроматического излучения, детектор и вспомогательные элементы оптической системы (зеркала, линзы, кюветы для исследуемых образцов и т.п.). В зависимости от того, для работы в какой области спектра предназначен прибор и какими характеристиками он должен обладать, выбираются соответствующие источники и детекторы излучения, тип монохроматора (призма, дифракционная решетка, светофильтры) и конструкционные материалы.

Основными характеристиками оптических приборов являются дисперсия, спектральная полоса пропускания, разрешающая сила и светосила.

Дисперсия представляет собой одну из важнейших характеристик монохроматора и определяет его способность разлагать в спектр падающее на него излучение. Угловая дисперсия задается величиной $dQ/d\lambda$ (рад/нм), где dQ — угол расхождения двух световых пучков, различающихся по длине волны на $d\lambda$. Линейная дисперсия определяется как расстояние dx в фокальной плоскости монохроматора между двумя спектральными линиями, отличающимися по длинам волн на $d\lambda$ или $dx/d\lambda$. Угловая и линейная дисперсии связаны между собой через фокусное расстояние монохроматора f соотношением

$$\frac{dx}{d\lambda} = f \frac{dQ}{d\lambda}.$$



Характеризуя свойства монохроматоров, чаще используют понятие обратной линейной дисперсии — $d\lambda/dx$. В УФ и видимой области спектра обратную дисперсию обычно выражают в ангстремах на миллиметр. Типичный интервал значений обратной линейной дисперсии для монохроматоров составляет 6–100 Å/мм.

Спектральная полоса пропускания определяет интервал длин волн излучения, выходящего из выходной щели монохроматора, т.е. характеризует спектральную чистоту излучения на выходе монохроматора. Интервал длин волн вычисляется по формуле

$$\Delta\lambda_s = \frac{d\lambda}{dx} \omega,$$

где ω — ширина выходной щели монохроматора, мм.

Разрешение и разрешающая сила характеризуют способность оптической системы различать две соседние спектральные линии. Разрешение определяется минимальным расстоянием (в длинах волн) между двумя соседними линиями, которые ясно различаются, т.е. когда две спектральные линии касаются друг друга, но не накладываются. Разрешающая сила R — это отношение среднего значения длин волн к расстоянию между ними при условии, что они еще не накладываются друг на друга:

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda}.$$

Все оптические приборы можно разделить на три класса: сложные универсальные приборы для научных исследований ($R = 10^3 \div 10^4$), приборы среднего класса ($R = 500 \div 1000$) и приборы для несложных измерений ($R = 100 \div 500$). В приборах первого класса обычно предусмотрена автоматическая смена источников излучения, дифракционных решеток, светофильтров и детекторов, что позволяет охватить широкий спектральный диапазон.

9.2. Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Практической целью атомно-эмиссионного спектрального анализа является *качественное, полуколичественное или количественное определение элементного состава* анализируемой пробы. В основе этого метода лежит регистрация интенсивности света, испускаемого при переходах электронов атома из одного энергетического состояния в другое.

Одним из наиболее замечательных свойств атомных спектров является их дискретность (линейчатая структура) и сугубо индивидуальный характер числа и распределения линий в спектре, что делает такие спектры опознавательным признаком данного химического элемента. На этом свойстве спектров основан качественный анализ. В количественном анализе определение концентрации интересующего элемента проводят по интенсивности отдельных спектральных линий, называемых *аналитическими*.

Для получения эмиссионного спектра электронам, входящим в состав частиц анализируемого вещества, необходимо придать дополнительную энергию. С этой целью используют источник возбуждения спектра, в котором вещество нагревается и испаряется, молекулы в газовой фазе диссоции-



руют на нейтральные атомы, ионы и электроны, т.е. вещество переводится в состояние плазмы. При столкновении в плазме электронов с атомами и ионами последние переходят в возбужденное состояние. Время жизни частиц в возбужденном состоянии не превышает 10^{-7} – 10^{-8} с. Самопроизвольно возвращаясь в нормальное или промежуточное состояние, они испускают кванты света, которые уносят избыточную энергию.

Число атомов в возбужденном состоянии при фиксированной температуре пропорционально числу атомов определяемого элемента. Следовательно, интенсивность спектральной линии I будет пропорциональна концентрации определяемого элемента C в пробе:

$$I = kC,$$

где k — коэффициент пропорциональности, величина которого нелинейно зависит от температуры, энергии ионизации атома и ряда других факторов, которые обычно с трудом поддаются контролю в ходе анализа.

Чтобы в какой-то мере устранить влияние этих факторов на результаты анализа, в атомно-эмиссионном спектральном анализе принято измерять интенсивность аналитической линии относительно интенсивности некоторой линии *сравнения* (*метод внутреннего стандарта*). Внутренний стандарт представляет собой компонент, содержание которого во всех стандартных образцах, а также в анализируемом образце одинаково. Чаще всего в качестве внутреннего стандарта используется основной компонент, содержание которого можно приближенно считать равным 100% (например, при анализе сталей внутренним стандартом может служить железо).

Иногда компонент, играющий роль внутреннего стандарта, специально вводят в одинаковых количествах во все образцы. В качестве линии сравнения выбирают такую линию в спектре внутреннего стандарта, условия возбуждения которой (энергия возбуждения, влияние температуры) максимально близки к условиям возбуждения аналитической линии. Это достигается в том случае, если линия сравнения максимально близка по длине волны к аналитической линии ($\Delta\lambda \leq 10$ нм), а интенсивности линий различаются не более чем на порядок. Если все вышеуказанные условия выполняются, то аналитическая линия и линия сравнения образуют так называемую *гомологическую пару*.

Выражение для относительной интенсивности спектральных линий двух элементов можно записать в виде

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{k_1}{k_2 \cdot C_2} \cdot C_1 = a \cdot C_1,$$

где индекс 1 относится к аналитической линии; индекс 2 — к линии сравнения. Считая концентрацию компонента C_2 , играющего роль внутреннего стандарта, постоянной, можно считать, что a также является величиной постоянной и не зависит от условий возбуждения спектра.

При высокой концентрации атомов определяемого элемента в плазме заметную роль начинает играть поглощение света невозбужденными атомами того же элемента. Такой процесс называется *самопоглощением* или *реабсорбцией*. Это приводит к нарушению линейной зависимости интенсивности линии от концентрации в области высоких концентраций. Влияние



самопоглощения на интенсивность спектральной линии учитывается *эмпирическим уравнением Ломакина*

$$I = a \cdot C^b,$$

где b — параметр, характеризующий степень самопоглощения, — зависит от концентрации и при ее увеличении монотонно изменяется от 1 (отсутствие самопоглощения) до 0. Однако при работе в достаточно узком концентрационном интервале величину b можно считать практически постоянной. В этом случае зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации в логарифмических координатах является линейной:

$$\lg I = \lg a + b \lg C.$$

Уравнение Ломакина не учитывает влияние матричных эффектов на интенсивность спектральной линии. Это влияние проявляется в том, что часто значение аналитического сигнала и, следовательно, результат анализа зависят не только от концентрации определяемого элемента, но и от содержания сопутствующих компонентов, а также от микроструктуры и фазового состава анализируемых материалов.

Влияние матричных эффектов обычно минимизируется использованием стандартных образцов, максимально близких по размерам, структуре и физико-химическим свойствам к исследуемому веществу. Иногда при анализе микропримесей, матричных эффектов удается избежать применением метода добавок и тщательной гомогенизацией всех проб.

Источники возбуждения спектров. К основным источникам возбуждения спектров в атомно-эмиссионной спектроскопии относятся пламя, дуга постоянного или переменного тока, искра, индуктивно связанная плазма.

Важнейшей характеристикой источника возбуждения спектра является его температура. От температуры в основном зависит вероятность перехода частиц в возбужденное состояние с последующим излучением света и, в конечном итоге, величина аналитического сигнала и метрологические характеристики методики.

Пламя. Вариант атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием в качестве источника возбуждения спектров пламени называют методом *пламенной фотометрии*.

Конструктивно пламенный источник возбуждения представляет собой газовую горелку, в которой анализируемую пробу (раствор) вводят в пламя с помощью форсунки. Пламя состоит из двух зон: внутренней (восстановительной) и внешней (окислительной). В восстановительной зоне происходят первичные реакции термической диссоциации и неполного сгорания компонентов горючей смеси. Эта зона содержит много возбужденных молекул и свободных радикалов, интенсивно излучающих свет практически во всем оптическом диапазоне, начиная с УФ- и заканчивая ИК-областью спектра. Это излучение накладывается на спектральные линии анализируемого вещества и мешает его определению. Поэтому восстановительную зону для аналитических целей не используют.

В окислительной зоне происходят реакции полного сгорания компонентов газовой смеси. Основная часть ее излучения приходится на ИК-диапазон и поэтому не мешает определению спектральных линий в УФ- и видимом



диапазонах. Вследствие этого именно окислительная зона используется для аналитических целей. Температуру, состав и окислительно-восстановительные свойства пламени можно в определенных пределах регулировать, меняя природу и соотношение горючего газа и окислителя в смеси. Этот прием часто используется для подбора оптимальных условий возбуждения спектра.

В зависимости от природы и состава горючей смеси температура пламени может изменяться в диапазоне 1500—3000°С. Такие температуры оптимальны для определения лишь летучих и легко возбудимых элементов, в первую очередь щелочных и щелочноземельных металлов. Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных (предел обнаружения составляет до 10^{-7} масс.%). Для остальных элементов пределы обнаружения на несколько порядков выше.

Важное достоинство пламени как источника возбуждения спектра — высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений (погрешность не превышает 5%).

Электрическая дуга. В атомно-эмиссионной спектроскопии в качестве источника возбуждения спектра может использоваться дуга постоянного или переменного тока. Дуговой источник представляет собой пару вертикально расположенных электродов (чаще всего угольных), между которыми зажигается дуга. Нижний электрод имеет углубление, в которое помещают пробу. При анализе металлов или сплавов нижний электрод обычно выполняют из анализируемого вещества. Таким образом, дуговой разряд наиболее удобен для анализа твердых проб. Для анализа растворов их, как правило, выпаривают вместе с подходящим порошкообразным коллектором, а образовавшийся осадок помещают в углубление электрода.

Температура дугового разряда существенно выше, чем температура пламени (3000—7000°С), причем для дуги переменного тока температура несколько выше, чем для дуги постоянного тока. Поэтому в дуге эффективно возбуждаются атомы большинства элементов, за исключением наиболее трудно возбудимых неметаллов, таких как галогены. В этой связи для большинства элементов пределы обнаружения в дуговом разряде на один — два порядка ниже, чем в пламени.

Дуговые источники возбуждения (особенно постоянного тока), в отличие от пламенных, не отличаются высокой стабильностью режима работы. Поэтому воспроизводимость результатов невелика (погрешность составляет 10—20%). Однако для полуколичественных определений этого бывает вполне достаточно. Оптимальным применением дуговых источников возбуждения является качественный анализ на основе обзорного спектра.

Электрическая искра. Искровой источник возбуждения устроен абсолютно аналогично дуговому. Различие заключается в режимах работы электронной схемы. Как и дуговой, искровой источник возбуждения предназначен в первую очередь для анализа твердых образцов.

Особенностью искры является то, что в ее объеме не успевает установиться термодинамическое равновесие. Поэтому говорить о температуре искрового разряда в целом не совсем корректно. Тем не менее можно дать оценку эффективной температуре, которая достигает величины порядка 10 000°С. Этого вполне достаточно для возбуждения атомов всех известных на данный момент химических элементов.



Искровой разряд существенно стабильнее дугового, поэтому воспроизводимость результатов выше.

Индуктивно связанная плазма (ИСП). Это самый современный источник возбуждения спектров, обладающий по целому ряду параметров наилучшими аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками.

Он представляет собой плазменную горелку, состоящую из трех коаксиально расположенных кварцевых трубок. Через них с большой скоростью продувается особо чистый аргон. Самый внутренний поток используется как носитель вещества пробы, средний является плазмообразующим, а внешний служит для охлаждения плазмы. Аргоновая плазма инициируется искровым разрядом, а затем стабилизируется с помощью высокочастотной катушки индуктивности, располагающейся в верхней части горелки. При этом возникает кольцевой ток заряженных частиц (ионов и свободных электронов) плазмы. Температура плазмы изменяется по высоте горелки и может достигать 10 000 °С.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием ИСП характеризуется универсальностью (при температуре плазмы возбуждается большинство элементов), высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью и широким диапазоном определяемых концентраций. Основным фактором, сдерживающим широкое применение этого метода в аналитической практике, является высокая стоимость оборудования и расходных материалов (аргона высокой чистоты).

На рис. 9.1 представлен современный прибор для атомно-эмиссионного спектрального анализа с ИСП в качестве источника возбуждения.



Рис. 9.1. Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой

Одновременное измерение во всем диапазоне длин волн обеспечивает высочайшую точность и скорость анализа.

Способы регистрации спектров. В атомно-эмиссионной спектроскопии применяют одно- и многоканальные способы регистрации спектров. Для разложения излучения пробы в спектр используют моно- и полихроматоры. Как правило, атомные спектры содержат большое количество линий, поэтому необходимо применение аппаратуры высокого разрешения. В методе пламенной фотометрии ввиду малого числа наблюдаемых линий можно использовать вместо призмных или дифракционных монохроматоров светофильтры.

Измерение интенсивности спектральных линий может осуществляться *визуальным, фотохимическим* (фотографическим) и *фотоэлектрическим*



способами. В первом случае приемником излучения служит глаз, во втором — фотоэмульсия, в третьем — фотоприемник (фотоэлемент, фотоэлектронный умножитель, фотодиод и т.п.). Каждый способ имеет свои преимущества, недостатки и оптимальную область применения.

Визуальные способы регистрации спектров используются для массовых полуколичественных стилоскопических и стилометрических исследований состава материалов, главным образом металлов. В первом случае проводят визуальное сравнение интенсивностей спектральных линий определяемого элемента и близлежащих линий внутреннего стандарта. В силу особенностей глаза как приемника излучения с достаточной точностью можно только либо установить равенство интенсивностей соседних линий, либо выделить наиболее яркую линию из наблюдаемой группы.

Стилометрический анализ отличается от стилоскопического наличием возможности контролируемого ослабления более яркой линии аналитической пары. Кроме того, в стилометрах предусмотрена возможность сближения в поле зрения сравниваемых линий. Это позволяет точнее оценить соотношение интенсивностей аналитической линии и линии сравнения.

Предел обнаружения элементов визуальным способом обычно на два порядка хуже по сравнению с другими способами регистрации спектров. Сами по себе измерения достаточно утомительны и не документальны.

Однако большие преимущества визуального способа заключаются в его простоте, высокой производительности и низкой стоимости оборудования. На определение одного компонента требуется не более 1 мин. Поэтому метод широко применяют для целей экспресс-анализа в случаях, когда не требуется высокая точность результатов.

Наиболее широко в атомно-эмиссионном спектральном анализе применяют фотографический способ регистрации спектров. Он достаточно прост по технике выполнения и общедоступен. Основные достоинства фотографической регистрации — документальность анализа, одновременность регистрации всего спектра и низкие пределы обнаружения многих элементов. В автоматизированном варианте этот способ приобретает еще одно преимущество — огромную информативность. Никакими другими методами пока невозможно одновременно определять до 75 элементов в одной пробе, анализируя несколько сот спектральных линий.

Свойства фотографического изображения зависят от полного числа квантов, поглощенных фотоэмульсией. Это позволяет проводить анализ при малом уровне сигнала на выходе системы за счет увеличения времени экспозиции. Немаловажным достоинством способа является возможность многократной статистической обработки фотографий спектров.

При фотографическом способе регистрации интенсивность спектральной линии определяется по почернению (оптической плотности) изображения этой линии на фотопластинке (фотопленке). Основным недостатком фотоматериалов является нелинейная зависимость почернения от освещенности, а также длины волны света, времени проявления, температуры проявителя, его состава и ряда других факторов. Поэтому для каждой партии фотопластинок приходится экспериментально определять *характеристическую кривую*, т.е. зависимость величины почернения S от логарифма освещенности E $S = f(\lg E)$. Для этого обычно пользуются ступенча-



тым ослабителем, представляющим собой кварцевую или стеклянную пластинку с нанесенным на ее поверхность набором полупрозрачных металлических полосок, обычно из платины, обладающих различающимися, но заранее известными коэффициентами пропускания. Если фотопластинку экспонировать через такой ослабитель, на ней возникнут участки с различной величиной почернения. Измерив величину почернения участка и зная коэффициент пропускания для каждого из них, можно построить характеристическую кривую фотопластинки. Типичный вид этой кривой приведен на рис. 9.2.

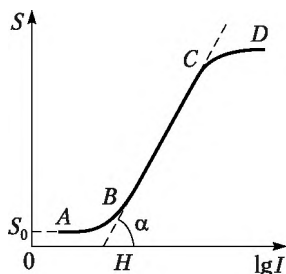


Рис. 9.2. Характеристическая кривая фотопластинки:

A — порог почернения; *AB* — область недодержек; *BC* — область нормальных почернений; *CD* — область передержек

Форма кривой не зависит от выбора единиц освещенности и не меняется, если освещенность заменить на интенсивность излучения, поэтому ее можно строить, откладывая по оси абсцисс логарифмы коэффициентов пропускания ступенчатого ослабителя.

Кривая имеет прямолинейный участок *BC* (область нормальных почернений), в пределах которого фактор контрастности

$$\gamma = \frac{dS}{d(\lg E)}$$

принимает постоянное и максимальное значение. Поэтому относительная интенсивность двух спектральных линий в пределах области нормальных почернений может быть найдена из соотношений

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma(\lg E_1 - \lg E_2) = \gamma(\lg I_1 - \lg I_2) = \gamma \lg \frac{I_1}{I_2}; \quad \frac{I_1}{I_2} = 10^{\frac{\Delta S}{\gamma}}.$$

Фотометрирование спектральных линий и обработка получаемых данных представляют собой один из наиболее трудоемких этапов атомно-эмиссионного спектрального анализа, который к тому же часто сопровождается субъективными ошибками. Решением этой проблемы является автоматизация на базе микропроцессорной техники процессов обработки фотографий спектров.

Для фотоэлектрической регистрации используются фотоэлементы, фотоэлектронные умножители (ФЭУ) и фотодиоды. При этом величина электрического сигнала пропорциональна интенсивности измеряемого светового потока. В этом случае либо используется набор фотоприемников, каждый из которых регистрирует интенсивность только своей определенной спектральной линии (многоканальные приборы), либо интенсивность

спектральных линий последовательно измеряется одним фотоприемником при сканировании спектра (одноканальные приборы).

Качественный атомно-эмиссионный анализ. Качественный анализ заключается в следующем:

- определение длин волн линий в спектре пробы;
- сравнение полученных результатов с данными, приведенными в специальных таблицах и атласах, и установление природы элементов в пробе.

Присутствие элемента в пробе считается доказанным, если не менее четырех линий в пробе совпадают по длинам волн с табличными данными для данного элемента.

Измерение длины, не очень точное, можно проводить по шкале прибора. Чаще сравнивают полученный спектр с известным спектром, в качестве которого обычно используют спектр железа, содержащий большое число хорошо изученных спектральных линий. Для этого на одну фотопластинку в одинаковых условиях параллельно фотографируют спектр пробы и спектр железа. Существуют атласы, в которых приведены спектры железа с указанием положения наиболее характерных линий других элементов, используя которые, можно установить природу элементов в пробе (см. работу № 34).

Если известны длины волн линий, например в спектре железа, между которыми располагается линия с неизвестной длиной волны, длину волны этой линии можно рассчитать по формуле

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{x_1 + x_2} x_1,$$

где λ_x — длина волны определяемой линии, $\lambda_1 < \lambda_x < \lambda_2$; x_1 — расстояние от линии с длиной волны λ_1 до определяемой линии; x_2 — расстояние от линии с длиной волны λ_2 до определяемой линии. Эта формула верна только для небольшого интервала длин волн. Расстояние между линиями в спектре обычно измеряют при помощи измерительного микроскопа.

Пример 9.1. В спектре пробы между линиями железа $\lambda_1 = 304,266$ нм и $\lambda_2 = 304,508$ нм имеется еще одна линия. Вычислим длину волны этой линии λ_x , если на экране прибора она удалена от первой линии железа на 1,5 мм, а от второй — на 2,5 мм.

Решение. Используем вышеприведенную формулу:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{x_1 + x_2} x_1 = 304,266 + \frac{304,508 - 304,266}{1,5 + 2,5} \cdot 1,5 = 304,357 \text{ (нм)}.$$

Если спектр пробы не слишком сложный, идентифицировать элементы в пробе можно, сравнивая спектр пробы со спектрами эталонов.

Методы количественного анализа. В количественном спектральном анализе применяются метод трех эталонов, метод постоянного графика и метод добавок.

При использовании *метода трех эталонов* фотографируются спектры минимум трех эталонов (образцы известной концентрации), затем спектры анализируемых образцов и строится калибровочный график в координатах « $\Delta S - \lg C$ ».



Пример 9.2. При анализе контактного материала на хром по методу трех эталонов на микрофотометре МФ-2 измерено почернение S линий гомологической пары в спектрах эталонов и исследуемого образца. Найдем процентное содержание хрома C_{Cr} по данным из табл. 9.2.

Таблица 9.2

Данные для примера 9.2

Параметр	Эталон			Образец
	1	2	3	
C_{Cr}	0,50	1,23	4,17	x
S_{Cr}	0,07	0,37	0,86	0,61
S_{Fe}	0,27	0,23	0,27	0,25

Решение. В методе трех эталонов используется зависимость разности S почернений линий гомологической пары от логарифма концентрации определяемого элемента. При определенных условиях эта зависимость близка к линейной. По показаниям измерительной шкалы микрофотометра находим:

$$S_1 = 0,07 - 0,27 = -0,20; \quad S_2 = 0,37 - 0,23 = 0,14;$$

$$S_3 = 0,86 - 0,27 = 0,59.$$

Определяем логарифмы концентраций: $\lg C_1 = -0,30$; $\lg C_2 = 0,09$; $\lg C_3 = 0,62$ и строим калибровочный график в координатах « $\Delta S - \lg C$ » (рис. 9.3).

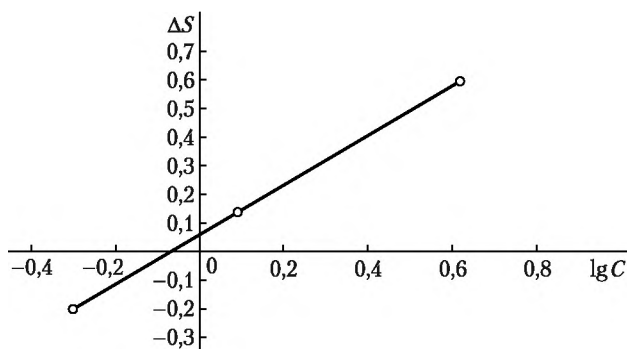


Рис. 9.3. Калибровочный график по методу трех эталонов

Находим ΔS для анализируемого образца: $\Delta S_x = 0,61 - 0,25 = 0,36$, и по калибровочному графику определяем C_x : $\lg C_{Cr} = 0,35$; $C_{Cr} = 2,24\%$.

Метод постоянного графика применяется при массовых анализах однородных проб. В этом случае, зная контрастность γ фотопластинок, пользуются однажды построенным постоянным графиком в координатах « $\Delta S/\gamma - \lg C$ ». При работе в области нормальных почернений это будет равносильно координатам « $\lg I_d/I_{cp} - \lg C$ ». При работе в области недодержек по характеристической кривой фотопластинки ($S = f(\lg I)$) для значений S_d и S_{cp} находят $\lg I_d$ и $\lg I_{cp}$ и строят график в координатах « $\lg I_d/I_{cp} - \lg C$ ». В области недодержек для устранения искривления графика необходимо из почернений линий вычесть почернение фона фотопластинки, измеренного рядом с линиями.



Пример 9.3. Для определения очень малых количеств меди в порошкообразном материале применена методика эмиссионного спектрального анализа, предусматривающая трехкратное последовательное сжигание пробы в дуге постоянного тока и определение концентрации по интенсивности линии меди 3247 А и по постоянному графику « $\lg C - \lg I$ » с учетом фона.

Определим содержание меди в пробе (в %), если почернения линии и фона в спектре и пробах равны:

Номер спектра	1	2	3
$S_{л+ф}$	1,52	1,52	1,60
$S_{ф}$	0,07	0,06	0,08

Калибровочный график построен по следующим точкам:

$\lg C$	-5,0	-4,52	-4,00	-3,52	-3,00
$\lg I$	0,38	0,70	1,11	1,61	1,98

Для построения характеристической кривой фотопластинки со спектрами пробы имеются следующие данные:

S	0,02	0,04	0,10	0,18	0,30	0,73	1,05	1,40	1,70
I	0,35	0,52	0,82	1,25	1,80	5,00	10,00	20,00	42,00

Решение. Для трех спектров рассчитываем разность между линий меди и фоном и находим среднее значение:

$$\begin{aligned}
 S_1 &= 0,07 - 0,27 = -0,20; \\
 S_2 &= 0,37 - 9,23 = 0,14; \\
 S_3 &= 0,86 - 0,27 = 0,59; \\
 S_{\text{ср}} &= \frac{-0,20 + 0,14 + 0,59}{3} = 1,48.
 \end{aligned}$$

Используя данные, приведенные в условии примера, строим характеристическую кривую фотопластинки в координатах « $\Delta S - \lg I$ » (рис. 9.4).

По характеристической кривой для $S_{\text{ср}} = 1,48$ находим $\lg I = 1,38$.

Строим калибровочный график в координатах « $\lg I - \lg C$ » (рис. 9.5).

По калибровочному графику для $\lg I = 1,38$ находим $\lg C = -3,74$, что соответствует концентрации меди в образце $1,8 \cdot 10^{-4}\%$.

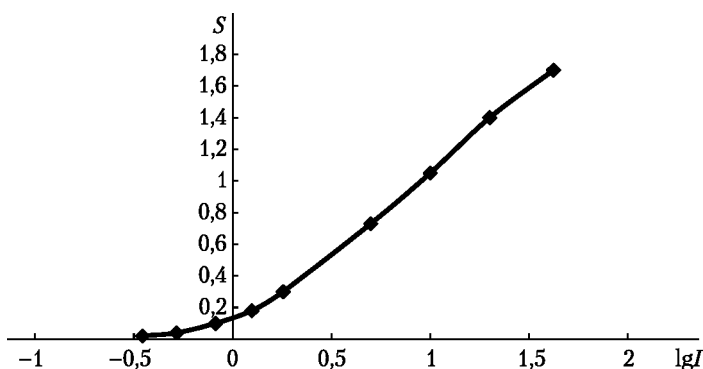


Рис. 9.4. Характеристическая кривая фотопластинки

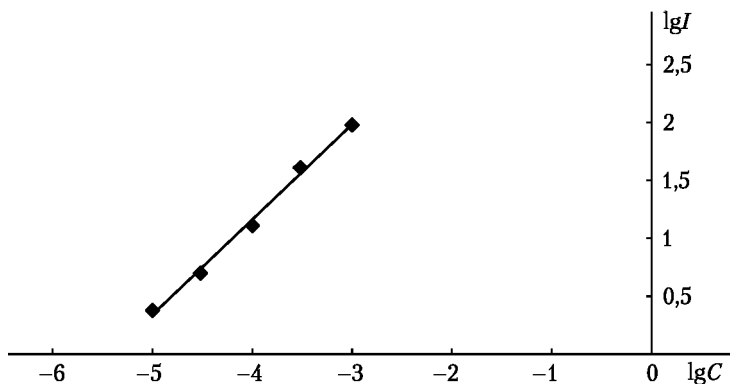


Рис. 9.5. Калибровочный график для нахождения меди в образце

Метод добавок используется при анализе единичных образцов неизвестного состава, когда возникают особые трудности, связанные с приготовлением эталонов, состав которых должен быть точно идентичен составу пробы (эффект влияния матрицы). В этом методе анализируемую пробу делят на части и в каждую из них вводят определяемый элемент в известной концентрации.

Если концентрация определяемого элемента мала и эффектом самопоглощения можно пренебречь, то

$$I = a \cdot C \quad (b = 1).$$

В этом случае достаточно одной добавки:

$$I_x = aC_x; \quad I_1 = a(C_x + C_1);$$

$$\frac{I_1}{I_x} = \frac{C_x + C_1}{C_x} = 1 + \frac{C_1}{C_x}; \quad C_x = C_1 \frac{I_x}{I_1 - I_x}.$$

Если $b \neq 1$ и $I = aC^b$, необходимы по крайней мере две добавки: $(C_x + C_1)$ и $(C_x + C_2)$. После фотографирования и измерения почернения линии на фотопластинке строят график в координатах « $\Delta S - \lg C$ », где $\Delta S = S_{\text{л}} - S_{\text{ф}}$, C_p , $I = 1, 2$, — концентрация добавки. Экстраполируя этот график к нулю, можно найти значение C_x .

Кроме графического метода применяют расчетный метод, особенно если число добавок велико.

Пример 9.4. Определим содержание ниобия в образце (%) методом добавок по данным табл. 9.3 и 9.4 (ТI — линия сравнения).

Таблица 9.3

Почернение аналитических линий

Части пробы	Концентрация Nb в пробе с добавками, %	S_{Nb}	$S_{\text{ТI}}$
Исходная	C_x	0,59	0,75
С первой добавкой	$C_x + 0,2$	0,91	0,76
Со второй добавкой	$C_x + 0,6$	1,47	0,78

**Почернение ступенек линии в спектре, снятом со ступенчатым ослабителем
(для построения характеристической кривой фотопластинки)**

Номер ступеньки в ослабителе	1	2	3	4	5	6	7	8
$\lg I$	0,84	1,00	1,19	1,34	1,51	1,69	1,84	2,00
S	0,46	0,55	0,68	0,82	1,02	1,28	1,51	1,81

Решение. По данным, приведенным в условии примера, строим характеристическую кривую фотопластинки (рис. 9.6).

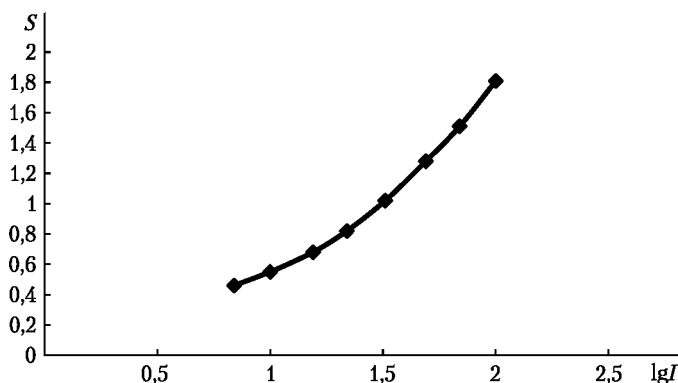


Рис. 9.6. Характеристическая кривая фотопластинки для определения ниобия

По характеристической кривой, использование почернение спектральных линий для ниобия и титана, находим $\lg I_{Nb}$, $\lg I_{Ti}$, $\lg(I_{Nb}/I_{Ti})$, I_{Nb}/I_{Ti} (табл. 9.5).

Таблица 9.5

Вычисления для примера 9.4

Части пробы	Концентрация ниобия в пробе	$\lg I_{Nb}$	$\lg I_{Ti}$	$\lg(I_{Nb}/I_{Ti})$	I_{Nb}/I_{Ti}
Исходная	C_x	1,07	1,26	-0,19	0,646
С первой добавкой	$C_x + 0,2$	1,41	1,27	0,14	1,38
Со второй добавкой	$C_x + 0,6$	1,82	1,28	0,54	3,48

Строим график зависимости « $I_{Nb}/I_{Ti} - C_{доб}$ » (рис. 9.7).

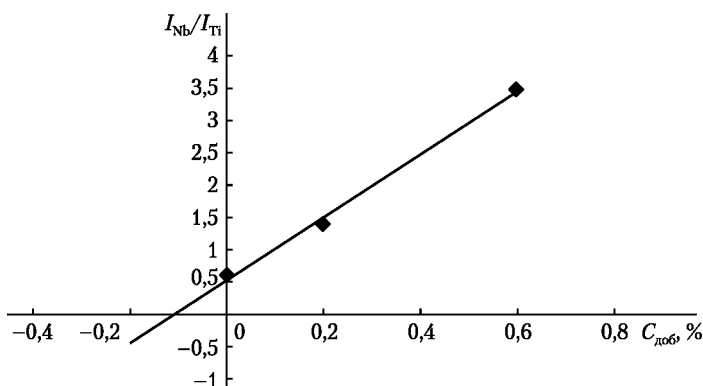


Рис. 9.7. График зависимости относительной интенсивности спектральной линии ниобия от концентрации добавки

Продолжение графика до пересечения с осью абсцисс позволяет определить координату точки пересечения: $-0,12$. Таким образом, концентрация ниобия в пробе C_x составляет $0,12\%$.

Метрологические характеристики и аналитические возможности атомно-эмиссионной спектроскопии. *Чувствительность.* Предел обнаружения в атомно-эмиссионном спектральном анализе зависит от способа возбуждения спектра и природы определяемого элемента и может существенно изменяться при изменении условий анализа. Для легковозбудимых и легкоионизирующихся элементов (щелочные и большинство щелочноземельных металлов) лучшим источником возбуждения спектров является пламя. Для большинства других элементов наивысшая чувствительность достигается при использовании индуктивно связанной плазмы. Высокие пределы обнаружения в искровом разряде обусловлены тем, что он локализован в очень маленькой области пространства. Соответственно мало и количество испаряемой пробы.

Диапазон определяемых содержаний. Верхняя граница определяемых содержаний определяется главным образом эффектом самопоглощения и связанным с ним нарушением линейности калибровочного графика. Поэтому даже при построении калибровочного графика в логарифмических координатах диапазон определяемых содержаний составляет обычно 2–3 порядка величин концентраций. Исключением является метод с использованием ИСП, для которого эффект самопоглощения проявляется очень слабо, и в связи с этим диапазон линейности может достигать 4–5 порядков.

Воспроизводимость. В атомно-эмиссионной спектроскопии аналитический сигнал очень чувствителен к колебаниям температуры. Поэтому воспроизводимость метода невысока. Использование метода внутреннего стандарта позволяет значительно улучшить этот метрологический показатель.

Селективность в основном лимитируется эффектом наложения спектральных линий. Может быть улучшена увеличением разрешающей способности аппаратуры.

9.3. Применение методов эмиссионной спектроскопии в анализе

Работа № 34. Определение примесей металлов методом трех эталонов

После фотографирования спектров трех эталонов и анализируемых образцов необходимо с помощью атласов спектра железа найти линии определяемых примесей и линии сравнения к ним. Так как интенсивность спектральных линий зависит от концентрации примесей и пропорциональна их почернению на фотопластинке, с помощью микрофотометра измеряют относительное почернение S для каждой примеси в эталонах и образцах. По известной концентрации примеси в эталонах строят график зависимости S определяемой примеси от логарифма концентрации. По этому графику определяют концентрацию примеси в исследуемом образце.

А) Получение спектров эталонов и образцов в дуге переменного тока

Оборудование и реагенты

Спектрограф.

Генератор дуги переменного тока.

Фотопластинки.



Комплект эталонов и анализируемый образец (данные об эталонах представлены в табл. 9.6).

Таблица 9.6

Данные об эталонах

λ , Å		Номер эталона	Процентное содержание примеси				
Линии примеси	Линии сравнения		Si	Cr	Mn	V	Ni
Si 2506,90	Fe 2507,90	1	0,82	13,97	0,13	0,126	1,06
Cr 2860,16	Fe 2845,59	2	0,68	12,45	0,37	0,27	1,46
Mn 2949,20	Fe 2926,58	3	0,14	8,89	0,86	0,65	2,61
V 3110,71	Fe 3116,63	4	Задача				

Описание определения

Необходимо получить (или иметь готовые) спектры эталонов и анализируемых образцов. В качестве источника возбуждения применяют дугу переменного тока.

Условия фотографирования спектров: щель спектрографа — 12 мкм, сила тока — 4 А, промежуточная диафрагма — диаметром 3,2 см, расстояние между электродами — 2 мм. Экспозиция — 10 с, время обжига — 10 с. Первым снимается спектр железа, затем эталоны и образец. Нижний электрод — эталон или образец, верхний — чистое железо. Электроды перед съемкой должны быть заточены от окалины с помощью напильника и наждачной бумаги. Эталоны и образцы фотографируются по три раза.

Меры предосторожности

1. При работе с дуговым генератором проверить надежность заземления спектрографа и генератора.
2. При фотографировании спектров стоять следует на резиновом коврике.
3. Во время горения дуги не открывать дверки штатива и генератора.
4. Перед каждой сменой электродов следует специальным заземленным проводом снимать остаточное напряжение электродов.
5. Смену электродов проводят последовательно, сначала нижний, затем верхний, пользуясь специальными щипцами, так как электроды во время горения разогреваются.

В отчете должны быть представлены:

- схема дуги переменного тока;
- оптическая схема спектрографа;
- содержание примесей в эталонах;
- длины волн аналитических пар линий;
- условия и порядок получения спектров эталонов и образцов.

Б) Нахождение линий определяемых примесей с помощью атласов спектра железа

На полученной фотопластинке со спектрами эталонов и образцов нужно найти линии определяемых примесей.

Оборудование и реагенты

Микрофотометр.



Фотопластинка с фотографиями спектра железа, эталонов и образца.
Атлас спектров железа (планшеты № 8—20).

Описание определения

Чтобы найти линии определяемых примесей и линии сравнения к ним, надо в каждой планшете атласа спектра железа выбрать и запомнить наиболее характерные группы линий.

В табл. 9.7 приведены некоторые характерные линии в спектре железа. Следует научиться находить эти линии по планшетах атласа с помощью проектора на фотопластинках.

При выполнении работы фокусировкой объектива добиваются резкого изображения линий спектра на экране. Атлас дугового спектра железа накладывают на экран спектропроектора так, чтобы линии железа в проекции спектра совпали с линиями атласа. Таким образом могут быть отождествлены искомые линии в данной области спектра.

После изучения спектра железа отбираются планшеты с областью спектра, где находятся определяемые примеси, например для комплекта эталонов:

- кремний 250,69 нм — железо 250,79 нм, планшет № 9;
- хром 286,0 нм — железо 284,559 нм, планшет № 14 и т.д.

Найденные линии целесообразно зарисовать в тетради и отметить тушью, чернилами или иглой на эмульсии фотопластинки.

В отчете должны быть представлены:

- характерные линии в спектре железа (планшеты № 8—20);
- спектры линий определяемых примесей и линии сравнения к ним.

По методу трех эталонов интенсивность спектральных линий, пропорциональная почернению фотопластинки, измеряется с помощью микрофотометра. Необходимо измерить почернение примеси и линии сравнения и построить график зависимости разности почернения S от логарифма концентраций.

В) Определение содержания примесей в образце

Оборудование и реагенты

Микрофотометр.

Фотопластинка с расшифрованными линиями определяемых примесей.

Планшеты спектра железа из атласа.

Описание определения

Спектрограмму помещают на правую часть столика микрофотометра так, чтобы на экране длины волн возрастали слева направо. Столик с фотопластинкой перемещается в двух взаимно перпендикулярных направлениях: в поперечном — вращении маховичка, в продольном — свободно при опущенном винте. Это грубая наводка. Вращением маховичка с микрометрическим винтом добиваются точной наводки. На экран выводят ту часть спектра, где расположена аналитическая пара линий. Вращением винта фокусировки верхнего микрообъектива добиваются четкого изображения проекции спектра на экране щели. Затем, вращая маховичок фокусировки нижнего микрообъектива, получают четкое изображение края зеленой ос-



Характерные группы линий в спектре железа

Длины волн линий в спектре железа, нм	Описание	Изображение
240,44–241,33	Группа из шести линий	
247,95–248,02	Группа из трех линий, расположенных правее линии углерода 247,86	
259,84; 259,96	Две интенсивные, приблизительно равной интенсивности линии	
271,90–272,75	Группа из шести линий, левая — самая интенсивная, третья — шестая — одинаковой интенсивности и расположены на одинаковом расстоянии	
286,25–286,93	Группа из семи линий, четвертая — седьмая расположены на одинаковом расстоянии	
301,62–302,11	Группа из четырех линий, расположенных на одинаковом расстоянии; четвертая — более интенсивная, состоит из трех близко расположенных линий (триплет)	
306,72–310,07	Группа из пяти линий, расположенных на одинаковом расстоянии; пятая линия значительно интенсивнее, представляет собой триплет	
315,14–316,19	Группа из семи линий: три линии в середине, справа и слева от них по две линии	
329,81–330,72	Группа из двух линий, правая — значительно интенсивнее, представляет собой триплет	
404,58–407,17	Группа из трех интенсивных линий	
438,35–440,51	Группа из трех интенсивных линий	

ветительной щели на экране. При фотометрировании перемещение микро-объектов нежелательно. Поэтому до начала фотометрирования столик с пластинкой и объективы устанавливаются так, чтобы в процессе работы четкое изображение аналитической пары линий любого спектра достигалось только вращением винта подъема края каретки.

Следует добиться, чтобы проекция спектральной линии на экране была параллельна щели. Зеленое поле экрана должно быть симметрично относительно щели. Устанавливают высоту щели микрофотометра. Ширина щели не должна превышать $2/3$ ширины линии.

Фотометрирование проводят последовательно от спектра к спектру, измеряя почернение линии примеси и элемента сравнения. Не следует фотометрировать сначала линию примеси во всех спектрах, а затем — линию сравнения, так как при этом появляются ошибки, связанные с фокусировкой спектров.

Чтобы измерить плотность почернения спектральной линии, включают фотоэлемент при помощи тумблера на передней панели прибора и наводят на щель изображение линии. Осторожно вращая микрометрический винт продольного перемещения столика с фотопластинкой, несколько раз наводят на щель слева направо и справа налево изображения линии. Следя за шкалой почернения, записывают максимальный отсчет. Результаты измерений заносят в форму табл. 9.8.

Таблица 9.8

Форма записи результатов наблюдений

Номер образца	Содержание примесей C , %	Почернение	
		линии примеси	линии сравнения

По данным фотометрирования строят градуировочные графики в координатах « $\Delta S - \lg C$ ». На калибровочном графике по средним значениям ΔS для спектров определяемого образца находят значение логарифмов концентрации, а по ним — содержание определяемого элемента.

В отчете должны быть представлены:

- результаты измерений, записанные в форму табл. 8.8;
- калибровочные графики для определяемых примесей;
- ответы по содержанию примесей в исследуемых образцах.

9.4. Атомно-абсорбционный анализ

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на резонансном поглощении света свободными атомами при пропускании луча света через слой атомного пара.

При селективном поглощении света на частоте резонансного перехода, атомы переходят из основного в возбужденное состояние, а интенсивность проходящего луча света экспоненциально уменьшается по закону Бугера — Ламберта — Бэра

$$I = I_0 e^{-kCl} \quad \text{или} \quad A = \lg \frac{I_0}{I} = k'Cl,$$



где I_0 — начальная интенсивность света; I — интенсивность прошедшего света; A — оптическая плотность; C — концентрация определяемого элемента; l — толщина поглощающего слоя; k' — коэффициент пропорциональности, который является сугубо эмпирической величиной и определяется по результатам калибровки.

При обычных условиях атомизации (атмосферное давление, температура 2500—3500 К) ширина линий поглощения составляет всего 10^{-3} — 10^{-2} нм. Поэтому если наблюдать абсорбцию на фоне источника сплошного спектра, для обеспечения приемлемой чувствительности требуется спектральный прибор с высокой разрешающей способностью: выделяемая им ширина спектрального интервала не должна превосходить ширину линии поглощения. В противном случае на линию поглощения будет накладываться непоглощенный свет от соседних с линией участков спектра источника, и чувствительность измерений резко упадет. Именно по этой причине атомно-абсорбционный метод долгое время не находил практического применения.

Для измерения абсорбции в центре линии достаточно просвечивать слой атомных паров монохроматическим лучом света с длиной волны, соответствующей центру линии, т.е. для этой цели можно использовать источники линейчатого спектра. Для обеспечения максимальной чувствительности ширина линии зондирующего излучения должна быть меньше ширины абсорбционной линии. Это условие выполняется, если в качестве источника света используются газоразрядные лампы низкого давления (разряд в полом катоде, высокочастотный разряд), а поглощающий слой атомных паров создается за счет испарения пробы при атмосферном или повышенном давлении. В этом случае линии поглощения характеризуются большей шириной за счет доплеровского и лоренцевского эффектов.

При использовании источника линейчатого спектра отпадает необходимость в использовании спектральных приборов высокого разрешения, так как они в данном случае используются только для выделения измеряемой линии на фоне других линий спектра.

В отличие от атомно-эмиссионной спектроскопии в атомно-абсорбционном методе испарение вещества с образованием пара происходит при температурах, не превышающих 3500 К. В этих условиях практически все атомы находятся в основном (невозбужденном) состоянии. Поэтому величина аналитического сигнала слабо зависит от температуры.

Кроме того, при поглощении света наблюдаются главным образом резонансные переходы, т.е. атомные спектры поглощения содержат гораздо меньше линий, чем спектры излучения, что снижает вероятность наложения линий от разных элементов и тем самым способствует увеличению селективности определения.

Следует отметить также, что в методе атомной абсорбции измеряется относительное изменение сигнала от источника света до и после прохождения света через поглощающий слой. Благодаря этому снижаются требования к регистрирующей аппаратуре и отпадает необходимость учета таких параметров, как светосила, ширина щели и дисперсия спектрального прибора, чувствительность фотоприемника и др.

Атомизаторы. В атомно-абсорбционной спектроскопии роль атомизатора состоит только в переводе пробы в атомарное состояние, но не в возбуж-



дении атомов. Поэтому рабочий диапазон температур в этом методе существенно ниже, чем в атомно-эмиссионной спектроскопии. Основными типами атомизаторов являются пламя и электротермические атомизаторы.

Пламя. Пламенный атомизатор представляет собой горелку, причем используются, как правило, различные варианты щелевых горелок, в которых пламя имеет вытянутую вдоль направления распространения луча света форму. Тем самым обеспечивается большая длина оптического пути и, соответственно, увеличение аналитического сигнала.

В атомно-абсорбционной спектроскопии наиболее распространены следующие составы горючих смесей: светильный газ — воздух ($1500\text{--}1800^\circ\text{C}$), ацетилен — воздух ($2200\text{--}2300^\circ\text{C}$), ацетилен — N_2O ($2700\text{--}2950^\circ\text{C}$).

Важнейшее достоинство пламенных атомизаторов — высокая стабильность работы. Основной недостаток — низкая эффективность атомизации, обусловленная тем, что проба в виде раствора подается в атомизатор с большой скоростью и поэтому находится в области высоких температур недостаточное время.

Электротермические атомизаторы обычно представляют собой небольшую трубку длиной несколько сантиметров и внутренним диаметром до 1 см, выполненную из графита и нагреваемую электрическим током. Трубка устанавливается горизонтально таким образом, чтобы через нее проходил луч света от источника. В верхней части трубки имеется отверстие для ввода пробы. Для предотвращения быстрого выгорания графита атомизатор помещают в атмосферу инертного газа.

Электротермическая атомизация имеет ряд несомненных преимуществ перед пламенной. Главное из них — значительное повышение чувствительности определения вследствие увеличения эффективности атомизации. Оно связано, во-первых, с длительным нахождением пробы в атомизаторе, и, во-вторых, с тем, что графит, обладая восстановительными свойствами, облегчает диссоциацию устойчивых соединений, в частности оксидов. Кроме того, резко сокращается объем пробы, необходимый для анализа (до $5\text{--}50$ мкл). Помимо этого становится возможным вести измерения в вакуумной УФ-области спектра ($\lambda \leq 186$ нм), в которой располагаются интенсивные линии поглощения ряда неметаллов, например фосфора и мышьяка. При пламенной атомизации это бывает невозможно из-за интенсивного поглощения излучения кислородом воздуха. И наконец, в электротермических атомизаторах можно непрерывно изменять температуру в широких пределах.

Источники излучения. Главное требование, предъявляемое к источникам излучения в методе атомно-абсорбционной спектроскопии, — высокая степень монохроматичности излучения, обусловленная малой шириной линий (порядка $10^{-3}\text{--}10^{-2}$ нм) атомных спектров поглощения. Поэтому наибольшее распространение получили источники излучения с линейчатым спектром — газоразрядные лампы низкого давления — лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы.

Лампа с полым катодом представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом под давлением ниже атмосферного и содержащий два электрода — катод и анод. Катод имеет форму чаши и выполняется из элемента, для определения которого предназначена эта лампа. При подаче на электроды соответствующего напряжения между анодом и като-



дом возбуждается тлеющий разряд, который является источником положительно заряженных ионов газа. Ионы бомбардируют катод, распыляя в виде атомов его поверхность. В газовой фазе атомы материала катода переходят в возбужденное состояние и испускают излучение, характерное для свободных атомов соответствующего элемента. Таким образом, спектр излучения лампы с полым катодом — это атомный эмиссионный спектр материала катода, дополненный линиями, соответствующими возбужденным ионам газонаполнителя. Из этого спектра с помощью обычного монохроматора выделяется одна (обычно наиболее интенсивная) линия, которая и используется для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента.

Высокочастотные безэлектродные лампы отличаются от ламп с полым катодом чисто конструктивно. Такая лампа содержит небольшое количество чистого элемента или его легколетучего легкодиссоциирующего соединения, которое атомизируется и возбуждается воздействием высокочастотного поля. Безэлектродные лампы используют для определения главным образом неметаллов (As, Se, Te, P) и летучих металлов (Hg, Rb, Cs).

Серьезный недостаток всех типов ламп заключается в том, что каждая лампа пригодна для определения только одного элемента. Поэтому предпринимаются попытки создания источников с перестраиваемой частотой и необходимой степенью монохроматичности излучения. С этой целью пытаются применять особо мощные ксеноновые лампы, дающие непрерывный спектр, в сочетании с монохроматорами с высокой разрешающей способностью, а также полупроводниковые лазеры и лазеры на красителях. Излучение лазеров характеризуется такой высокой монохроматичностью, что позволяет определять даже изотопы элементов, используя незначительные различия в положении их спектральных линий.

Метрологические характеристики и аналитические возможности метода. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии — один из наиболее чувствительных и удобных методов массовых одноэлементных определений большинства элементов. Для количественного анализа используются методы калибровочного графика и добавок. Особенно широко используется метод добавок. Это связано с тем, что помехи в методе атомно-абсорбционной спектроскопии имеют главным образом физико-химическую природу. Кроме того, рассматриваемый метод используется в основном для анализа растворов, для которых, в отличие от твердых проб, метод добавок легко реализуем технически.

Чувствительность. Пределы обнаружения для атомно-абсорбционного метода для большинства элементов составляют 10^{-6} – 10^{-4} в пламенном и 10^{-9} – 10^{-7} масс.% в электротермическом вариантах. Таким образом, атомно-абсорбционная спектроскопия в целом характеризуется более высокой чувствительностью, чем атомно-эмиссионная. Это в первую очередь вызвано тем, что в атомно-абсорбционном методе в формировании аналитического сигнала участвуют атомы в основном состоянии, т.е. подавляющее большинство доступных атомов определяемого элемента, а в атомно-эмиссионной спектроскопии — только атомы в возбужденном состоянии, количество которых незначительно.

Диапазон определяемых содержаний лимитируется величиной аналитического сигнала, который можно измерить с необходимой точностью. Рабо-



чий диапазон измеряемых значений оптической плотности обычно составляет от нескольких сотых до 1,2 ед., что соответствует 1–2 порядкам изменения величины концентрации определяемого элемента. Малый диапазон определяемых содержаний является существенным недостатком метода.

Воспроизводимость метода (особенно в пламенном варианте), как правило, несколько выше, чем для атомно-эмиссионной спектроскопии. Величина относительного среднего квадратичного отклонения составляет 0,5–5% для пламенного и 2–10% для электротермического способов атомизации. Улучшение воспроизводимости по сравнению с методом атомно-эмиссионной спектроскопии связано в первую очередь с тем, что флуктуации рабочей температуры атомизатора практически не влияют на величину аналитического сигнала.

Селективность атомно-абсорбционной спектроскопии выше, чем атомно-эмиссионной, так как в первом случае практически отсутствует наложение спектральных линий.

Главным недостатком метода была трудность осуществления многоэлементного анализа, так как для каждого элемента нужен был свой источник излучения. По этой причине метод был не пригоден для качественного анализа. Однако в настоящее время созданы атомно-абсорбционные спектрометры с автоматической сменой ламп, позволяющие за 5 мин проводить определение до 70 элементов с диапазоном определяемых концентраций (ppm – %) с автоматической компьютерной обработкой результатов и погрешностью определения 1–5%.

Вид современного двухлучевого атомно-абсорбционного спектрометра для пламенного и электротермического атомно-абсорбционного анализа приведен на рис. 9.8.



Рис. 9.8. Современный атомно-абсорбционный спектрометр для многоэлементного анализа

В количественном анализе методом атомно-абсорбционной спектроскопии используются метод стандартов, метод калибровочного графика и метод добавок (см. гл. 8).

Рассмотрим примеры.

Пример 9.5. При определении магния методом стандартов взяли навеску сплава массой 0,1 г, растворили ее в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 200 мл. Для проведения опыта поместили 1,00 мл анализируемого раствора в мерную колбу вместимостью 100 мл. Атомное поглощение этого раствора (A_x) составило 35 ед. шкалы прибора при 285,2 нм. Стандартный рас-



твор магния ($C_{\text{ст}}$) с концентрацией 1 мкг в 1 мл характеризуется поглощением $A_{\text{ст}}$ в 40 делений шкалы. Определим массовую долю магния в сплаве.

Решение. Концентрацию магния рассчитываем по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} = \frac{A_x}{A_{\text{ст}}} \cdot n \cdot n^1,$$

где n — число аликвотных частей, равное 200/10; n^1 — разбавление аликвотной части, равное 100/10. Имеем

$$C_x = 1 \cdot \frac{35}{40} \cdot \frac{200}{10} \cdot \frac{100}{10} = 1750 \text{ мкг} = 1,750 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Тогда

$$\omega\%(\text{Mg}) = \frac{1,750 \cdot 10^{-3}}{0,1} \cdot 100 = 1,75\%.$$

Пример 9.6. При определении марганца в алюминии атомно-абсорбционным методом при длине волны 279,5 нм был построен калибровочный график по следующим данным:

$C(\text{Mn})$, мкг/мл	0,5	1,0	1,5	2,0
$A(\text{Mn})$, делений шкалы	12	25	37	49

Навеску анализируемого образца массой 0,2 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл. Определим массовую долю марганца в алюминии (в %).

Решение. Строим калибровочный график в координатах « $C(\text{Mn}) - A(\text{Mn})$ » (см. гл. 8). По графику по величине A_x находим C_x ; получаем $C_x = 0,925$ мкг марганца в 1 мл.

Массовая доля марганца в алюминии

$$\omega\%(\text{Mn}) = \frac{0,925 \cdot 100 \cdot 10^{-6}}{0,2} \cdot 100 = 0,0462\%.$$

Пример 9.7. При определении магния методом добавок в две мерные колбы вместимостью 50 мл прилили по 20,00 мл анализируемого раствора и в одну из них 5 мл стандартного раствора магния с концентрацией 4 мкг/мл, после чего объемы растворов в мерной колбе довели до метки дистиллированной водой.

Атомное поглощение этих растворов при 285,2 нм оказалось равным 15 и 23 единицы соответственно. Определим концентрацию магния (C_x) в анализируемом растворе (мг/л) расчетным методом.

Решение. Расчет концентрации магния проводится по формуле

$$m_x = m_{\text{ст}} = \frac{A_x}{A_{x+\text{ст}} - A_x},$$

где $A_x = 15$; $A_{x+\text{ст}} = 23$; $m_{\text{ст}} = 20$ мкг.

Имеем

$$m_x = 20 \cdot \frac{15}{23 - 15} = 37,5 \text{ мкг.}$$

Тогда

$$C_x = \frac{37,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{20} = 1,075 \text{ мг/л.}$$



Контрольные вопросы и задания

1. Какие источники возбуждения применяются в эмиссионном спектральном анализе?
2. Что понимают под разрешающей способностью спектрального прибора?
3. Что называется характеристической кривой фотопластинки?
4. Опишите методы построения кривой фотопластинки.
5. На чем основан качественный спектральный анализ?
6. Как проводится расшифровка спектра?
7. На чем основаны методы количественного спектрального анализа?
8. Приведите уравнение Ломакина.
9. Что называется гомологической парой линий?
10. В чем сущность следующих методов спектрального анализа: а) трех эталонов; б) постоянного графика; в) метода добавок?
11. В чем сущность атомно-абсорбционного анализа?
12. Какие физические процессы происходят в атомизаторе?
13. Каким уравнением описывается поглощение атомной плазмой?
14. Какие приборы используются в атомно-абсорбционном анализе?
15. Каким требованиям должен удовлетворять источник света?
16. Какие области спектра исследуются в атомно-абсорбционном методе?
17. Какими методами определяют концентрации растворов в атомно-абсорбционном анализе?
18. Назовите область применения метода атомно-абсорбционной спектроскопии.
19. Назовите недостатки и достоинства метода атомно-абсорбционной спектроскопии.

Задачи для самостоятельного решения

9.1. Определите процентное содержание кремния в арсениде галлия по следующим значениям почернений S линий гомологической пары (табл. 9.9).

Таблица 9.9

Данные для задачи 9.1

Варианты	Концентрация в пробе, %	Эталон			Исследуемый образец
	S	I	II	III	
I	C_{Si}	0,33	0,89	3,03	x_1
	S_{Fe}	1,33	1,24	1,14	1,08
	S_{Si}	0,95	1,06	1,20	0,96
II	C_{Si}	0,10	0,38	1,90	x_2
	S_{Fe}	0,98	0,94	0,99	0,75
	S_{Si}	0,71	0,90	1,24	0,61
III	C_{Si}	0,005	0,21	0,30	x_3
	S_{Fe}	0,72	0,74	0,78	0,73
	S_{Si}	0,53	0,90	1,03	0,91

9.2. Постройте калибровочный график и по нему определите концентрацию хрома и марганца (в %) в двух образцах феррованадия по следующим данным (табл. 9.10).



Данные для задачи 9.2

Образец	Номер образца	Концентрация, %		Почернение	
		Mn	Cr	SMn, Fe	SCr, Fe
Эталон	1	1,26	1,00	+0,46	−0,10
	2	1,06	0,68	+0,34	−0,25
	3	1,16	1,29	+0,39	−0,04
Проба	1	C_1	C_1	+0,42	−0,01
				+0,41	−0,01
				+0,40	−0,02
	2	C_3	C_4	+0,35	−0,155
				+0,38	−0,156
				+0,35	−0,160

9.3. Постройте калибровочный график и определите по нему содержание сурьмы в свинце, воспользовавшись измеренными значениями почернений аналитических линий в спектрах стандартов и исследуемой пробы, приведенными в табл. 9.11.

Таблица 9.11

Результаты спектрального анализа по определению сурьмы в свинце

Образец	$C_{Sb}, \%$	$\lg C$	$N_{ст}$	S_{Sb}	S_{Pb}	ΔS	$\Delta S_{сп}$
Стандартный	0,12	−0,92	1	0,82	1,61	−0,80	−0,79
			2	0,67	1,45	−0,78	
			3	0,85	1,63	−0,78	
			4	0,78	1,58	−0,80	
			5	0,82	1,61	−0,79	
Стандартный II	0,38	−0,42	1	1,24	1,58	−0,34	−0,35
			2	1,17	1,52	−0,35	
			3	1,21	1,56	−0,35	
			4	1,20	1,55	−0,35	
			5	1,19	1,56	−0,37	
Стандартный III	1,25	0,10	1	1,62	1,58	+0,04	+0,06
			2	1,56	1,49	+0,07	
			3	1,72	1,66	+0,06	
			4	1,63	1,58	+0,05	
			5	1,72	1,66	+0,06	
Проба	C_x		1	1,00	1,57	−0,57	−0,62
			2	1,05	1,70	−0,65	
			3	1,10	1,73	−0,63	
			4	0,98	1,61	−0,63	
			5	0,95	1,59	−0,64	

9.4. При определении цинка в чистом алюминии методом сравнения взяли навеску алюминия массой 1,0 г, растворили в кислоте и перенесли в мерную колбу вместимостью 100 мл. Атомное поглощение этого раствора при 213,9 нм составляет 6,0 де-



лений на шкале прибора. Стандартный раствор цинка концентрации 0,6 мкг/мл даст показание прибора по шкале 11,5 делений. Определите массовую долю цинка в алюминии.

9.5. При атомно-абсорбционном определении меди в электролите методом сравнения анализируемый раствор разбавили в 100 раз. Атомное поглощение этого раствора при 324,8 нм составляет 24 ед. шкалы прибора. Стандартный раствор с концентрацией 100 мкг/мл имеет поглощение 32 ед. Определите концентрацию меди (в г/л) в этом электролите.

Тесты

Вариант 1 (по атомно-эмиссионному анализу)

1. При каких физических условиях можно наблюдать характеристические спектры, пригодные для определения элементарного состава твердых или жидких тел? Укажите правильный ответ:

- а) нагрев до парообразного состояния (температура не менее 2000–3000 К);
- б) бомбардировка потоком быстрых электронов при нормальной температуре;
- в) нагрев до температуры плавления или кипения в условиях, способствующих образованию молекул определенных элементов;
- г) создание условий ионизации анализируемых элементов, находящихся уже в парообразном состоянии.

2. Укажите среднюю чувствительность (в %) спектрального определения примесей в полупроводниковых материалах:

- а) 10^{-7} – 10^{-8} ;
- б) 10^{-2} – 10^{-3} ;
- в) 10^{-3} – 10^{-5} ;
- г) 10^{-6} – 10^{-8} .

3. Укажите прибор, наиболее подходящий для быстрой идентификации неизвестного материала или сплава:

- а) плазменный фотометр;
- б) стилоскоп;
- в) спектрограф;
- г) квантометр.

4. Укажите, какой способ возбуждения обеспечивает оптимальные результаты определения содержания щелочных металлов в пробе методом эмиссионного спектрального анализа:

- а) пламя;
- б) дуга переменного тока;
- в) дуга постоянного тока;
- г) искра.

5. Количественное определение элементов в эмиссионном спектральном анализе базируется на уравнении:

- а) Нернста;
- б) Ломакина;
- в) Бугера;
- г) Ламберта — Бера.

Вариант 2 (по атомно-абсорбционному анализу)

1. Сущность атомно-абсорбционного анализа – это:

- а) испускание определяемым элементом характеристического излучения;



- б) поглощение характеристического излучения газообразными атомами определяемого элемента;
- в) измерение оптической плотности раствора определяемого элемента;
- г) фотографирование спектра возбужденного атома определяемого элемента.

2. Укажите, какие источники возбуждения можно использовать в атомно-абсорбционном анализе:

- а) дуга постоянного тока;
- б) конденсированная искра;
- в) лампа с полым катодом;
- г) дуга переменного тока.

3. Основными узлами атомно-абсорбционного спектрофотометра являются:

- а) источник возбуждения, распылитель раствора, считывающее устройство;
- б) источник света, атомизатор, монохроматор, считывающее устройство;
- в) источник света, фильтр, источники возбуждения спектра, компьютер;
- г) источник света, угольные электроды, монохроматор, компьютер.

4. Результат атомно-абсорбционного анализа рассчитывают, используя зависимость величины атомного поглощения (A_x) от концентрации определяемого элемента (C_x) по формуле:

- а) $A_x = 2 - \lg T$;
- б) $A_x = -\lg T$;
- в) $A_x = \lg k l C_x$;
- г) $A_x = k l C_x$.

5. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии обладает следующей чувствительностью определения примесей:

- а) превышающей чувствительность атомно-эмиссионной спектроскопии;
- б) меньшей чувствительностью, чем у атомно-эмиссионной спектроскопии;
- в) равной чувствительностью с атомно-эмиссионной спектроскопией.



Глава 10

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ

10.1. Общая характеристика люминесценции

Люминесценция определяется как свечение вещества, возникающее после поглощения им энергии возбуждения, причем оно представляет собой избыточное излучение по сравнению с тепловым излучением вещества при данной температуре. Поэтому виды люминесценции вполне естественно классифицировать по внешнему источнику возбуждения (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Виды люминесценции

Источник возбуждения	Вид люминесценции
Электромагнитное излучение УФ и видимого спектрального диапазона	Фотолюминесценция
Поток электронов (катодные лучи)	Катодолюминесценция
Поток ионов щелочных металлов в вакууме	Ионолюминесценция
Рентгеновское излучение	Рентгенолюминесценция
Радиоактивное излучение	Радиолюминесценция
Тепловая энергия	Термолюминесценция или кандолюминесценция
Ультразвук	Сонолюминесценция
Механическое воздействие	Триболюминесценция
Энергия химических реакций	Хемилюминесценция

В аналитической практике наиболее часто используют фото- и хемилюминесценцию.

Люминесцентные методы анализа отличаются большой чувствительностью: для большинства определяемых соединений пределы обнаружения не превышают 10^{-3} мкг/мл. В идеальных условиях (высокие значения квантового выхода люминесценции и молярного коэффициента поглощения энергии возбуждения, отсутствие поправки на контрольный опыт и т.п.) предел обнаружения может быть на уровне пикограмм в миллилитре. Например, в модельных экспериментах с родамином 6Ж, сорбированном на частицах оксида кремния диаметром 10 мкм, удалось зафиксировать присутствие порядка 8000 молекул ($\sim 6 \cdot 10^{-18}$ г) на поверхности одной частицы.

Высокая чувствительность определения и в ряде случаев большой диапазон определения содержания (иногда до четырех порядков величин концентраций) при той же воспроизводимости результатов анализа, что и в молекулярной абсорбционной спектроскопии, предопределили развитие люминесцентных методов анализа.



Рассмотрим подробнее процессы, происходящие в молекуле при активации ее светом. Если молекула диамагнитна, то в невозбужденном состоянии ее электроны находятся в основном синглетном¹ состоянии (на синглетном уровне S_0) (рис. 10.1).

Поглощение света молекулой переводит ее из основного в возбужденное синглетное состояние, т.е. один из электронов, поглощая квант света, переходит на более высокий синглетный уровень (S_1, S_2, S_3 и т.д.) без изменения спина. Электрон, оказавшийся на высоких синглетных уровнях S_2, S_3, \dots, S_n за время порядка 10^{-11} с попадает на первый возбужденный синглетный уровень S_1 . Этот процесс потери энергии электроном не сопровождается излучением света и называется внутренней конверсией. Для электрона, попавшего на этот уровень, имеются три возможности (см. рис. 10.1): либо безизлучательный переход на основной уровень, либо тот же переход, но с излучением кванта света, либо безизлучательный переход на первый возбужденный триплетный² уровень T_1 (интеркомбинационная конверсия).

Излучение, возникающее при переходе молекулы из возбужденного синглетного состояния в основное, называется *флуоресценцией*.

Процесс интеркомбинационной конверсии сопровождается изменением спина электрона и поэтому маловероятен. Однако из-за высокой кон-

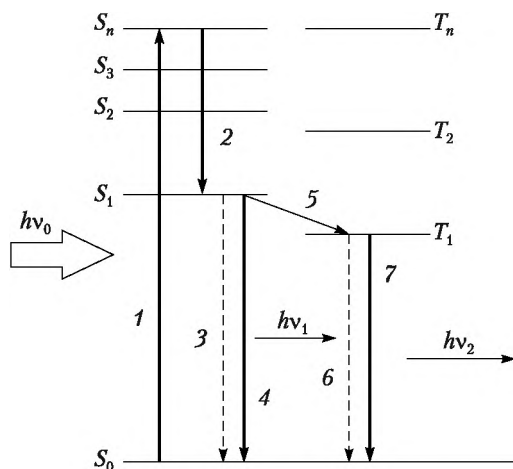


Рис. 10.1. Схема возможных переходов электрона в молекуле при возбуждении ее светом:

1 — переход электрона с основного на возбужденный синглетный уровень; 2 — безизлучательный переход электрона на первый возбужденный синглетный уровень (внутренняя конверсия); 3 — безизлучательный переход электрона с первого возбужденного синглетного на основной синглетный уровень (внутренняя конверсия); 4 — переход электрона с первого возбужденного синглетного на основной синглетный уровень с излучением света (флуоресценция); 5 — безизлучательный переход электрона на первый возбужденный триплетный уровень (интеркомбинационная конверсия); 6 — безизлучательный переход электрона с первого возбужденного триплетного на основной синглетный уровень (интеркомбинационная конверсия); 7 — переход электрона с первого возбужденного триплетного на основной синглетный уровень с излучением света (фосфоресценция)

¹ Синглетное состояние — это состояние молекулы, атома, иона, в котором суммарный спин электронов равен нулю.

² Триплетным называется состояние молекулы, атома, иона, в котором суммарный спин электронов равен 1.

центрации возбужденных молекул часть из них все-таки оказывается в возбужденном триплетном состоянии. С первого возбужденного триплетного состояния электрон может попасть на основной синглетный уровень либо без излучения света (интеркомбинационная конверсия), либо испустив квант света.

Излучение, возникающее при переходе молекулы из возбужденного триплетного состояния в основное синглетное, называется *фосфоресценцией*.

Процессы перехода электрона с триплетного на синглетный уровень также протекают с изменением спина, поэтому время жизни молекулы в возбужденном триплетном состоянии значительно больше времени ее жизни в синглетном возбужденном состоянии (10^{-3} – 10^3 с — для триплетного и 10^{-9} – 10^{-7} с — для синглетного состояния). Соответственно, длительность фосфоресценции значительно (на несколько порядков) превышает таковую для флуоресценции.

Спектр флуоресценции зеркально симметричен спектру поглощения вещества (*правило Левинсона*), но сдвинут по отношению к последнему в длинноволновую область (*закон Стокса и Ломмеля*). Это означает, что испускаемый сигнал измеряется относительно действительно нулевого значения интенсивности излучения, что обеспечивает высокую чувствительность люминесцентного метода. Поэтому особенно интересно применение этого метода для биохимических систем. В комбинации с чувствительностью и селективностью биохимических реакций он позволяет определять исключительно низкие концентрации вещества.

Количественное определение содержания вещества проводят по интенсивности люминесценции. Зависимость интенсивности флуоресценции $I_{\text{фл}}$ от концентрации определяемого вещества описывается уравнением

$$I_{\text{фл}} = KI_0B(1 - e^{-\epsilon Cl}),$$

где K — коэффициент пропорциональности; I_0 — интенсивность света, использующегося для возбуждения молекул определяемого вещества (так называемого актиничного¹ излучения); B — квантовый выход люминесценции (≤ 1); ϵ — молярный коэффициент поглощения света; C — концентрация определяемого компонента; l — толщина слоя поглощающего вещества.

Если $\epsilon Cl \ll 1$, то $I_{\text{фл}} \approx KI_0B\epsilon Cl \approx aC$, где a — константа для данных условия измерения. Эта зависимость является математическим основанием для количественного люминесцентного анализа. Линейная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации часто сохраняется в пределах 3–4 порядков величин концентраций. При количественном люминесцентном анализе используются стандартные методы: метод стандартов, метод калибровочного графика и метод добавок.

Пример 10.1. Анализируемый раствор урана объемом 0,05 мл высушен и сплавлен со 100 мг смеси NaF и Na₂CO₃ (9 : 91). Рассчитаем концентрацию урана в растворе по следующим данным определения его люминесцентным методом: относительная люминесценция сплава составляла 38% от люминесценции стандарта, содержащего 0,50 мкг урана.

¹ Актиничным называется излучение, использующееся для возбуждения фотолюминесценции.



Решение. Содержание урана в пробе составляет

$$m(\text{U}) = \frac{m_0 \cdot I_{\text{отн}}}{100\%} = \frac{0,50 \cdot 33\%}{100\%} = 0,19 \text{ мкг},$$

где m_0 — содержание урана в стандарте; $I_{\text{отн}}$ — относительная интенсивность люминесценции пробы.

Концентрация урана в пробе (мкг/мл) определяется по формуле

$$C_x = \frac{m(\text{U})}{V} = \frac{0,19}{0,05} = 3,8 \text{ мкг/л},$$

где V — объем раствора.

Пример 10.2. При люминесцентном определении концентрации Al^{3+} в дистиллированной воде к 5 мл этой воды добавлен сульфосалицилаль-о-амидофенол и вода до 10 мл. В аналогичных условиях приготовлены растворы известной концентрации алюминия. При измерении интенсивности люминесценции растворов получены следующие результаты:

C , мкг Al	0,04	0,06	0,08	x
Интенсивность I_{λ}	11	17	23	19

Рассчитаем концентрацию алюминия в воде.

Решение. По данным, приведенным в условии примера, строим калибровочный график зависимости интенсивности люминесценции от содержания алюминия в стандартных растворах (рис. 10.2).

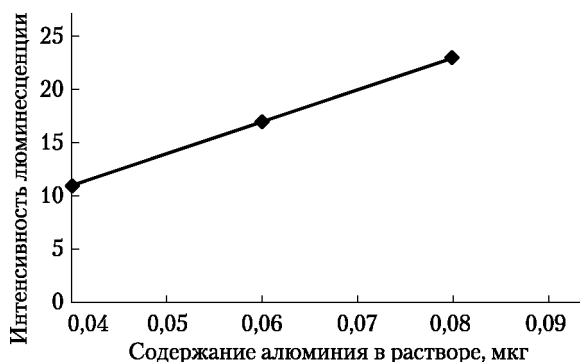


Рис. 10.2. Калибровочный график зависимости интенсивности люминесценции от содержания ионов алюминия в растворе

По калибровочному графику для интенсивности люминесценции пробы, равной 19, находим содержание алюминия в пробе, которое составляет 0,067 мкг. Тогда концентрация ионов алюминия в воде будет равна

$$C(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{V_{\text{пробы}}} = \frac{0,067}{5} = 0,0134 \text{ мкг/л}.$$

Величина квантового выхода зависит от длины волны актиничного излучения, концентрации определяемого компонента, температуры, наличия в системе веществ — тушителей¹ люминесценции.

¹ Некоторые вещества, будучи введенными в систему, могут взаимодействовать с возбужденной молекулой, дезактивируя ее без излучения света. Такие вещества называются *тушителями люминесценции*.

Фотолюминесценция наблюдается только тогда, когда энергия кванта актиничного излучения достаточна для перевода молекулы в возбужденное состояние. Поэтому для актиничного излучения должно выполняться условие

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_{S_1} - E_{S_0}},$$

где λ — длина волны актиничного излучения; h — постоянная Планка; c — скорость света в вакууме; $E_{S_1} - E_{S_0}$ — энергия перехода электрона на первый возбужденный синглетный уровень.

На практике длину волны актиничного излучения выбирают исходя из спектра поглощения определяемого компонента либо продукта его взаимодействия с соответствующим реагентом. Спектр поглощения обычно имеет ряд максимумов, отвечающих такой длине волны света, при которой энергия фотона достаточна для перевода электрона в молекуле на более высокий уровень. Очевидно, что длина волны актиничного излучения должна быть не больше той величины, которая отвечает соответствующему максимуму на спектре поглощения.

С ростом концентрации компонентов системы начиная с некоторой величины квантовый выход уменьшается, что объясняется повышением вероятности дезактивации возбужденных молекул невозбужденными молекулами того же вещества (концентрационное тушение). Аналогичное влияние на величину квантового выхода оказывает и повышение давления, которое эквивалентно повышению концентрации всех компонентов системы. Поэтому для люминесцентного анализа существует верхняя граница определяемых концентраций.

С повышением температуры увеличивается частота столкновений частиц в системе. Из-за этого снижаются время жизни возбужденных молекул и, соответственно, квантовый выход.

Зависимость квантового выхода от содержания в системе веществ — тушителей люминесценции позволяет использовать люминесцентный метод также в том случае, когда определяемое вещество само не люминесцирует, но является эффективным тушителем. В этом случае количественный анализ проводят по величине уменьшения интенсивности люминесценции в присутствии определяемого компонента. Влияние тушителей на интенсивность флуоресценции описывается *уравнением Штерна — Фольмера*

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_b \tau_0 C,$$

где I_0 , I — интенсивность флуоресценции при отсутствии и в присутствии тушителя соответственно; k_b — бимолекулярная константа реакции тушения; τ_0 — время жизни возбужденной молекулы в отсутствие тушителя; C — концентрация тушителя.

Люминесцентный метод применяется в основном для анализа растворов. Он широко используется при определении органических полициклических ароматических соединений, таких как антрацен, бензпирен и т.п. Из неорганических веществ собственной флуоресценцией обладают только уран и некоторые редкоземельные элементы. Поэтому при определении неорганических соединений их обычно переводят в комплексы с соответству-



ющими органическими соединениями, обладающими интенсивной флуоресценцией и селективно реагирующими с определяемым ионом. Иногда неорганические соединения определяются по тушению флуоресценции. Газы также в основном определяются по тушению люминесценции. Например, сильным тушителем флуоресценции является кислород и озон. Известны методы определения озона, в которых он окисляет до исходного состояния предварительно восстановленный флуоресцирующий реагент, например флуоресцеин. При этом количество образовавшейся люминесцирующей формы реагента пропорционально количеству озона.

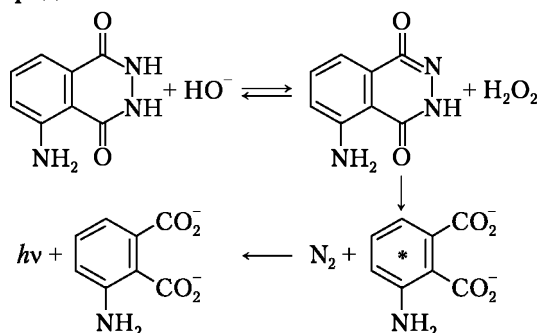
Чувствительность флуоресцентного метода составляет для разных веществ 1–0,0005 мкг/мл. Верхний предел определяемых концентраций — 10^{-3} моль/л. Селективность достаточно хорошая. Например, при определении озона удается обеспечить абсолютную селективность.

Особенностью аппаратного оформления является необходимость использования двух монохроматоров (один — для актиничного излучения, второй — для люминесцентного излучения) и чувствительных фотоприемников. При этом фотоприемник по отношению к источнику возбуждения люминесценции может располагаться:

- а) под прямым углом;
- б) фронтально, т.е. находится по одну сторону с источником возбуждения относительно анализируемого образца;
- в) в линию, т.е. на одной прямой с источником возбуждения, но по разные стороны от анализируемого образца.

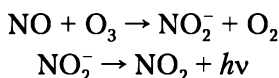
Наиболее распространен первый метод. Его преимущество заключается в минимальной фоновой засветке фотоприемника. Однако он пригоден для анализа только слабо поглощающих растворов. Для сильно поглощающих растворов и твердых веществ спектры возбуждения и люминесценции существенно искажаются за счет эффекта перепоглощения света. При фронтальном расположении фотоприемника этот эффект сказывается в меньшей степени. Расположение в линию используют достаточно редко, в основном для исследования сильно поглощающих растворов.

Хемилюминесценция чаще всего является результатом окисления некоторых веществ, как правило, под действием озона, кислорода или пероксида водорода. При этом один из продуктов реакции оказывается в возбужденном состоянии. Переход молекулы или иона из возбужденного в основное состояние сопровождается излучением света. Самым известным примером реакции подобного рода служит реакция окисления люминола пероксидом водорода:



Люминол можно непосредственно использовать для определения содержания озона, кислорода или пероксида водорода, либо веществ, с которыми взаимодействуют эти реагенты, например глюкозы, при окислении которой под действием глюкозооксидазы одним из компонентов реакции является H_2O_2 . Кроме того, люминол может использоваться в качестве метки при некоторых вариантах иммуноанализа.

Неорганический хемилюминесцентный анализ основан на способности элементов с незаполненной d -оболочкой тушить люминесценцию, катализировать или, реже, ингибировать хемилюминесцентную реакцию. Но эти методики, как правило, не обладают высокой селективностью. Большей селективностью при высокой чувствительности (предел обнаружения — до 10^{-4} мг/м³) характеризуются хемилюминесцентные методики газового анализа: определение озона, оксидов азота и аммиака после его перевода в NO. Реакции



в газовой фазе сопровождаются достаточно интенсивной хемилюминесценцией с максимумом при 800 нм.

Для регистрации хемилюминесценции не нужны монохроматор и, что самое главное, внешний источник возбуждения. Измерение относительно абсолютного нуля (отсутствие сигнала в контрольном опыте) делает хемилюминесцентный анализ очень чувствительным.

В целом к несомненным достоинствам люминесцентного метода следует отнести высокую чувствительность и селективность.

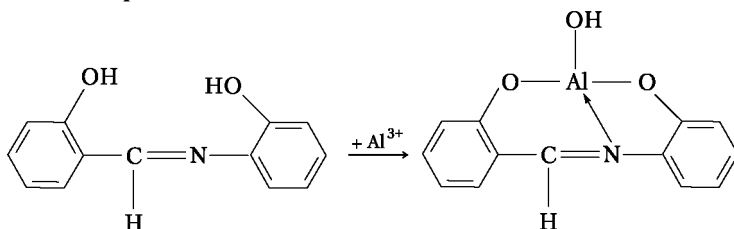
К недостаткам относятся существование верхнего предела определяемых концентраций, необратимость реакций реагента с определяемым компонентом в большинстве методик, чувствительность результатов анализа к присутствию неконтролируемых примесей, необходимость температурного контроля, сложность аппаратного оформления.

10.2. Применение метода люминесценции для анализа

Работа № 35. Определение алюминия с салициаль-о-аминофенолом в тетрахлориде германия

Летучесть тетрахлорида германия облегчает получение аналитического концентрата примесей при анализе германия и его соединений. Поэтому в качестве метода концентрирования примесей обычно используют удаление основы в виде летучего соединения GeCl_4 . Примеси посторонних элементов в тетрахлориде германия определяют различными физико-химическими методами анализа.

В основе флуоресцентного определения алюминия лежит реакция с салициаль-о-аминофенолом по схеме



При возбуждении образующегося комплекса ультрафиолетовым светом возникает зеленая флуоресценция.

От основного вещества — тетрахлорида германия — освобождаются выпариванием его в кварцевом перегонном аппарате. Остающиеся следы германия не мешают определению алюминия. Определение алюминия в тетрахлориде германия осложняется тем, что после выпаривания остается плохо растворимый остаток. Поэтому остаток после выпаривания смачивают 0,2–0,3 мл очищенной соляной кислоты и снова выпаривают.

Спектр флуоресценции комплексного соединения представляет собой бесструктурную полосу в интервале длин волн 440–640 нм с максимумом флуоресценции 520–530 нм. Чувствительность метода составляет 0,0025 мкг алюминия в 5 мл раствора. Оптимальное значение pH раствора для выполнения реакции равно 5,0–6,2. Пропорциональная зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией алюминия наблюдается до тех пор, пока сохраняется соотношение 0,5 мкг алюминия в 5 мл раствора.

Кроме алюминия, никакие другие катионы в количествах до 25 мкг в 5 мл раствора не вызывают флуоресценции. Катионы меди и железа в количествах, больших 0,1 мкг в 5 мл, гасят флуоресценцию, поэтому при определении алюминия целесообразно применять метод добавок, позволяющий выполнять анализы без предварительного выделения меди и железа из анализируемого раствора.

Время развития максимальной интенсивности флуоресценции равно 45–50 мин.

Оборудование и реагенты

Ртутно-кварцевая лампа, помещенная в осветитель со светофильтром.

Универсальный монохроматор, снабженный в качестве приемника излучений фотоумножителем и гальванометром с чувствительностью $1 \cdot 10^{-8}$ А на деление.

Кварцевый перегонный аппарат.

Пробирки, 4 шт.

Пипетки на 1 мл, 2 шт., на 5 и 10 мл, по 1-й шт.

Кюветы 1 см, 2 шт.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 1.

Ацетатный буферный раствор (pH = 6,3; готовят растворением 27,2 г ацетата натрия и 11 мл 0,2М уксусной кислоты в 1 л бидистиллированной воды).

Вода дистиллированная, перегнанная второй раз в кварцевом аппарате.

Салициаль-о-аминофенол, 0,01%-ный раствор в ацетоне.

Стандартный раствор алюминия, содержащий 1 мг в 1 мл (раствор А). Перед началом работы 1 мл стандартного раствора А разбавляют водой до 10 мл (раствор Б), 1 мл раствора Б разбавляют водой до 10 мл (раствор В) и 0,1 мл раствора В разбавляют водой до 10 мл (раствор Г). Приготовленный стандартный раствор Г содержит 0,1 мкг алюминия в 1 мл раствора.

Описание определения

Для определения алюминия в тетрахлориде германия навеску его в 3 г выпаривают досуха в кварцевом перегонном аппарате, приливают 0,2–0,3 мл



перегнанной соляной кислоты (1 : 1), снова выпаривают досуха, смывают 15 мл ацетатного буферного раствора и делят на три части по 5 мл в три пробирки.

Для контрольного образца выпаривают 0,1 мл соляной кислоты, смывают в пробирку 5 мл ацетатного буферного раствора. В первую пробирку приливают 0,0 мл, во вторую — 0,3 мл, в третью — 0,7 мл раствора Г. Во все четыре пробирки приливают по 0,2 мл раствора салициаль-о-аминофенола.

Накрывают пробирки калькой и оставляют на 45 мин. После этого содержимое каждой пробирки последовательно переливают в кювету объемом 5 мл. Кювету помещают в закрытое кюветное отделение и, освещая ее сверху ультрафиолетовым светом, фотометрируют интенсивность возникшей флуоресценции при длине волны 520 нм.

Содержание алюминия (в %) в анализируемом образце рассчитывают по формуле

$$m(\text{Al})\% = \frac{\Delta C_{\text{Al}}(I_x - I_0) \cdot 10^{-4}}{I_{\text{Al}} - I_x},$$

где I_x — относительная интенсивность флуоресценции анализируемого раствора (первая пробирка); I_{Al} — относительная интенсивность раствора с добавленным алюминием (вторая и третья пробирки); I_0 — относительная интенсивность пробы (четвертая пробирка); ΔC_{Al} — количество добавленного алюминия, мкг.

Содержание алюминия в воде рассчитывают два раза, исходя из двух добавок алюминия, и берут среднее значение.

Результаты записываются в табл. 10.2.

Таблица 10.2

Форма записи результатов люминесцентного определения алюминия в тетрахлориде германия методом добавок

Параметры	Растворы			
	холостой	первой добавкой	со второй добавкой	исследуемый
Концентрация C , г/мл				
Интенсивность люминесценции				

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое люминесценция?
2. Укажите преимущества и недостатки люминесцентного метода анализа.
3. В чем заключается механизм флуоресценции?
4. Чем руководствуются при выборе первичного и вторичного монохроматизирующего устройства для измерения интенсивности флуоресценции?
5. Укажите, как связаны между собой спектры поглощения и флуоресценции.
6. Что такое выход флуоресценции и как он связан с интенсивностью флуоресценции и концентрацией исследуемого вещества?
7. Что такое гашение флуоресценции? Какие факторы приводят к гашению флуоресценции?
8. На чем основано количественное определение неорганических веществ с помощью органических реагентов?



Задачи для самостоятельного решения

10.1. Определите содержание алюминия (в %) в соляной кислоте (плотность 1,18) по следующим данным люминесцентного определения его с сульфосалициаль-о-аминофенолом. Из 5 мл анализируемой кислоты (после выпаривания, растворения в кислотном буфере) приготовили три раствора: а) без добавления Al^{3+} ; б) с добавлением 0,03 мкг Al^{3+} ; в) с добавлением 0,05 мкг Al^{3+} . К этим растворам, а также к холодному раствору добавлено одинаковое количество реактива. При измерении люминесценции получены следующие данные:

C , мкг Al^{3+}	0	x	$x + 0,03$	$x + 0,05$
Интенсивность I_d	2	10	16	19

10.2. Интенсивность люминесценции исследуемого раствора алюминия в 8-оксихинолине составила 0,99 усл. ед. Определите его концентрацию в этом растворе (г/мл), если интенсивность люминесценции стандартного раствора, содержащего 5 мкг алюминия в 1 мл, в тех же условиях составила 0,45 усл. ед. Интенсивность люминесценции в условиях определения пропорциональна концентрации алюминия.

Тесты

1. Объясните, почему люминесцентный метод применим только для определения малых концентраций веществ:

- а) при больших концентрациях наблюдается сдвиг спектральной кривой люминесценции в область более коротких волн;
- б) при больших концентрациях люминесценция слишком интенсивная и определение затруднено;
- в) при больших концентрациях нарушается пропорциональность между концентрацией и интенсивностью люминесценции;
- г) при больших концентрациях люминесценция исчезает.

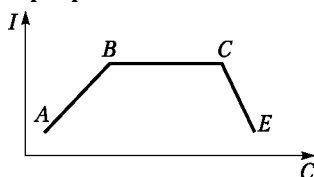
2. Объясните, для чего в приборах для люминесцентного анализа применяют первичные светофильтры:

- а) для выделения области спектра поглощения света исследуемым веществом;
- б) для выделения спектра люминесценции исследуемого вещества;
- в) для удаления ультрафиолетовой части спектра;
- г) для удаления видимой области спектра.

3. Объясните, для чего в приборах для люминесцентного анализа применяют вторичные светофильтры:

- а) для удаления видимой части спектра;
- б) для удаления ультрафиолетовой части спектра;
- в) для выделения области спектра, соответствующей наиболее интенсивной люминесценции;
- г) для выделения области спектра, соответствующей наименее интенсивной люминесценции.

4. Назовите область кривой, приведенной на рисунке, используемую для люминесцентного определения микропримеси:



- а) AB ;
- б) BC ;
- в) CE ;
- г) ABC ;
- д) BCE .

5. Укажите, как увеличить интенсивность люминесценции:

- а) повысить температуру до 300°C ;
- б) понизить температуру до -196°C ;
- в) облучить УФ-лучами;
- г) создать давление.



Глава 11

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ

Методы анализа, основанные на поглощении молекулами и сложными ионами электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра, относятся к молекулярной абсорбционной спектроскопии, или фотометрическим методам анализа. Они подразделяются на спектрофотометрию, фотоколориметрию и ИК-спектроскопию.

11.1. Общие принципы фото- и спектрофотометрии

В фотометрических методах используется избирательное поглощение света молекулами (сложными ионами) анализируемого вещества. При прохождении светового потока через слой вещества его интенсивность уменьшается вследствие процессов поглощения, отражения и рассеивания света. При анализе истинных растворов потерями на отражение и рассеяние света можно пренебречь либо учесть их, измеряя поглощение света относительно раствора сравнения.

Связь между интенсивностью падающего и прошедшего через образец излучения задается хорошо известным *законом светопоглощения Бугера — Ламберта — Бера*

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl,$$

где A — оптическая плотность; I_0, I — интенсивность падающего и прошедшего света соответственно; ε — молярный коэффициент поглощения; C — молярная концентрация светопоглощающего компонента; l — толщина светопоглощающего слоя (в общем случае — длина оптического пути в исследуемом объекте).

Оптическая плотность связана с пропусканием $T = I/I_0$ соотношением

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = -\lg T.$$

Если пропускание измеряется в процентах, то последняя формула преобразуется к виду $A = 2 - \lg T$.

Пример 11.1. Светопропускание исследуемого раствора равно 80%. Вычислим оптическую плотность этого раствора.

Решение. $A = 2 - \lg T = 2 - \lg 80 = 0,097$.



Пример 11.2. Рассчитаем минимально определяемую массу (мг) железа(III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя $l = 5$ см; объем окрашенного раствора $V = 5$ мл. Молярный коэффициент поглощения равен 4000. Минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, равна 0,01.

Решение. Минимально определяемую концентрацию C_{\min} можно рассчитать по закону Бугера — Ламберта — Бера:

$$C_{\min} = \frac{A}{\varepsilon l},$$

подставив в него данные задачи:

$$C_{\min} = \frac{0,011}{4000 \cdot 5} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л};$$

Минимальную навеску определяют по уравнению

$$m(\text{Fe}^{3+}) = C_{\min} MV,$$

где m — масса вещества, г; M — молярная масса данного вещества, г/моль; V — объем окрашенного раствора, л. Подставляя известные значения, получаем

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 5 \cdot 10^{-7} \cdot 55,85 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,396 \cdot 10^{-7} \text{ г} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг}.$$

Пример 11.3. Молярный коэффициент поглощения KMnO_4 при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете с $l = 2$ см равна 0,80. Определим, чему равен $T(\text{KMnO}_4/\text{Mn})$, г/мл.

Решение. Имеем

$$C(\text{KMnO}_4) = \frac{A}{\varepsilon l} = \frac{0,8}{2420 \cdot 2} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Mn}) = \frac{C(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Mn})}{1000} = \frac{1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 55}{1000} = 9,08 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл},$$

где $C(\text{KMnO}_4)$ — молярная концентрация раствора, моль/л; $M(\text{Mn})$ — молярная масса марганца, г/моль.

Молярный коэффициент поглощения (ε) равен оптической плотности 1 моль/л раствора окрашенного соединения, помещенного в кювету толщиной 1 см. Его величина зависит от следующих характеристик.

1. Длина волны падающего света. Более точные измерения будут получаться при работе на длине волны, соответствующей максимуму поглощения, поэтому желательно использовать монохроматическое излучение.

2. Природа реагента, который используется для перевода определяемого компонента в поглощающее свет соединение. Например, для фотометрического определения титана можно использовать пероксид водорода, хромотроповую кислоту или пропилтриоксифлуорон. В зависимости от природы реагента получаются соединения с разной величиной молярного коэффициента поглощения (табл. 11.1)

Чем больше величина молярного коэффициента поглощения, тем выше чувствительность определения.

3. Природа растворителя (табл. 11.2).

Молярный коэффициент поглощения не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества. Он является индиви-



Таблица 11.1

**Значения максимальных молярных коэффициентов поглощения
при определении титана различными реагентами**

Реагент	ϵ_{\max}
H ₂ O ₂	500
Хромотроповая кислота	5000
Пропилтриоксифлуорон	520 000

Таблица 11.2

**Зависимость величины молярного коэффициента поглощения дитизона
от природы растворителя**

Растворитель	ϵ_{\max}	λ_{\max} , нм
Водный раствор NaOH	$2,2 \cdot 10^2$	470
Хлороформ	$4,0 \cdot 10^2$	605
Ацетон	$3,0 \cdot 10^2$	615
Изоамиловый спирт	$1,5 \cdot 10^2$	580

дуальной характеристикой вещества и определяет чувствительность фотометрической реакции. Его значения могут изменяться в пределах $10^2 - 10^5$ в зависимости от природы вещества.

Если в системе присутствует несколько компонентов, поглощающих свет на данной длине волны, то для них выполняется закон аддитивности поглощения

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = l \cdot \sum_{i=1}^n \epsilon_i \cdot C_i,$$

где A_i , ϵ_i , C_i — оптическая плотность, молярный коэффициент поглощения и концентрация i -го компонента системы соответственно; l — толщина слоя; n — общее число светопоглощающих компонентов системы.

Если для системы выполняется закон Бугера — Ламберта — Бера, то зависимость оптической плотности от концентрации имеет вид прямой линии, проходящей через начало координат. Однако в некоторых случаях наблюдаются отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера, и поэтому зависимость оптической плотности от концентрации имеет нелинейный характер. Эти отклонения могут обуславливаться как физическими, так и химическими причинами.

Одной из наиболее важных физических причин является *немонохроматичность* излучения. Закон Бугера — Ламберта — Бера выводится исходя из предположения о строгой монохроматичности источника света. В действительности спектр излучения любого реального источника света за исключением лазера содержит набор световых лучей разной длины волны. Предположим, что в спектре излучения содержатся лучи с длиной волны $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ и интенсивностью $I_{0,1}, \dots, I_{0,n}$ соответственно. Тогда интенсивность падающего света будет равна

$$I_0 = \sum_{i=1}^n I_{0,i}$$



а интенсивность прошедшего света —

$$I = \sum_{i=1}^n I_i = \sum_{i=1}^n I_{0,i} \cdot 10^{-\varepsilon_i C l}.$$

Поэтому измеренная величина оптической плотности будет равна

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{\sum_{i=1}^n I_{0,i}}{\sum_{i=1}^n I_{0,i} \cdot 10^{-\varepsilon_i C l}}.$$

Таким образом, зависимость оптической плотности от концентрации для полихроматического излучения является нелинейной.

Требуемая степень монохроматичности источника зависит от ширины спектральной полосы поглощения определяемого вещества. Показано (*условие Уолша*), что для большинства практических задач, не связанных с измерениями больших величин оптической плотности, монохроматичность источника может считаться достаточной, если

$$w_{\text{ист}} \leq 0,5 w_{\text{анал}},$$

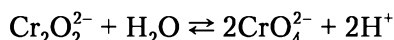
где $w_{\text{ист}}$ и $w_{\text{анал}}$ — полуширина спектральной полосы испускания источника и полосы поглощения вещества соответственно при условии, что максимумы обеих полос совпадают.

Второй причиной может являться нелинейность отклика фотоприемника, связанная либо с очень высокой, либо с очень низкой интенсивностью регистрируемого излучения.

Еще одной из физических причин может быть засветка фотоприемника рассеянным светом, который обычно характеризуется широким спектральным диапазоном.

И наконец, часть света всегда будет отражаться от поверхности исследуемого раствора из-за разности показателей преломления воздуха и раствора. В общем случае показатель преломления исследуемого раствора зависит от содержания в нем определяемого вещества. Таким образом, при изменении содержания определяемого вещества интенсивность отраженного светового потока должна изменяться, что будет проявляться как формальное нарушение закона Бугера — Ламберта — Бера. К счастью, в большинстве случаев коэффициент отражения от рассматриваемой поверхности и его изменение, вызванное изменением состава раствора, характеризуются настолько малыми величинами, что они практически не влияют на результаты измерений.

К химическим причинам, приводящим к нелинейному характеру зависимости светопоглощения от концентрации определяемого вещества, относятся реакции ассоциации, диссоциации, комплексообразования и гидролиза, протекающие с его участием. Например, ионы бихромата, имеющие оранжевую окраску, при разбавлении раствора переходят в ионы хромата желтого цвета:



т.е. по мере уменьшения концентрации бихромат-ионов происходит смещение полосы поглощения раствора.



Другим примером может служить родамин 6Ж, который в растворах при повышении концентрации образует димеры, причем мономеры имеют максимум поглощения на длине волны 535 нм, а димеры — 510 нм.

Закон Бугера — Ламберта — Бера, как правило, не соблюдается также для систем, в которых наблюдается ступенчатое образование комплексов, так как количественное соотношение разных форм комплекса зависит от соотношения концентраций реагентов и определяемого вещества и поэтому не является постоянным для разных концентраций.

Закон светопоглощения не выполняется также для гетерогенных систем (дисперсий, эмульсий), а также часто в том случае, если и реагент, и определяемое вещество поглощают свет на выбранной для измерений длине волны.

На практике отклонение от закона Бугера — Ламберта — Бэра можно учесть, применяя метод калибровочного графика и тщательную калибровку во всем рабочем диапазоне.

В фотометрическом анализе, как правило, используют поглощение света молекулами комплексных (координационных) соединений, сольватов и более сложных соединений: ассоциатов, аддуктов и т.п. Взаимодействие излучения с такими сложными многоэлектронными системами описывают с помощью молекулярных спектров поглощения, вид которых определяется в основном состоянием валентных электронов.

Молекулярные спектры поглощения представляют собой зависимость молярного коэффициента поглощения, оптической плотности или пропускания от длины волны света. Длина волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света, обозначается λ_{\max} , а соответствующий ей молярный коэффициент поглощения — ε_{\max} . Область максимального поглощения света характеризуется также полушириной полосы поглощения — интервалом длин волн, ограниченными значениями длин волн, соответствующими половине величины максимального молярного коэффициента поглощения.

Положение максимума спектра поглощения является важной оптической характеристикой вещества, а вид спектра характеризует его качественную индивидуальность.

У окрашенных веществ максимум поглощения света приходится на видимую область спектра, однако он может располагаться и в ближней ультрафиолетовой области, как, например, у хромата калия, или в ближней инфракрасной области, как у раствора сульфата меди.

Чувствительность и погрешность фотометрического определения зависят от выбранной для анализа длины света. Она определяется спектрами поглощения определяемого соединения и применяемых для анализа реагентов. При этом возможны следующие варианты.

1. В области поглощения определяемого соединения реагенты свет не поглощают (спектры поглощения не перекрываются).

В этом случае измерение оптической плотности анализируемого раствора рекомендуется проводить на длине волны λ_{\max} . Это дает возможность проводить измерения с наибольшей чувствительностью и минимальной погрешностью. Действительно, чувствительность S равна

$$S = \frac{dA}{dC} = \varepsilon l,$$

т.е. она пропорциональна величине молярного коэффициента поглощения.



2. Спектры поглощения определяемого соединения и реагентов перекрываются.

Измерение оптической плотности проводят в так называемой области оптимального поглощения лучей, т.е. при такой длине волны излучения, для которой разность между величинами коэффициентов поглощения для определяемого соединения и реагентов будет максимальной.

Таким образом, длина волны света в фотометрическом методе анализа выбирается из следующих условий:

- максимальное или оптимальное поглощение раствором излучения;
- высокая чувствительность приемника к излучению данной длины волны;
- соблюдение закона Бугера — Ламберта — Бера;
- достаточная воспроизводимость результатов измерений.

Для проведения анализа в фотометрическом методе используются спектрофотометры (СФ) (спектрофотометрия) и фотоэлектроколориметры (ФЭК) (фотоколориметрия). Спектрофотометры отличаются от ФЭК наличием монохроматора на основе призм или дифракционных решеток. В ФЭК для монохроматизации света используют светофильтры.

Светофильтры для фотометрирования, как правило, стремятся выбрать так, чтобы максимум пропускания светофильтра соответствовал максимуму поглощения анализируемого раствора. В этом случае обеспечиваются максимальные чувствительность и воспроизводимость определения.

На практике оптимальный светофильтр подбирают экспериментально: светофильтр считается оптимальным для фотометрирования данного анализируемого раствора, если для двух стандартных растворов разной концентрации достигается максимальное значение разности оптических плотностей.

Методы количественного анализа. Для количественного определения компонентов в фотометрическом анализе используются метод стандартов и его разновидности — метод ограничивающих растворов, метод калибровочного графика и метод добавок (см. гл. 8).

Метрологические характеристики фотометрического анализа. *Нижняя граница определяемых содержаний.* Из теоретических расчетов следует, что максимальная величина коэффициента молярного поглощения не может превышать 10^5 . На практике она составляет обычно 10^3 – 10^4 . Минимальное значение оптической плотности, которое можно измерить с приемлемой точностью, равно 0,01 при максимальной толщине слоя раствора 5 см. Таким образом, минимальные значения концентраций, определяемые фотометрическим методом, составляют $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Реально нижняя граница определяемых содержаний еще выше — 10^{-6} – 10^{-4} моль/л, или 0,1–10 мкг/мл. Поэтому фотометрический метод относится к среднечувствительным.

Воспроизводимость. Случайные погрешности, определяющие воспроизводимость результатов фотометрического анализа, обусловлены погрешностями при приготовлении анализируемых растворов, полнотой переведения определяемого компонента в фотометрируемое соединение, влиянием посторонних компонентов, погрешностями контрольного опыта, кюветной погрешностью (различием в толщине кювет, состоянием их рабочих поверхностей, а также воспроизводимостью их положения в кюветодержателе), погрешностью установки нужной длины волны и настройки регистри-



рующей системы, нестабильностью работы источника излучения и измерительной аппаратуры.

Теоретически показывается, что минимальная погрешность измерения концентрации соответствует $A = 0,4343$. Экспериментальная проверка показала, что на спектрофотометрах диапазон оптической плотности, в котором погрешность измерений не превышает удвоенную минимальную, составляет 0,15–2,5. Для фотоэлектроколориметров этот диапазон сужается до 0,1–0,7. При измерении очень низких или очень высоких значений оптической плотности погрешность резко возрастает.

Селективность. Важнейшим фактором, ограничивающим селективность фотометрического метода, является спектральная ширина молекулярных полос поглощения, которая может в растворах достигать десятков нанометров, и связанная с этим высокая вероятность спектральных помех — перекрывание спектров компонентов и появление аддитивных систематических погрешностей. Кроме того, спектр фотометрируемого соединения часто определяется используемым для его образования реагентом. Поэтому фотометрические методы являются спектрально неселективными. В данном случае селективность обеспечивается на стадии пробоподготовки — разделением компонентов и оптимизацией условий определения (выбор подходящего реагента, оптимального значения pH, применение маскирования).

Способы улучшения метрологических характеристик фотометрического метода. *Дифференциальная спектрофотометрия.* Методы дифференциальной спектрофотометрии позволяют улучшить точность спектрофотометрических измерений, поэтому данные методы называют также прецизионными. Они основаны на использовании растворов с известной концентрацией для задания шкалы изменения пропускания анализируемого раствора.

К дифференциальной спектрофотометрии относят три различных метода фотометрических измерений, которые классифицируют в соответствии со способом установки нуля и полной шкалы. Каждый метод представляет собой способ расширения шкалы измерительного прибора с коэффициентом расширения, определяемым используемыми для настройки прибора растворами с известной концентрацией.

В обычном спектрофотометрическом методе анализа нуль регистрирующего прибора соответствует 0% пропускания и устанавливается при выключенном источнике света, а вся шкала прибора соответствует 100% пропускания и устанавливается по раствору сравнения, который не содержит определяемого компонента. В дифференциальных методах нуль и 100% устанавливаются по растворам известной концентрации C_1 и C_2 .

Измерение высокой оптической плотности (метод отношения величин пропускания). Метод используется для повышения точности измерений при использовании сильно поглощающих растворов. Величина пропускания 100% устанавливается по раствору с известной концентрацией C_2 . Нуль прибора устанавливают при выключенном источнике света, так же как и в обычной спектрофотометрии. Концентрацию C_2 выбирают таким образом, чтобы она была чуть меньше определяемой.

Этот прием расширяет участок шкалы прибора, соответствующий высоким значениям оптической плотности.

Измерение низкой оптической плотности (определение следов). В этом случае величина 100% пропускания устанавливается как в обычном мето-



Среди большого числа методов по определению этих элементов можно выделить две группы:

1) методы, основанные на образовании желтых форм ГПК при взаимодействии фосфата или силиката с молибдатом в кислой среде;

2) методы, основанные на образовании синих соединений при взаимодействии желтых ГПК фосфата или силиката с восстановителями (двухвалентным оловом, гидразином, аскорбиновой кислотой и др.). Влияние фторидов устраняют прибавлением борной кислоты.

При выполнении анализа в наиболее простых условиях первая группа методов менее чувствительна, хотя результаты более надежны. Меньшая чувствительность при использовании желтых форм ГПК связана с тем, что желтая окраска обусловлена лишь частью полосы поглощения ГПК. Максимум этой полосы находится при длинах волн 310—315 нм. В этой же области сильно поглощает свет избыток молибдата, что приводит к увеличению фона по отношению к сигналу. В видимой области избыток молибдата практически не поглощает свет, и определение ГПК в этой области свободно от наложения и более надежно.

Вторая группа методов в общем более чувствительна, особенно при измерении светопоглощения в инфракрасной области спектра. Определение в виде ГПК часто более удобно в присутствии большого количества железа или окрашенных в желтый цвет органических соединений. Однако методы этой группы иногда дают менее точные результаты, так как образующиеся синие ГПК имеют непостоянный состав. В спектрах поглощения синих ГПК обычно наблюдается не менее двух максимумов, что указывает на наличие по крайней мере двух хромофорных центров (присутствие в этих соединениях двух валентных форм молибдена Mo^{V} и Mo^{VI}). Соотношение форм зависит от выбора восстановителя, кислотности раствора и многих других условий. Применение этой группы методов требует очень точного соблюдения всех условий определения.

При определении фосфора в реактив вводится ванадий, причем образуется желтый фосфорнованадиевомолибденовый комплекс $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{MoO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$, поглощение этой формы комплекса при длине волны 420 нм сильнее, чем обычного фосфорномолибденового комплекса.

Кремний, в отличие от фосфора, не образует подобного комплекса с участием ванадия, что позволяет определять фосфор в присутствии кремния, добавив для его маскировки лимонную кислоту.

Некоторые элементы мешают определению фосфора и кремния в виде ГПК. К ним относятся железо, медь, титан, ниобий, тантал.

А) Определение фосфора по желтой форме молибдатного комплекса

Фосфор определяется по желтой форме фосфорнованадиевомолибденового комплекса. Максимум поглощения его находится в ультрафиолетовой области при 315 нм. Молярный коэффициент погашения при этой длине волн равен $2,0 \cdot 10^4$, а при 400 нм — $\sim 2,5 \cdot 10^3$. Образующаяся окраска устойчива.

В этом методе поглощение измеряют либо при 315 нм (высокая чувствительность), либо в видимой области спектра при 400—440 нм, где чувствительность значительно меньше. Чувствительность метода — 1—2 мкг в 5 мл анализируемого раствора.



Оборудование и реагенты

Фотоколориметр.

Фторопластовые чашки.

Пробирки, калиброванные с притертыми пробками на 10 мл.

Азотная кислота, 1 : 1.

Молибдат аммония.

Ванадат аммония.

Серная кислота.

Фтористоводородная кислота.

Хлорид калия, 1%-ный раствор.

Стандартный раствор фосфора, содержащий 0,1 мг фосфора в 1 мл (приготавливают путем растворения дигидрофосфата калия: навеску 0,4394 г дигидрофосфата калия KH_2PO_4 , высушенного при 110°C, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве воды и разбавляют водой до метки).

Разбавленный раствор фосфора 10 мкг/мл (применяют свежеприготовленным).

Реактив А (готовят следующим образом: растворяют 0,5 г ванадата аммония в 150 мл воды и 70 мл концентрированной азотной кислоты; к раствору прибавляют 20 г молибдата аммония, растворенного в 200 мл воды; смесь разбавляют водой до 500 мл и перемешивают). Растворы хранятся в полиэтиленовой посуде.

Описание определения

Для определения фосфора к 1 мл анализируемого раствора прибавляют 0,5 мл азотной кислоты (1 : 1), 1 мл реактива А и воду до 5 мл. По истечении 10 мин измеряют оптическую плотность окрашенного желтого раствора с синим светофильтром (400—440 нм) на ФЭК относительного холостого опыта в прямоугольной кювете толщиной 1 см. Содержание фосфора находят по величине оптической плотности анализируемого раствора, пользуясь калибровочным графиком, построенным в координатах «оптическая плотность — содержание фосфора (мкг)».

Для построения калибровочного графика проводят определение различных количеств фосфора: 0,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15 мкг в условиях анализа образца. Калибровочный график имеет вид прямой линии. Определив по графику содержание фосфора в аликвотной части анализируемого раствора, рассчитывают его содержание во всем объеме этого раствора.

Б) Определение фосфора в виде фосфорномолибденовой сини

Восстановлением желтой фосфорномолибденовой кислоты получают интенсивно окрашенную фосфорномолибденовую синь. Используя эту форму можно повысить чувствительность определения фосфора.

Восстановление проводят в мягких условиях для того, чтобы избежать восстановления присутствующих в растворе свободных молибдат-ионов. В качестве восстановителей используют аскорбиновую кислоту, гидразин, соль Мора, SnCl_2 и др. Интенсивность окраски фосфорномолибденовой сини зависит от реагента, применяемого для восстановления, и кислотности раствора. Этим методом определяют фосфор в сплавах, биологических материалах, природных и сточных водах.



Оборудование и реагенты

Фотоколориметр.

Пробирки, калиброванные с притертыми пробками на 25 мл.

Азотная кислота, 1 : 1.

Аскорбиновая кислота, 6%-ный свежеприготовленный раствор (хранить в темной стеклянной посуде).

Молибдат аммония.

Ванадат аммония.

Реактив А (готовят следующим образом: растворяют 0,5 г ванадата аммония в 150 мл воды и 70 мл концентрированной азотной кислоты; к раствору прибавляют 20 г молибдата аммония, растворенного в 200 мл воды; смесь разбавляют водой до 500 мл и перемешивают). Растворы хранятся в полиэтиленовой посуде.

Стандартный раствор фосфора, содержащий 0,1 мг фосфора в 1 мл.

Раствор фосфора 10 мкг/мл готовят разбавлением и применяют свежеприготовленным.

Описание определения

Для определения фосфора к 1 мл анализируемого раствора прибавляют 0,5 мл азотной кислоты (1 : 1), 1 мл реактива А и воду до 5 мл. Через 5 мин добавляют 0,2 мл 6%-ной аскорбиновой кислоты, 1 мл HNO_3 и воду до 25 мл. Раствор фотометрируют спустя 15 мин относительно воды или холостого опыта при 590 нм.

Для построения калибровочного графика проводят определение различных количеств фосфора: 0,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15 мкг в условиях анализа образца. Калибровочный график имеет вид прямой линии. Определив по графику, содержание фосфора в аликвотной части анализируемого раствора, рассчитывают его содержание во всем объеме этого раствора.

В) Определение кремния методом молибденовой сини

Кремний определяется методом молибденовой сини. Фосфор, дающий аналогичную реакцию с молибдатом аммония, маскируется лимонной кислотой.

Для получения воспроизводимых результатов при определении кремния очень важно соблюдать строго определенную кислотность при образовании желтой формы кремнемолибдата; перед добавлением молибдата аммония к анализируемому раствору рН раствора должно быть 1,6. Для получения синей формы кремнемолибдата в качестве восстановителя используется аскорбиновая кислота (рН раствора должно быть 0,3). Фотометрируют растворы на ФЭК при $\lambda = 590$ нм.

Оборудование и реагенты

Фотоколориметр.

Пробирки калибровочные с притертыми пробками на 25 мл.

Молибдат аммония, 5%-ный свежеприготовленный раствор (при приготовлении отфильтровать, хранить в полиэтиленовой посуде).

Аскорбиновая кислота, 6%-ный свежеприготовленный раствор (хранить в темной стеклянной посуде).



Лимонная кислота, 10%-ный раствор.

Стандартный раствор кремния, содержащий 1 мг кремния в 1 мл (готовят растворением 0,214 г сплавленной навески SiO_2 с 2 г соды в 100 мл воды).

Разбавленные растворы готовят в день выполнения работы, хранят в полиэтиленовой посуде.

Описание определения

Для определения кремния к 1 мл анализируемого раствора добавляют до 10 мл воды, 0,2 мл 1,25 н серной кислоты, 1 мл 5%-ного молибдата аммония. После 10-минутного выстаивания раствора (для развития желтой окраски) добавляют 0,5 мл 10%-ной лимонной кислоты, 0,2 мл 6%-ной аскорбиновой кислоты и 1 мл концентрированной серной кислоты. Общий объем окрашенного раствора составляет 25 мл. Раствор перемешивают и через 15 мин измеряют его оптическую плотность на ФЭК с красным фильтром (590 нм) в прямоугольных кюветах с толщиной слоя 1 см по отношению к холостому опыту.

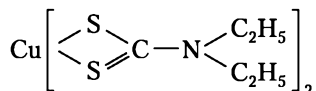
Для построения калибровочного графика проводят определение различных количеств кремния: 10; 20; 30; 40 и 50 мкг в условиях анализа образца. Для этого из стандартных растворов кремния, содержащего 1 мкг Si в 1 мл, отбираются аликвотные части раствора, соответственно 1, 2, 3, 4 и 5 мл, и проводятся все определения, как описано выше. По измеренным оптическим плотностям этих растворов строят калибровочный график, по которому и определяют содержание кремния в исследуемом растворе.

Работа № 37. Фотометрическое определение примесей меди и железа в металлическом галлии при совместном присутствии

Галлий, используемый в полупроводниковой технике, проходит ряд длительных и трудоемких стадий очистки. Главные загрязнения поступают из воздуха и материала контейнера, с которыми галлий может взаимодействовать.

А) Экстракционно-фотометрическое определение меди с диэтилдитиокарбаминатом натрия

Метод основан на способности меди образовывать прочный комплекс желтого цвета с диэтилдитиокарбаминатом натрия следующего состава:



Это соединение плохо растворимо в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях: четыреххлористом углероде, хлороформе и др. При экстракции медь переходит в слой органической фазы, окрашивая ее в желто-коричневый цвет, максимум поглощения диэтилдитиокарбамината меди находится при $\lambda = 436$ нм. Железо, никель, кобальт остаются в водном растворе и определению меди не мешают. Следует иметь в виду, что определение меди оптимально при $\text{pH} = 9$, и в этом случае ее определению мешают только сурьма, олово, теллур и большие количества висмута. При работе следует избегать кислых растворов, так как уже при $\text{pH} = 6$ реактив разлагается.



Чувствительность метода — 0,1 мкг в 1 мл экстракта при толщине фотометрируемого слоя 5 см.

Оборудование и реагенты

Фотоколориметр.

Платиновая или фторопластовая чашка диаметром 6—8 см.

Стеклянные кюветы 5 см, 3 шт.

Стеклянная палочка.

Цилиндр на 10 мл.

Пробирки, градуированные на 15—20 мл, с притертыми пробками.

Пипетки: 1 шт. на 1 мл; 1 шт. на 2 мл.

Делительные воронки, 7 шт.

Гидроксид аммония, 25%-ный водный раствор.

Вода дистиллированная, дважды перегнанная в кварцевом аппарате.

Диэтилдитиокарбаминат натрия, 0,1%-ный водный раствор.

Изобутиловый спирт.

Стандартный раствор соли меди(II), содержащий 0,1 мг меди в 1 мл, перед работой разбавляется в отношении 1 : 10.

Четыреххлористый углерод.

Описание определения

Построение калибровочного графика. В делительные воронки, градуированные на 20 мл, вводят последовательно: в первую — 0,2, во вторую — 0,3, в третью — 0,45, в четвертую — 0,6 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг меди в 1 мл; в пятую, шестую, седьмую делительные воронки вводят анализируемый раствор.

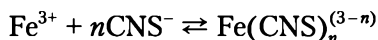
Раствор в каждой воронке разбавляют водой до 20 мл (до метки), прибавляют одну каплю 25%-ного NH_4OH , перемешивают стеклянной палочкой, проверяют pH по универсальной индикаторной бумаге, доводя его до 9. Затем прибавляют в каждую делительную воронку по 2 мл 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия; 2 капли изобутилового спирта; 5 мл четыреххлористого углерода и производят экстракцию диэтилдитиокарбамината меди в течение 2 мин. Экстракция идет медленно вследствие плохого смачивания образующегося осадка диэтилдитиокарбамината меди. Добавление изобутилового спирта значительно ускоряет этот процесс.

После окончания экстракции воронку закрепляют в штативе (для удобства сливания), пробку поворачивают до совпадения отверстий и экстракт сливают в градуированную пробирку с пробкой. Затем экстракция повторяется с 4 мл CCl_4 в течение 2 мин и, наконец, с 1 мл CCl_4 в течение 2 мин. Экстракт после каждой операции встряхивания сливают в одну и ту же пробирку, объем которой доводят четыреххлористым углеродом до 11 мл. Измеряют оптическую плотность неводного раствора при 435 нм и толщине слоя 5 см, используя ФЭК.

По полученным величинам оптической плотности строят калибровочный график «оптическая плотность — содержание меди». Измеряют оптическую плотность анализируемых растворов и по калибровочному графику находят содержание меди в граммах.

Б) Фотометрическое определение железа в виде роданидного комплекса

Ион железа(III) с ионами роданида образует ряд комплексных ионов кроваво-красного цвета, имеющих различную интенсивность окраски в зависимости от концентрации роданид-ионов:



где n — число ионов роданида, связанных в железороданидный комплекс (n может изменяться от 1 до 6).

Для фотометрирования необходимы строго определенные соотношения в растворе между концентрацией различных комплексных ионов. Это достигается добавлением реактива в количестве, дающем возможность создавать постоянный избыток ионов роданида. В настоящей работе этот избыток составляет 0,13 моль/л. Такому избытку роданида соответствует преимущественное образование комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^-$. Раствор постепенно бледнеет вследствие восстановления ионов железа ионами роданида, особенно в присутствии некоторых катализаторов, поэтому фотометрировать раствор необходимо сразу же после приготовления. Область максимального поглощения света окрашенным раствором — 400–450 нм.

Чувствительность метода составляет 2,5 мкг железа в 50 мл конечного объема при толщине фотометрируемого слоя 5 см.

Оборудование и реагенты

Фотоколориметр.

Стеклокюветы 5 см, 3 шт.

Мерные колбы на 50 мл, 5 шт.

Азотная кислота, разбавленная 1 : 1.

Роданид аммония, 10%-ный раствор.

Стандартный раствор соли железа(III), содержащий 0,1 мг железа в 1 мл.

Описание определения

Водную фазу после экстракционного отделения меди переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, подкисляют 2 мл азотной кислоты (1 : 1), прибавляют из бюретки 10 мл роданида аммония, добавляют воды до нужного объема и перемешивают. Измеряют интенсивность окраски и по предварительно построенному калибровочному графику находят содержание железа.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы на 50 мл вливают последовательно 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1 мл стандартного раствора железа(III), подкисляют 2 мл азотной кислоты, прибавляют по 10 мл роданида аммония, добавляют воды до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность каждого раствора при 400–450 нм и толщине слоя 5 см на ФЭК относительно дистиллированной воды.

По полученным данным строят калибровочный график $A = f(C)$, на оси ординат наносят значения оптической плотности, а на оси абсцисс — соответствующие им концентрации раствора в г/мл.

Определив оптическую плотность исследуемого раствора железа, находят его концентрацию.



Работа № 38. Определение железа(III) сульфосалициловой кислотой методом добавок

Ион железа(III) образует с сульфосалициловой кислотой внутрикомплексные соединения различного цвета в зависимости от pH среды. При $\text{pH} = 1,8 \div 2,5$ образуется окрашенный в буровато-розовый цвет комплексный катион, при $\text{pH} = 4 \div 8$ — комплексный анион бурого цвета, а при $\text{pH} = 8 \div 12$ — комплекс желтого цвета. Область максимального поглощения света окрашенным раствором равна 450—500 нм. Чувствительность реакции — 2 мкг железа в 50 мл конечного объема при толщине слоя раствора 5 см.

Оборудование и реагенты

Фотокolorиметр.

Мерные колбы емкостью 50 мл, 2 шт.

Пипетки градуированные на 1 и 10 мл.

Стандартный раствор соли железа(III) (навеску 0,864 г железо-аммонийных квасцов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, подкисленной 5 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) и доводят объем раствора водой до 1 л). Раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл.

Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор.

Аммиак, концентрированный раствор.

Описание определения

В две мерные колбы на 50 мл прибавляют по 10,00 мл анализируемого раствора. В одну из них добавляют 2,5 мл стандартного раствора соли железа (0,1 мг/мл). Затем в каждую из колб прибавляют по 5 мл сульфосалициловой кислоты и по 5 мл аммиака, раствор приобретает желтую окраску. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. Перемешивают и измеряют оптические плотности растворов с синим светофильтром (область пропускания 400—480 нм). В качестве нулевого раствора используют дистиллированную воду.

Содержание железа определяют одним из способов.

Расчетный способ. Концентрацию железа в исследуемом растворе (C_x) вычисляют по формуле, которую получают при решении системы из двух уравнений:

$$\begin{cases} A_x = \varepsilon l C_x, \\ A_{x+a} = \varepsilon l (C_x + C_a) \end{cases} \Rightarrow C_x = C_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x},$$

где C_a — концентрация добавки; A_x — оптическая плотность анализируемого раствора; A_{x+a} — оптическая плотность раствора с добавкой.

Графический способ. При определении концентрации железа графическим способом используют две добавки C_{a_1} и C_{a_2} , по оси абсцисс откладывают значения концентрации железа в мг/мл, а по оси ординат — значения оптической плотности (в масштабе).

На оси ординат откладывают значение оптической плотности A_x исследуемого раствора, из точек C_{a_1} и C_{a_2} на оси абсцисс, отвечающих концентрациям в растворе добавленного железа, проводят прямые линии, параллельные оси

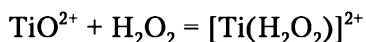


ординат, и на них откладывают значения оптической плотности растворов с соответствующими добавками (A_{x+a_1} и A_{x+a_2}). Через точки A_x , A_{x+a_1} и A_{x+a_2} проводят прямую и продолжают ее влево до пересечения с осью абсцисс в точке C_x . Этот отрезок выражает искомую концентрацию железа в растворе.

Метод дает возможность создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого раствора и раствора с добавкой, поэтому он особенно пригоден для анализа элементов в присутствии больших количеств постоянных веществ.

Работа № 39. Определение титана с пероксидом водорода методом добавок

Титан в кислой среде реагирует с пероксидом водорода по уравнению



Комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ окрашен в желтый цвет и используется для фотометрического определения титана. Метод прост и избирателен, но обладает невысокой чувствительностью. Молярный коэффициент поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ нм}$ составляет $7,0 \cdot 10^2$. Оптимальная кислотность — 1–2 н по серной кислоте.

Определению титана(IV) мешают фториды и большие количества фосфатов, образующие с титаном комплексные соединения. Нельзя проводить определение титана в присутствии ванадия, церия и молибдена. Ион железа(III) в сернокислой и азотнокислой средах мешает мало, в среде соляной кислоты — мешает собственной окраской иона $[\text{FeCl}_4]^-$.

Из анализируемого раствора приготавливают исследуемый раствор и исследуемый раствор с добавкой титана (a). Раствором сравнения служит анализируемый раствор с дистиллированной водой (без реагентов). Измерив значения оптических плотностей исследуемого раствора A_x и того же раствора с добавкой A_{x+a} относительно раствора сравнения, неизвестное содержание титана в анализируемом растворе определяют по формуле

$$m(\text{Ti}) = a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x},$$

где a — масса добавки титана (мг), прибавленная к аликвотной части анализируемого раствора;

Наибольшая воспроизводимость результатов при определении содержания титана достигается при $A_{x+a} = 2A_x = 0,43$.

Оборудование и реагенты

Серная кислота, разбавленный раствор (1:4).

Пероксид водорода, 3%-ный раствор.

Стандартный раствор, содержащий 0,05 мг титана в 1 мл (навеску 0,0834 г химически чистого TiO_2 обрабатывают смесью (1:3) серной и плавиковой кислот при нагревании до полного растворения диоксида титана и выпаривают большой избыток H_2SO_4 до выделения белых паров SO_3 для удаления фторида водорода; затем раствор охлаждают, разбавляют водой и выпаривание повторяют; к полученному раствору добавляют 100 мл дистиллированной воды и 5%-ным раствором H_2SO_4 доводят объем до 1 л).



Описание определения

Рассматривается анализ при отсутствии мешающих ионов. Из анализируемого раствора (мерная колба на 100 мл) отбирают три аликвотные части раствора по 25,00 мл в колбы на 50 мл. Для приготовления раствора с добавкой к одной из аликвотных частей добавляют точно отмеренный объем сульфата титана (0,05—1,00 мг титана) и 2 мл H_2O_2 . Ко второй аликвотной части добавляют 2 мл H_2O_2 . В третью колбу реагенты не добавляют. Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают и фотометрируют в кюветах с толщиной слоя 3 см относительно раствора сравнения.

Определение титана может быть проведено и по методу калибровочного графика.

Работа № 40. Спектрофотометрическое определение этанола в воде¹

Определение этанола в воде основано на реакции восстановления бихромата калия этанолом в среде азотной кислоты:



Образующееся в результате окислительно-восстановительной реакции соединение трехвалентного хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ в области длин волн 420—440 нм не поглощает свет. Прибавляя к полученному количеству дихромата калия переменные (убывающие) количества восстановителя этанола и измеряя оптическую плотность дихромата калия, получают данные для графической зависимости плотности дихромата калия от прибавленного количества этанола.

Оборудование и реагенты

Спектрофотометр.

Кюветы на 1 см, 4 шт.

Колбы мерные на 50 мл, 200 мл.

Пипетки на 10,00 мл и градуированная — на 5 мл.

Пробирки на 10—20 мл с притертыми пробками, 5 шт.

Водяная баня.

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 5%-ный раствор.

Азотная кислота HNO_3 (1:1).

Реактив «Ок» (окислитель): 1 мл 5%-ного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ смешивают с 100 мл HNO_3 (1:1).

Стандартный раствор этанола 10 мкг/мл: 2,5 мл этанола ($\rho = 0,8$ г/мл) разбавляют водой в мерной колбе на 200 мл до метки.

Описание определения

Для построения калибровочного графика в пяти колбах готовят по 50 мл водного раствора этилового спирта различных концентраций: 1,0, 0,8, 0,4, 0,2 и 0,1 мг/мл, для чего в колбы (на 50 мл) прибавляют следующие объемы исходного стандартного раствора этанола (10 мг/мл): 5,00, 4,00, 2,00, 1,00 и 0,5 мл. Колбы разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

¹ Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М. : Химия, 1970.

В пять пробирок с притертыми пробками отбирают по 1 мл приготовленных растворов (от 1,0 до 1 мг/мл), в каждую добавляют по 10,00 мл реактива «Ок» и полученную смесь прогревают с закрытыми пробками на водяной бане при 80°C в течение 3–5 мин. После остывания пробирок измеряют оптическую плотность растворов при $\lambda = 440$ нм относительно раствора реактива «Ок» (раствор «Ок» — измеряемый, а исследуемый раствор должен быть раствором сравнения).

Подготовка образца для определения этанола в анализируемой пробе проводится аналогичным образом.

По результатам фотометрирования строят калибровочный график, по которому определяют содержание этанола в определяемых пробах.

Работа № 41. Спектрофотометрическое определение хрома и марганца при их совместном присутствии

При определении марганца и хрома при их совместном присутствии наиболее удобен метод калибровочного графика. Этот метод применим во всех случаях определения двух компонентов, когда имеется такой участок спектра, где поглощением одного из компонентов можно пренебречь (условный вид спектра представлен на рис. 11.1).

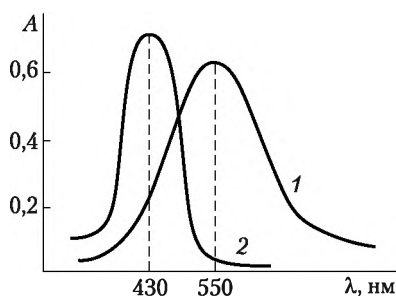


Рис. 11.1. Спектры поглощения перманганата калия (1) и дихромата калия (2)

Для этого строят калибровочные графики для стандартного раствора перманганата калия, измеряя оптическую плотность второго раствора при двух длинах волн: $\lambda = 430$ нм и $\lambda = 550$ нм (кривые 2 и 3 на рис. 11.2) и для стандартного раствора бихромата, измеряя оптическую плотность этого раствора при $\lambda = 430$ нм (кривая 1 на рис. 11.2). Затем измеряют оптическую плотность A_{x550} исследуемой смеси KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при $\lambda = 550$ нм и по кривой 3 сразу же определяют концентрацию марганца в исследуемом растворе. Одновременно по кривой 2 определяют оптическую плотность A_{x430} раствора перманганата при $\lambda = 430$ нм. Затем по разности оптических плотностей исследуемой смеси и раствора перманганата при $\lambda = 430$ нм ($A_{\text{Cr}430} = A_{x430} - A_{\text{Mn}430}$) по кривой 1 определяют концентрацию хрома в исследуемой смеси.

Измерение оптической плотности производят на спектрофотометре.

Определению марганца и хрома мешают восстановители, в том числе ионы хлора, ионы железа(III), никеля, ванадия и урана. Чтобы устранить влияние ионов железа(III), его связывают в бесцветный фосфатный комплекс $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$.

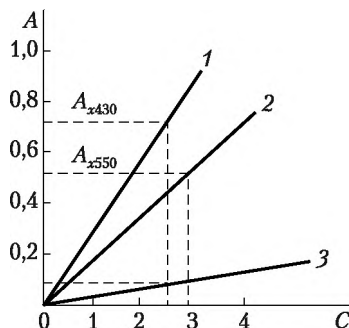


Рис. 11.2. Калибровочные графики для определения хрома и марганца при их совместном присутствии:

1 — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\lambda = 430$ нм); 2 — KMnO_4 ($\lambda = 550$ нм); 3 — KMnO_4 ($\lambda = 430$ нм)

Для устранения влияния ионов никеля, ванадия и урана в раствор сравнения вводят такое количество этих элементов, которое содержится в исследуемой смеси.

Оборудование и реагенты

Спектрофотометр.

Кюветы 1 см, 3—4 шт.

Колбы мерные емкостью 100 мл, 12 шт.

Стандартный раствор перманганата калия, 0,1 н раствор (перед применением 9,1 мл раствора разбавляют водой до 100 мл; этот раствор содержит 0,1 мг марганца в 1 мл).

Стандартный раствор бихромата калия (навеску массой 0,2818 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в мерной колбе емкостью 1 л; этот раствор содержит 0,1 мг хрома в 1 мл).

Описание определения

Для анализа аликвотную часть 10,00 мл анализируемого раствора, содержащего перманганат- и дихромат-ионы, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Затем измеряют оптическую плотность раствора при 430 нм и 550 нм.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл помещают 1,0; 1,2; 1,4; 1,8; 2,0 мл стандартного раствора перманганата калия, а в ряд других мерных колб емкостью 100 мл — 2,0; 1,5; 2,8; 3,2; 3,5 мл стандартного раствора бихромата калия. Добавляют воды до метки и измеряют оптическую плотность перманганата калия при $\lambda = 430$ нм и 550 нм и бихромата калия при $\lambda = 430$ нм в кюветах толщиной слоя 1 см. По полученным данным строят калибровочные графики: для KMnO_4 — при 550 и 430 нм и для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — при 430 нм (см. рис. 8.12).

Работа № 42. Спектрофотометрическое определение висмута и свинца при их совместном присутствии

Определение висмута в присутствии свинца при помощи ЭДТА (трилона Б) основано на использовании области спектра, в которой не наблюдается светопоглощения комплексонатом свинца.

Висмут и свинец образуют с ЭДТА устойчивые комплексы, максимумы поглощения которых находятся при различных длинах волн. PbNa_2Y максимально поглощает при $\lambda = 240$ нм, а BiNa_2Y — при $\lambda = 265$ нм (рис. 11.3). Это позволяет определять висмут в присутствии свинца (определение проводят в УФ-области).

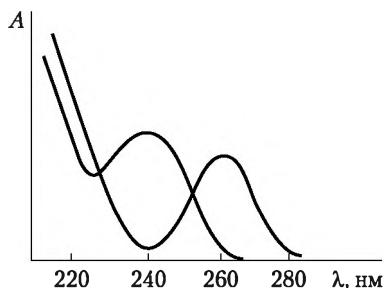


Рис. 11.3. Спектры поглощения комплексонатов висмута (2) и свинца (1)

Для измерения выбирают спектральную область, соответствующую $\lambda_{\text{max}} = 265$ нм, в которой определяемое вещество (комплексонат висмута) поглощает излучение, а второе вещество (комплексонат свинца) его не поглощает. Концентрацию висмута находят по калибровочной кривой или вычисляют по формуле

$$C = \frac{A_{265}}{\varepsilon_{265} l}$$

Концентрацию свинца находят аналогично при $\lambda = 240$ нм.

Оборудование и реагенты

Спектрофотометр.

Кюветы 1 см, 4 шт.

Колбы мерные, 50 мл.

Стандартный раствор висмута, 0,1 мг/мл (навеску 0,1 г висмута обрабатывают HNO_3 , выпаривают с 5 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$ г/см³), разбавляют 10%-ным раствором H_2SO_4 до 1 л, раствор содержит Bi 0,1 мг/мл).

Стандартный раствор свинца, 0,1 мг/мл.

ЭДТА, трилон Б, 0,001М раствор.

Описание определения

Построение калибровочного графика. Стандартные растворы висмута и свинца по 2; 3; 3,5; 4 мл помещают в мерные колбы емкостью 50 мл. В эти же колбы прибавляют по 20 мл 0,001М раствора ЭДТА, разбавляют водой до метки, перемешивают. Измеряют оптические плотности растворов на спектрофотометре СФ-26 по отношению к воде для висмута при $\lambda = 265$ нм, для свинца при $\lambda = 240$ нм в кюветах с толщиной слоя 1 см, строят калибровочные графики для этих длин волн. Исследуемый раствор, содержащий висмут и свинец, в количестве 0,2—0,4 мг помещают в колбу на 50 мл и добавляют 20 мл 0,001М раствора ЭДТА. Затем измеряют оптическую плотность этого раствора при $\lambda = 265$ и 240 нм при толщине кюветы $l = 1$ см.

По калибровочному графику определяют концентрацию висмута и свинца в исследуемом растворе.

В случае единичного определения висмута и свинца можно, измерив оптическую плотность одного эталона при $\lambda = 265$ и 240 нм, рассчитать коэффициент поглощения, например:

$$\epsilon_{265} = \frac{A_{265}}{C(\text{Bi})_{\text{станд}}} \quad \text{и} \quad \epsilon_{240} = \frac{A_{240}}{C(\text{Pb})_{\text{станд}}}.$$

Зная ϵ_{265} и ϵ_{240} и измерив оптическую плотность исследуемого раствора при $\lambda = 265$ и 240 нм, определяют концентрацию висмута и свинца в пробе по формулам

$$C(\text{Bi}) = \frac{A_{265}}{\epsilon_{265}} \quad \text{и} \quad C(\text{Pb}) = \frac{A_{240}}{\epsilon_{240}}.$$

Метод применим в интервале концентраций, в котором светопоглощение подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера.

11.3. Спектроскопия в инфракрасной области

ИК-спектроскопия базируется на изучении спектров поглощения в инфракрасной области спектра. В отличие от ультрафиолетового и видимого излучений поглощение ИК-излучения приводит к изменению колебательного и вращательного движений отдельных частей молекулы относительно друг друга.

11.3.1. Общие принципы ИК-спектроскопии

В нормальном состоянии в любой молекуле ядра атомов совершают малые колебания около положения равновесия. Поглощение инфракрасного излучения приводит к усилению этих колебаний, причем веществом поглощается только такое инфракрасное излучение, частота которого совпадает с частотой колебаний атомов.

В многоатомной молекуле все ядра совершают сложные колебательные движения, которые можно представить в виде суперпозиции так называемых нормальных колебаний, т.е. таких, при которых все ядра атомов молекулы колеблются с одинаковой частотой и фазой, а ее центр масс остается неподвижным. Число нормальных колебаний соответствует числу колебательных степеней свободы в молекуле. Например, у N -атомной нелинейной молекулы имеется $(3N - 6)$ колебательных степеней свободы. Энергия каждого нормального колебания квантована, а полная колебательная энергия многоатомной молекулы равна сумме энергий ее нормальных колебаний.

Нормальные колебания принято подразделять на *валентные* (ν), обусловленные движением атомов вдоль осей связей, и *деформационные* (δ , π , r , τ), при которых изменяются валентные углы, а длины связей практически не меняются. Частоты валентных колебаний более чем на порядок превышают частоты деформационных колебаний. У известных в настоящее время молекул частоты нормальных колебаний соответствуют инфракрасной области спектра — λ от 2,5 до 100 мкм (от 4000 до 100 см^{-1}).

При нормальных колебаниях все ядра атомов колеблются с одинаковой частотой и фазой, но разной амплитудой. Иногда амплитуда колебаний



атомов, образующих определенную связь, может значительно превосходить амплитуду колебаний других атомов. Тогда частоту данных колебаний условно приписывают (относят) к колебаниям именно этой связи. Если эта частота мало изменяется при переходе от одной молекулы к другой, ее называют *характеристической*. Наличие в ИК-спектре вещества полос поглощения, соответствующих характеристическим частотам, однозначно указывает на присутствие в молекулах соответствующих им химических связей. Это обстоятельство широко используется для проведения структурно-группового анализа веществ по их инфракрасным спектрам поглощения. Характеристические частоты для разных типов химических связей можно найти в соответствующих таблицах.

Полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах, часто имеют сложную структуру. Ее появление у веществ в газообразном состоянии обусловлено тем, что газообразные молекулы могут достаточно свободно вращаться. Каждый колебательный переход в молекуле сопровождается большим числом вращательных переходов. Поэтому в спектрах наряду с колебательными полосами по обе стороны от них присутствуют и полосы, отвечающие колебательно-вращательным переходам. По мере усложнения молекул отдельные узкие полосы накладываются друг на друга и наблюдаются широкие, слабо структурированные колебательно-вращательные полосы.

У кристаллических веществ колебательная структура не наблюдается, но вследствие взаимодействий молекул в кристалле в ряде случаев может наблюдаться расщепление одной полосы на несколько полос (мультиплетов). Сильное уширение полос в спектрах твердых и жидких веществ, а также их концентрированных растворов может быть связано с наличием межмолекулярных водородных связей.

Для регистрации ИК-спектров газообразных образцов используют специальные газовые кюветы, представляющие собой цилиндр длиной около 10 см с прозрачными в ИК-области спектра герметичными окнами из KBr или CaF_2 на торцах и вакуумными кранами для наполнения исследуемым газом и его откачки. Существуют многоходовые газовые кюветы, в которых с помощью зеркал обеспечивается многократное прохождение луча через исследуемый газ. В таких кюветах длина пути луча может составлять до 10 м.

Жидкости и жидкие растворы исследуют в виде тонких пленок заданной толщины, заключенных между двумя плоскопараллельными пластинками, изготовленными из галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов (LiF , KBr , CaF_2). Толщина слоя жидкости задается тефлоновой прокладкой, помещенной между пластинками. В качестве растворителей применяют свободные от влаги жидкости, прозрачные в тех областях спектра, где ожидается появление спектральных полос растворенного вещества. Для этих целей чаще всего используются бензол, хлороформ, тетрахлорид углерода, тетрахлорэтилен, ацетонитрил, диоксан.

Твердые образцы анализируются либо в виде мелкодисперсной суспензии в вазелиновом масле или других аналогичных жидкостях, либо в виде таблеток из бромида калия, в которые на стадии изготовления вводится мелкодисперсный порошок анализируемого вещества. Для исследования тонких пленок их предварительно наносят на поверхность пластины высокоомного (удельное сопротивление не менее $10\text{--}15\text{ Ом}\cdot\text{см}$) кремния.



ИК-спектры обладают высокой специфичностью и поэтому широко используются для идентификации веществ. Не существует двух веществ, которые бы имели одинаковые ИК-спектры. В настоящее время имеются атласы, в которых приведены спектры различных органических, элементоорганических и неорганических соединений, условия подготовки образцов и регистрации спектров, а также модели спектрометров, на которых проводилась регистрация спектров.

Идентификация неизвестного вещества по его ИК-спектру заключается в сопоставлении его спектра с эталонным, приведенным в атласе. Учитывая, что спектры одного и того же вещества, полученные в разных условиях, могут различаться между собой, важнейшим условием корректного сравнения спектров является идентичность условий их регистрации.

Совпадение спектров двух веществ свидетельствует об их идентичности. Отсутствие в спектре исследуемого образца полос, присутствующих в спектре эталона, однозначно указывает на различие этих веществ. Присутствие в спектре исследуемого образца большего количества полос по сравнению со спектром эталона может свидетельствовать как о различии обоих веществ, так и о загрязнении образца примесями.

С помощью ИК-спектроскопии можно проводить качественный анализ смеси веществ неизвестного или частично известного состава, причем первый проводят после разделения смеси общеизвестными методами.

Используя основной закон светопоглощения, можно как проводить количественный анализ образцов, так и определять толщину полупроводниковых и диэлектрических пленок. Анализ смесей веществ методом ИК-спектроскопии базируется на основном законе светопоглощения и законе аддитивности оптических плотностей. Поскольку величины молярных коэффициентов в ИК области спектра сравнительно невелики ($\epsilon \approx 1 \div 10 \cdot 10^3$), предел обнаружения веществ методом ИК-спектроскопии достаточно высок (0,1–10 масс.%) при относительно низкой точности определения (5–20%).

11.3.2. Применение методов ИК-спектроскопии в химическом анализе

Работа № 43. Применение ИК-спектроскопии для диагностики аквамаринового сырья¹

Аквамарин (от лат. *agua marina* — морская вода) — разновидность минерала берилла, представляющая собой прозрачные кристаллы светло-голубого, голубовато-зеленого, зеленовато-синего или серо-голубого цвета. Цвет зависит от примеси Fe^{2+} .

Это драгоценный камень, который широко используется в ювелирном деле. Он добывается из пегматитовых и грейзеновых месторождений. Представляет собой минерал из класса силикатов. Химическая формула: $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

Аквамарин, как и другие ювелирные камни, может быть различного качества, которое непосредственно влияет на его стоимость. Качество ювелирного камня может зависеть от многих параметров, но в большей степени от химического состава и примесей.

¹ Шишелова Т. И., Созинова Т. В., Коновалова А. Н. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах. М.: Академия естествознания, 2010.



На рис. 11.4 приведены ИК-спектры аквамаринов 1-го класса. Полосы поглощения ниже 500 см^{-1} отнесены к колебаниям SiO_4 тетраэдра. Полоса с частотой 508 см^{-1} характерна для AlO_6 октаэдра. В интервале $590\text{--}770\text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы с частотами максимума $590, 650, 680, 750\text{ см}^{-1}$, отнесенные к колебанию BeO_4 тетраэдра. В области валентных колебаний ОН наблюдается полоса с частотой 3400 см^{-1} , характеризующаяся присутствием молекулярной воды. Полосы колебания гидроксильной группы проявляются в спектре с частотами максимума 3590 см^{-1} и 3600 см^{-1} .

На рис. 11.5 и 11.6 приведены ИК-спектры аквамаринов 2-го и 3-го классов.

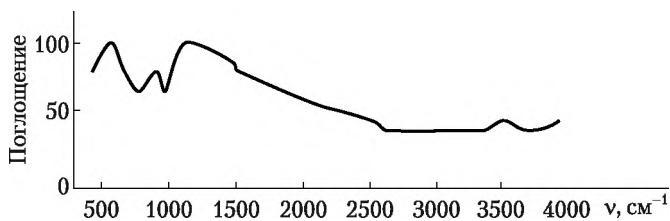


Рис. 11.4. ИК-спектр аквамарина 1-го класса

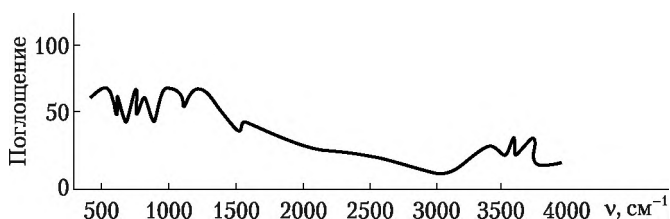


Рис. 11.5. ИК-спектр аквамарина 2-го класса

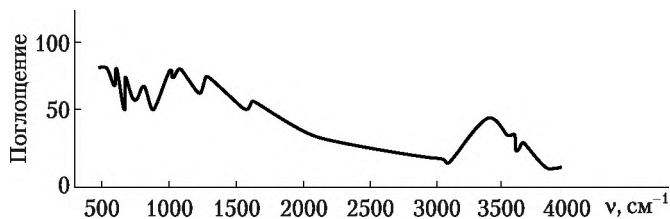


Рис. 11.6. ИК-спектр аквамарина 3-го класса

Как очевидно из приведенных спектров, сортность аквамарина коррелирует с видом ИК-спектра в области валентных колебаний ОН-связи. У аквамарина 1-го класса почти отсутствуют полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-связи. Для аквамаринов 2-го класса наблюдаем поглощение ОН-групп связанной воды $\sim 3600, 3590\text{ см}^{-1}$. У аквамаринов 3-го класса наблюдаются наряду с этими полосами поглощения широкие полосы поглощения с частотой 3400 см^{-1} , характерной для свободной воды. Естественно, у образцов аквамарина пониженной сортности имеются дефектные места, где адсорбируется свободная и поверхностная вода.

Оборудование и реагенты

ИК-спектрофотометр.

Пресс для прессования таблеток.

Ступка.



Сухая соль КВг.
Образцы аквамарина.
Таблицы ИК спектров аквамарина разного сорта.

Описание определения

Для проведения анализа необходимо подготовить образец аквамарина. Для этого кусочек аквамарина растирают в ступке и готовят смесь порошка аквамарина и соли КВг (в отношении 1:400). Полученную смесь тщательно перемешивают и спрессовывают в таблетку.

Далее снимают ИК-спектр приготовленного образца и сравнивают его со спектрами аквамаринов различного класса, приведенными на рис. 11.4—11.6. По отсутствию или наличию полос поглощения в области валентных колебаний ОН-связей и их интенсивности относят исследуемый образец аквамарина к тому или иному классу.

Контрольные вопросы и задания

1. На чем основано определение исследуемых веществ в фотометрическом методе анализа?
2. Приведите преимущества и недостатки фотометрического метода анализа.
3. Какова природа спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра? Для каких целей применяется спектрофотометрия в указанных областях?
4. Назовите интервалы длин волн ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей спектра.
5. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения? От чего он зависит и как связан с чувствительностью реакции?
6. Как связана чувствительность определения с толщиной поглощающего слоя и с молярным коэффициентом поглощения?
7. С помощью чего в спектрометре создается монохроматический пучок света? Для чего в фотоколориметрах применяют светофильтры?
8. Чем руководствуются при выборе светофильтров для проведения фотометрических измерений?
9. Для каких целей применяются дифференциальный спектрофотометрический метод?
10. Как получают молекулярные спектры?
11. Опишите качественный анализ с помощью метода ИК-спектроскопии.
12. Как проводится количественный анализ по ИК-спектрам?
13. Как проводят интерпретацию спектров минералов и пород методом сравнения?
14. Что такое характеристические частоты?
15. Как проводится отождествление полос поглощения с помощью характеристических частот?
16. Укажите в чем преимущество метода ИК-спектроскопии.

Задачи для самостоятельного решения

11.1. Рассчитайте чувствительность определения (моль/л) и определяемый минимум (мкг) меди по реакции с диэтилдитиокарбаминатом (состав комплекса CuR) при $\lambda = 436$ нм, толщине поглощающего слоя $l = 5$ см и минимальном объеме окрашенного раствора $V = 25$ мл. Молярный коэффициент поглощения окрашенного со-



единения $\epsilon_{436} = 12,8 \cdot 10^3$. Минимальная величина оптической плотности, измеряемая прибором, равна 0,005.

11.2. Вычислите чувствительность определения азобензола (моль/л) образующего окрашенный раствор при $\lambda = 438$ нм. Молярный коэффициент поглощения азобензола $\epsilon = 1100$ ($A = 0,356$; $l = 5,00$ см).

11.3. Вычислите молярный коэффициент поглощения железа по реакции с ортофенантролином (FeR_3) при $\lambda = 390$ нм, толщине поглощающего слоя $l = 5,00$ см и концентрации, равной 0,52 мкг/мл. Величина оптической плотности равна 0,05.

11.4. Для спектрофотометрического определения железа в промышленной воде после упаривания и обработки о-фенантролином было получено 25 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора при толщине слоя 1 см равна 0,460. Определите содержание железа в промышленной воде (мг/л), если молярный коэффициент поглощения этого окрашенного соединения равен 1100.

11.5. Для определения правильности измерений спектрофотометра используют раствор KNO_3 . Рассчитайте молярный коэффициент поглощения раствора KNO_3 , если 30,36 г KNO_3 растворили в 1 л воды, оптическая плотность раствора равнялась 1,04 в кювете 5 мм.

11.6. Рассчитайте молярную концентрацию Mn(VII) и Cr(VI) в растворе по следующим данным:

- ϵ при 550 нм для Cr(VI) — 0, для Mn(VII) — 2100;
- ϵ при 430 нм для Cr(VI) — 220, для Mn(VII) — 500.

Оптическая плотность при 430 нм — 0,44, при 550 нм — 0,81 (кювета 1 см).

Тесты

Вариант 1 (по спектрофотометрии)

1. Молярный коэффициент поглощения для дитизоната меди равен $\epsilon = 45 \cdot 10^{-3}$. Какова чувствительность определения меди (в моль/л) с помощью дитизоната ($A = 0,05$ и $l = 1$ см):

- а) $1,1 \cdot 10^{-6}$;
- б) $2,9 \cdot 10^{-8}$;
- в) $3,3 \cdot 10^{-4}$;
- г) $5,7 \cdot 10^{-10}$;
- д) $3,5 \cdot 10^{-3}$.

2. Определите, какая из указанных областей спектра (в нм) является видимой:

- а) 200—300;
- б) 400—700;
- в) 700—900;
- г) 900—1100.

3. Нижним пределом концентрации определяемого компонента принято считать такой, при котором раствор поглощает около 5% света. Тогда оптическая плотность такого раствора при толщине поглощающего слоя 1 см равна:

- а) 0,001;
- б) 0,02;
- в) 0,05;
- г) 0,005;
- д) 0,1.

4. Укажите факторы, влияющие на молярный коэффициент поглощения:

- а) концентрация раствора;
- б) полимеризация;
- в) гидролиз;



- г) разбавление;
- д) длина волны проходящего света.

5. Для определения содержания кремния в стали в виде кремнемолибденового комплекса был построен калибровочный график по оксиду кремния. При этом были получены следующие данные:

Содержание SiO_2 , мг/мл	22,0	44,0	66,0	88,0	110,0
Оптическая плотность	00,15	00,29	00,43	00,61	00,74

Навеску стали 0,253 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки получили 100 мл окрашенного раствора кремнемолибденовой кислоты, оптическая плотность которого была 0,56. Массовая доля (в %) кремния в стали равна:

- а) 6,00;
- б) 10,85;
- в) 1,42;
- г) 18,00;
- д) 12,32.

Вариант 2 (по спектроскопии)

1. ИК-излучение вызывается:

- а) изменением энергии движения электрона;
- б) изменениями энергии колебания и вращения молекул;
- в) энергией колебания электронов;
- г) энергией поглощения света.

2. Доступная область спектра для проведения анализа в ИК-области:

- а) 180—400 нм;
- б) 400—700 нм;
- в) 700—2000 нм;
- г) > 3000 нм.

3. Наличие в ИК-спектре вещества полос поглощения, соответствующих характеристическим частотам, указывает на:

- а) присутствие определенных химических связей;
- б) возможность получить спектр люминесценции;
- в) возможность изучить спектр поглощения в УФ-области;
- г) возможность применить закон Бугера — Ламберта — Бера для ослабления поглощения в области характеристических частот.

4. Анализ смеси веществ методом ИКС основан:

- а) на законе светопоглощения Бугера — Ламберта — Бера и законе аддитивности;
- б) на расчете светопоглощения;
- в) на расчете ρ_{max} и $\min \lambda$ в спектре поглощения;
- г) на использовании метода сравнения.

5. Укажите, какими будут предел и точность определения в методе ИК-спектроскопии:

- а) 0,1—10 масс.% и 5—20%;
- б) 10^{-4} — 10^{-2} масс.% и 30%;
- в) 10^{-6} — 10^{-2} масс.% и 10%;
- г) 0,1—10 масс.% и 0,1%.



Глава 12

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

12.1. Общая характеристика электрохимических методов анализа

Эта и последующие главы учебника посвящены электрохимическим методам анализа. Их основой являются процессы, протекающие в электролитах или на поверхности электродов, помещенных в электролит.

Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и т.п.), функционально связанный с содержанием определяемого компонента в электролите и поддающийся корректному измерению, может служить аналитическим сигналом.

Несмотря на то что число таких параметров ограничено, известно сравнительно большое количество электрохимических методов анализа. В табл. 12.1 дана классификация этих методов анализа по измеряемому параметру.

Таблица 12.1

Классификация электрохимических методов анализа

Измеряемый параметр	Условия измерения	Метод анализа
Потенциал E , мВ, В	$I = 0$	Потенциометрия
Ток I , мкА, мА	$E = \text{const}$	Амперометрия
	$E = f(t)$	Вольтамперометрия
Заряд Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Кулонометрия
Удельная электропроводность χ , См · см ⁻¹	$E = E_0 \sin \omega t$	Кондуктометрия
Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$	Электрогравиметрия

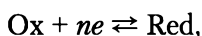
Различают *прямые* и *косвенные* методы электрохимического анализа. В прямых методах используют зависимость величины измеряемого параметра (потенциала, тока и т.п.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах измеряемый параметр используют для нахождения точки эквивалентности в процессе титрования.

Для проведения любого электрохимического анализа необходима электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор. Электрохимическая ячейка представляет собой устройство, состоящее из двух или более электродов, помещенных в один (ячейка без жидкостного соединения) или разные растворы, контактирующие друг с другом либо через пористую перегородку, либо посредством солевого мостика (ячейка с жидкостным соединением). Солевой мостик обычно представля-



ет собой изогнутую трубку, заполненную раствором электролита, концы которой опущены в растворы, между которыми должен быть обеспечен перенос заряда. В общем случае состав раствора электролита, которым заполнен солевой мостик, может отличаться от состава контактирующих через него растворов.

Известно, что при контакте двух разнородных фаз, в том числе твердой (электрод) и жидкой или газообразной (исследуемая среда), возникает межфазная разность потенциалов, так называемый *электродный потенциал*. Возникновение разности потенциалов обусловлено некомпенсированным переносом заряда через границу раздела фаз. Величина электродного потенциала в общем случае зависит от природы и состава фаз, температуры и давления (для газообразной фазы). Для электрохимических систем межфазный перенос заряда обусловлен протеканием на границе раздела фаз окислительно-восстановительной реакции вида



где Ox — окисленная форма вещества в растворе; Red — восстановленная форма; n — число электронов, принимающих участие в процессе. В этом случае в условиях равновесия зависимость электродного потенциала от вышеперечисленных факторов описывается уравнением Нернста

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

где E — величина электродного потенциала, В; E^0 — величина стандартного электродного потенциала — потенциала, измеренного в стандартных условиях и зависящего от природы контактирующих фаз, В; R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(моль·К)); T — абсолютная температура, К; F — число Фарадея ($F = 96\,480$ Кл/моль); a_{Ox} , a_{Red} — активности окисленной и восстановленной форм вещества в растворе соответственно, моль/л.

Активность связана с концентрацией C соотношением $a = \gamma C$, где γ — коэффициент активности. Величина коэффициента активности зависит от ионной силы раствора, поэтому для разбавленных растворов $\gamma \rightarrow 1$, для концентрированных обычно $\gamma \rightarrow 0$.

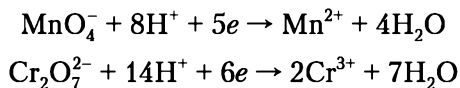
Для температуры 25°C (298 К) с учетом величины универсальной газовой постоянной, числа Фарадея и коэффициента перехода от натуральных к десятичным логарифмам, равного 2,303, уравнение Нернста можно переписать в виде

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

Следует, однако, иметь в виду, что уравнение Нернста хорошо выполняется лишь в некотором ограниченном диапазоне активностей компонентов, начиная с некоторой пороговой величины. В зависимости от природы окислительно-восстановительной системы эта величина колеблется в интервале 10^{-6} — 10^{-5} моль/л.

Известен ряд окислительно-восстановительных систем, поведение которых ни при каких условиях не подчиняется уравнению Нернста. Такие си-

стемы принято называть *необратимыми*. К ним относятся, например, такие известные системы, как



Как правило, для таких систем процессы окисления и восстановления сопровождаются перестройкой структуры ионов и переносом большого числа электронов.

В том случае, когда значения E^0 и RT/nF неизвестны или не совпадают с теоретическими, уравнение Нернста можно представить в виде

$$E = K + S \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где K и S — для фиксированной температуры величины постоянные.

Именно в такой форме уравнение Нернста оказывается полезным для практических задач, а сравнение экспериментально полученного значения параметра S с теоретическим позволяет оценить степень обратимости окислительно-восстановительной системы.

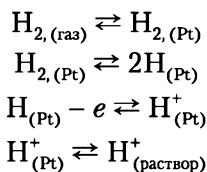
В ячейках с жидкостным соединением в местах контактов различающихся по составу растворов также возникает межфазная разность потенциалов, которая носит название *диффузионного потенциала* или *потенциала жидкостного соединения*. Причиной его возникновения является различие скоростей перемещения разных ионов через границу раздела фаз, которое при постоянном градиенте концентраций зависит только от подвижности ионов. К сожалению, диффузионный потенциал трудно оценить. В зависимости от состава контактирующих растворов его величина может колебаться от единиц до десятков милливольт и вносить заметную погрешность в результаты измерений равновесного электродного потенциала. Диффузионный потенциал можно свести к небольшой и воспроизводимой величине, если солевой мостик заполнить насыщенным раствором соли, образованной ионами с одинаковыми или близкими подвижностями, например хлоридом калия или нитратом аммония.

В состав электрохимической ячейки обязательно входят два типа электродов: индикаторный и электрод сравнения. *Индикаторным* называется электрод, потенциал которого зависит от содержания определяемого компонента в электролите. Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами электролита, поэтому для его изготовления обычно применяют химически инертные токопроводящие материалы: неактивные металлы (золото, платина, иридий, ртуть и т.п.) и углеродные материалы (графит, стеклоуглерод). Ионы, от активности которых непосредственно зависит потенциал электрода, называются *потенциалопределяющими* для данного электрода.

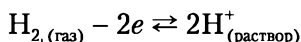
Потенциал индикаторного электрода измеряется относительно так называемого *электрода сравнения*, потенциал которого не зависит от присутствия определяемого компонента в растворе, а в общем случае — и от состава раствора вообще и условий измерений и остается воспроизводимым и постоянным в процессе измерений. Кроме того, потенциал электрода сравнения не должен изменяться при протекании через него небольшого тока, т.е. электрод должен быть неполяризуемым.



Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод, который представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем порошка мелкодисперсной платины (платиновой черни) и помещенную в раствор кислоты, через который продувается газообразный водород под давлением 1 атм. В результате на поверхности электрода протекают следующие процессы:



или



Уравнение Нернста для этой системы с учетом того, что $a_{\text{H}_2} = 1$ и $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$, запишется в виде

$$\begin{aligned} E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} &= E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,0591 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = \\ &= E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0,0591 \cdot \text{pH}. \end{aligned}$$

В электрохимии принято, что для любой температуры стандартный электродный потенциал водорода равен нулю. Поэтому для водородного электрода

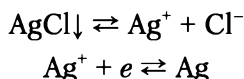
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0591 \cdot \text{pH}.$$

Для стандартного водородного электрода сравнения концентрация раствора кислоты выбирается такой, чтобы $a_{\text{H}^+} = 1$. В таком случае $\text{pH} = 0$ и $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$. Точность измерений потенциала с помощью этого электрода составляет 10^{-5} В, однако он очень чувствителен к присутствию в растворе окислителей (нитратов, хроматов, перманганатов и т.п.) и восстановителей (сульфидов, иодидов и т.п.). Кроме того, недопустимо наличие примеси кислорода в газообразном водороде.

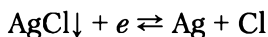
Электрод неудобен в работе, но по-прежнему используется в качестве эталона при проверке других электродов. Кроме того, величины стандартных электродных потенциалов в справочниках и таблицах обычно указываются относительно стандартного водородного электрода сравнения.

В аналитической практике чаще в качестве электродов сравнения используются хлоридсеребряный и каломельный электроды.

Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. На поверхности электрода протекают следующие процессы:



или



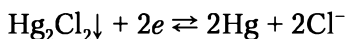
В соответствии с уравнением Нернста

$$E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0591 \cdot \lg \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = \\ = E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} - 0,0591 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-},$$

где $E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0591 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} = \text{const}$; PP_{AgCl} — произведение растворимости хлорида серебра.

Потенциал хлоридсеребряного электрода зависит от концентрации хлорида калия в растворе. Для того чтобы избежать влияния на результаты измерений случайных изменений этой концентрации, чаще всего используют насыщенный раствор хлорида калия (насыщенный хлоридсеребряный электрод). При 25°C его потенциал относительно стандартного водородного электрода сравнения равен +0,222 В (воспроизводимость $\pm 0,2$ мВ).

Каломельный электрод представляет собой металлическую ртуть, поверхность которой покрыта пастой каломели (Hg_2Cl_2), которая находится в контакте с раствором (обычно насыщенном) хлорида калия. Уравнение электродного процесса описывается полуреакцией



По аналогии с хлоридсеребряным электродом уравнение Нернста для каломельного электрода имеет вид

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg, 2Cl}^-} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg, 2Cl}^-}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cl}^-}^2 = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg, 2Cl}^-}^0 - 0,0591 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Для насыщенного каломельного электрода потенциал относительно стандартного водородного электрода сравнения при 25°C равен 0,240 В (воспроизводимость $\pm 0,1$ мВ).

В состоянии равновесия, несмотря на то что ток через электрохимическую ячейку не идет, на индикаторном электроде одновременно протекают процессы восстановления окисленной формы и окисления восстановленной формы вещества, причем скорости этих процессов одинаковы и могут быть охарактеризованы величиной тока обмена I_0 .

Смещение потенциала от равновесного значения приводит к тому, что на электроде начинает преобладать тот или иной процесс и через систему начинает протекать ток, равный

$$I = I_k + I_a$$

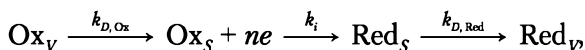
где I_k — ток, обусловленный восстановлением окисленной формы вещества; I_a — ток, связанный с окислением восстановленной формы. Условно принимается, что $I_k > 0$, $I_a < 0$. Если потенциал электрода больше равновесного потенциала, преобладает процесс окисления восстановленной формы, если меньше — процесс восстановления окисленной формы. Разность между реальным потенциалом электрода и значением равновесного потенциала $\eta = E - E_p$ называется поляризацией или перенапряжением. Электрод называется *идеально поляризуемым*, если для любого тока через электрод равен нулю ($I = 0$). Электрод называется *идеально неполяризуемым*, если для любого I $\eta = 0$.



В простейшем случае электрохимический процесс можно рассматривать как состоящий из трех последовательных стадий:

- 1) диффузия окисленной формы вещества из объема раствора к поверхности электрода (стадия массопереноса);
- 2) восстановление окисленной формы на поверхности электрода (стадия разряда — ионизации);
- 3) диффузия продуктов восстановления от поверхности электрода в объем раствора (стадия массопереноса).

Стадии можно представить схемой



где k_D — константа скорости диффузии в растворе соответствующей формы; k_i — константа скорости разряда — ионизации; индексы «V» и «S» отвечают нахождению вещества в объеме раствора и на поверхности электрода.

Электрохимический процесс называется *обратимым*, а окислительно-восстановительная система *быстрой*, если $k_i \gg k_D$. Такой процесс характеризуется большими токами обмена, его скорость лимитируется массопереносом вещества из объема раствора к поверхности электрода, а равновесие в системе устанавливается достаточно быстро. Поляризация электрода в этом случае вызвана обеднением приэлектродного слоя раствора электроактивным веществом и называется *концентрационной*.

Электрохимический процесс называется *необратимым*, а окислительно-восстановительная система — *медленной*, если $k_i \ll k_D$. В этом случае ток обмена ничтожно мал, определение точного значения равновесного потенциала затруднено, так как равновесие устанавливается крайне медленно, а сам процесс характеризуется значительным перенапряжением, которое в данном случае называется *кинетической* поляризацией. По указанным выше причинам медленные системы неудобны для применения в электрохимических методах анализа.

12.2. Потенциометрия (ионометрия)

Потенциометрия основана на зависимости равновесного потенциала индикаторного электрода от активности (концентрации) определяемого иона. Для проведения анализа электродный потенциал измеряют в условиях, близких к условиям термодинамического равновесия, т.е. в отсутствие заметного тока через ячейку.

Различают прямую потенциометрию, или ионометрию, и косвенную потенциометрию, или потенциометрическое титрование.

В качестве индикаторных электродов в потенциометрии применяют электроды, обратимые по катиону (электроды I рода), обратимые по аниону (электроды II рода), а также ионоселективные и модифицированные электроды.

Для большинства электродов, применяемых в потенциометрии, активность одной из форм определяемого компонента (a_{Ox} или a_{Red}) является величиной постоянной. Кроме того, внесение в исследуемый раствор специальных растворов (корректоров или регуляторов ионной силы — буферных растворов, корректирующих суммарную ионную силу), которые обеспечи-



вают постоянство ионной силы в процессе измерений, позволяет поддерживать неизменной величину коэффициента активности определяемого компонента независимо от его содержания. Поэтому в этом случае уравнение Нернста приобретает следующий вид:

а) при $a_{\text{Red}} = \text{const}$ (электроды, обратимые по катиону, — электроды I рода, например серебряный электрод, помещенный в раствор соли серебра, или калий-селективный электрод)

$$\begin{aligned} E &= K + S \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = K - S \cdot \lg a_{\text{Red}} + S \cdot \lg \gamma_{\text{Ox}} + S \cdot \lg C_{\text{Ox}} = \\ &= K' + S \cdot \lg C_{\text{Ox}} = K' - S \cdot pC_{\text{Ox}}; \end{aligned}$$

б) при $a_{\text{Ox}} = \text{const}$ (электроды, обратимые по аниону, — электроды II рода, например хлоридсеребряный или фторид-селективный электроды)

$$\begin{aligned} E &= K + S \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = K + S \cdot \lg a_{\text{Ox}} - S \cdot \lg \gamma_{\text{Red}} - S \cdot \lg C_{\text{Red}} = \\ &= K' - S \cdot \lg C_{\text{Red}} = K' + S \cdot pC_{\text{Red}}, \end{aligned}$$

где C_{Ox} и C_{Red} — концентрации окисленной и восстановленной форм определяемого компонента соответственно; $pC = -\lg C$.

Пример 12.1. Вычислим потенциал медного электрода, помещенного в раствор нитрата меди, относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода, если в 150 мл раствора содержится 24,2 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Стандартный потенциал пары $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,345$ В. Потенциал насыщенного хлоридсеребряного электрода равен 0,222 В. Медный электрод, опущенный в раствор соли меди, является электродом I рода, его потенциал зависит от природы потенциалоопределяющей пары и концентрации Cu^{2+} (окисленной формы). Считая, что величина коэффициента активности для иона меди равна единице, можно записать

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg [\text{Cu}^{2+}].$$

Предполагая, что степень диссоциации соли в растворе равна единице, концентрацию иона Cu^{2+} можно определить из соотношения

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{m}{MV} = \frac{24,2}{223,6 \cdot 0,15} = 0,668 \text{ (г/моль)},$$

где m — масса соли, г; M — молярная масса соли, г/моль; V — объем раствора, л:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345 + \frac{0,0591}{2} \cdot \lg 0,668 = 0,340 \text{ (В)}.$$

Потенциал медного электрода $E'_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ относительно хлоридсеребряного электрода сравнения можно вычислить по формуле

$$E'_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-} = 0,340 - 0,222 = 0,118 \text{ (В)}.$$

Ионоселективные электроды. По определению ИЮПАК, *ионоселективные электроды* — это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от логарифма активности определяемого иона в растворе.



Важнейшей составной частью этих электродов является *ионоселективная мембрана* — тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого раствора и способная обратимо взаимодействовать преимущественно с ионами только одного вида. Внутренний раствор выбирают так, чтобы он одновременно содержал ионы, по отношению к которым селективна мембрана, и ионы, обеспечивающие устойчивый потенциал электрода сравнения, помещенного в этот раствор.

Способность мембраны взаимодействовать в основном с одним видом ионов обусловлена наличием в ее составе определенных ионогенных групп. Если мембрана контактирует одновременно с двумя растворами, в одном из которых активность определяемого иона равна a_1 (анализируемый раствор), а во втором — a_2 (внутренний раствор), то на поверхностях раздела «мембрана — раствор» будет происходить обмен ионами, приводящий к появлению межфазной разности потенциалов. Таким образом, на внешней и внутренней поверхностях мембраны возникают так называемые равновесные *граничные потенциалы* E_1 и E_2 , величина которых в соответствии с уравнением Нернста зависит от активности иона в растворе:

$$E_1 = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg a_1; \quad E_2 = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg a_2,$$

где z — заряд иона.

Если теперь в оба раствора — анализируемый и внутренний — поместить электроды сравнения, то разность потенциалов E между этими электродами выразится следующим образом:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{ср}, 1} + E_{\text{диф}, 1} + E_1 - E_2 - E_{\text{диф}, 2} - E_{\text{ср}, 2} = \\ &= E_{\text{ср}, 1} + E_{\text{диф}, 1} - E_{\text{диф}, 2} - E_{\text{ср}, 2} - \frac{0,0591}{z} \lg a_2 + \frac{0,0591}{z} \lg a_1, \end{aligned}$$

где $E_{\text{ср}, 1}$, $E_{\text{ср}, 2}$ — потенциалы первого и второго электродов сравнения соответственно; $E_{\text{диф}, 1}$ — диффузионный потенциал, возникающий в месте контакта первого электрода сравнения и анализируемого раствора; $E_{\text{диф}, 2}$ — диффузионный потенциал, возникающий в месте контакта второго электрода сравнения и внутреннего электрода.

Активность ионов во внутреннем растворе обычно поддерживается постоянной, поэтому

$$E = \text{const} + \frac{0,0591}{z} \lg a_1,$$

где

$$\text{const} = E_{\text{ср}, 1} + E_{\text{диф}, 1} - E_{\text{диф}, 2} - E_{\text{ср}, 2} - \frac{0,0591}{z} \lg a_2.$$

В общем виде с учетом неидеальности процессов на границе «мембрана — раствор» можно записать

$$E = K + S \cdot \lg a_1.$$

К сожалению, на потенциал мембраны в той или иной мере могут влиять также посторонние ионы, присутствующие в анализируемом растворе. Это



влияние учитывается в *модифицированном уравнении Нернста (уравнении Никольского)*

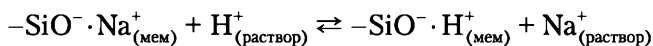
$$E = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg \left(a + \sum_{i=1}^n k_i \cdot a_i^{z/z_i} \right),$$

где a , z — активность и заряд определяемого иона; a_i , z_i — активность и заряд постороннего иона соответственно; k_i — коэффициент селективности, отражающий относительное влияние определяемого и постороннего ионов на потенциал мембраны и характеризующий способность мембраны различать различные ионы. Если $k_i < 1$, то мембрана селективна относительно определяемого иона, причем чем меньше коэффициент селективности, тем выше селективность мембраны. Наоборот, если $k_i > 1$, то мембрана селективна относительно постороннего иона.

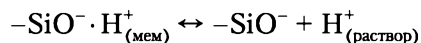
Согласно рекомендациям ИЮПАК различают:

- *первичные ионоселективные электроды* (к ним относятся стеклянные электроды и электроды с кристаллическими мембранами);
- *электроды с подвижными носителями* (обычно это электроды с жидкими или полимерными мембранами, содержащими иммобилизованные ионофоры);
- *сенсibiliзированные (активированные) электроды* (к ним относятся газочувствительные и ферментные электроды).

Стеклянные электроды содержат стеклянную мембрану, изготовленную из специального стекла, состав которого подбирают таким образом, чтобы мембрана проявляла повышенную селективность по отношению к определяемому иону. В зависимости от целевого назначения электродов может иметь разную форму и размер: от крошечных стерженьков, предназначенных для введения в полость зуба или даже отдельную клетку, до цилиндрических электродов диаметром 10—15 мм для лабораторных аналитических работ. Первым и наиболее распространенным в настоящее время ионоселективным стеклянным электродом был электрод для измерения pH. Его мембрану обычно изготавливают из стекла, содержащего 22% оксида натрия, 6% оксида кальция и 72% оксида кремния. Чувствительностью к ионам водорода обладает только мембрана, длительное время выдержанная в 0,1 моль/л растворе HCl или соответствующем буферном растворе. В этом случае на ее поверхности образуется тонкий (~1 мкм) слой гидратированного геля, в котором в результате ионообменных процессов катионы натрия заменены ионами водорода:



Внутри электрода располагается хлоридсеребряный электрод сравнения, погруженный во внутренний раствор, представляющий собой в данном случае насыщенный раствор хлорида серебра в 0,1 моль/л растворе соляной кислоты. При погружении стеклянного электрода в анализируемый раствор за счет процессов ионного обмена устанавливается равновесие между количеством ионов водорода, связанных на внешней поверхности мембраны, и активностью ионов водорода в растворе:



Этот процесс сопровождается изменением граничного потенциала мембраны.



Потенциал рН-чувствительного стеклянного электрода в широком диапазоне значений рН описывается уравнением

$$E = \text{const} + 0,0591 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = \text{const} - 0,0591 \cdot \text{pH}.$$

Константа включает в себя величину потенциала внутреннего электрода сравнения и *потенциал асимметрии*, который проявляется при погружении электрода в раствор, идентичный по составу внутреннему.

Причины его появления заключаются в различии структуры и состава внешней и внутренней поверхностей мембраны, вызванном тем, что в процессе измерений внешняя поверхность мембраны подвергается воздействию разнообразных по составу растворов и поэтому может дополнительно гидратироваться, дегидратироваться, подтравливаться либо загрязняться компонентами раствора. В процессе эксплуатации потенциал асимметрии непрерывно изменяется и может достигать величины, соответствующей одной единице рН. Поэтому правильные результаты измерений могут быть получены только при регулярной калибровке стеклянного электрода по стандартным буферным растворам (табл. 12.2).

Таблица 12.2

**Буферные растворы, рекомендуемые для калибровки
рН-селективного стеклянного электрода**

Состав буферного раствора	рН (25°С)
Гидротартрат калия (насыщ.)	3,557
$\text{KH}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (0,05 моль/л)	3,776
Гидрофталат калия (0,05 моль/л)	4,004
KH_2PO_4 (0,025 моль/л) + Na_2HPO_4 (0,025 моль/л)	6,863
KH_2PO_4 (0,008695 моль/л) + Na_2HPO_4 (0,0343 моль/л)	7,415
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01 моль/л)	9,183
NaHCO_3 (0,025 моль/л) + Na_2CO_3 (0,025 моль/л)	10,014

При измерении рН со сравнительно невысокой точностью для калибровки можно использовать один раствор, но для более точных измерений необходимо калибровать электрод по двум или даже трем растворам, причем калибровочные растворы выбираются таким образом, чтобы измеряемая величина рН была максимально близкой к рН калибровочных растворов.

Рабочий диапазон для рН-чувствительных стеклянных электродов зависит от состава мембраны и для хороших электродов составляет 0—12 ед. рН. Измерения рН вблизи нижней границы диапазона (рН ~ 0) обычно дают несколько завышенные результаты (кислотная ошибка). Предполагается, что это связано с разрушением мембраны в сильноокислой среде.

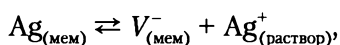
В сильнощелочных растворах (рН > 12) начинает заметно сказываться мешающее влияние ионов щелочных металлов (щелочная ошибка). Эта ошибка тем больше, чем больше значение рН и, следовательно, меньше концентрация ионов водорода. Присутствие в растворе металлов с большим, чем у натрия, ионным радиусом вызывает меньшую ошибку по сравнению с катионом натрия. Для хороших электродов коэффициент селективности $k_{\text{H,Na}} \sim 10^{-12}$, поэтому при рН = 11÷12 и концентрации иона натрия в растворе на уровне 1 моль/л погрешность измерений составляет около 0,2 ед. рН.



Подбирая соответствующим образом состав стекла мембраны, можно обеспечить высокую селективность и к другим, кроме H^+ , ионам, например к катионам натрия и калия.

Электроды с кристаллическими мембранами. Кристаллические мембраны изготавливают из индивидуальных кристаллических соединений (LaF_3 , Ag_2S) или гомогенной поликристаллической смеси разных веществ ($Ag_2S + AgCl$, $Ag_2S + PbS$), причем мембрана должна обладать заметной ионной проводимостью при комнатной температуре. Ионная проводимость и высокая селективность кристаллических мембран обусловлены высокой концентрацией, размерами и зарядом вакансий, присутствующих в кристаллической решетке, а низкая растворимость материала мембраны обеспечивает очень низкие пределы обнаружения определяемого иона. Кристаллические мембраны могут изготавливаться из соответствующего монокристалла, прессованного поликристалла или представлять собой инертную матрицу (обычно полимерную), в состав которой в качестве наполнителя включена порошкообразная соль.

Превосходным веществом для изготовления кристаллических мембран является сульфид серебра, обладающий малой растворимостью ($PP \sim 10^{-51}$), высокой устойчивостью к окислителям и восстановителям, сравнительно низким удельным сопротивлением. Обычно мембрану формируют из прессованного поликристаллического сульфида серебра. В сульфиде серебра подвижными являются ионы серебра, поэтому при контакте мембраны с раствором на границе «мембрана — раствор» устанавливается равновесие, которое характеризуется соответствующим значением граничного потенциала:



где V^- — отрицательно заряженная вакансия в кристаллической решетке материала мембраны.

Передаточная функция электрода линейна в растворах нитрата серебра в диапазоне концентраций 10^{-7} —1 моль/л и описывается уравнением

$$E = \text{const} + 0,0591 \cdot \lg a_{Ag^+}.$$

Этот электрод пригоден и для определения сульфид-ионов, так как их активность связана с активностью ионов серебра через произведение растворимости

$$PP_{Ag_2S} = a_{Ag^+}^2 \cdot a_{S^{2-}}.$$

Отсюда

$$a_{Ag^+} = \sqrt{\frac{PP_{Ag_2S}}{a_{S^{2-}}}}.$$

Поэтому потенциал электрода в среде, содержащей сульфид-ионы, определяется уравнением

$$\begin{aligned} E &= \text{const} + 0,0591 \cdot \lg \sqrt{\frac{PP_{Ag_2S}}{a_{S^{2-}}}} = \text{const} + \frac{0,0591}{2} \lg PP_{Ag_2S} - \frac{0,0591}{2} \lg a_{S^{2-}} = \\ &= \text{const}' - \frac{0,0591}{2} \lg a_{S^{2-}}. \end{aligned}$$



Это уравнение хорошо выполняется в диапазоне концентраций сульфид-иона 10^{-6} – 10^{-2} моль/л.

Существует целый ряд прессованных порошковых мембран из смесей сульфида серебра с другими малорастворимыми неорганическими солями. Сульфид серебра благодаря своей ионной проводимости придает этим мембранам необходимую электропроводность, в то время как второй компонент обеспечивает селективность мембраны по отношению к заданным ионам. Состав соответствующих мембран приведен в табл. 12.3.

Таблица 12.3

Поликристаллические мембраны на основе смеси порошков сульфида серебра с другими неорганическими солями

Определяемый ион	Состав мембраны
Cl^- (Br^- или I^-)	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgCl}$ (AgBr или AgI)
CN^-	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$
Cd^{2+}	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$
Pb^{2+}	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$
Cu^{2+}	$\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$

Во всех этих случаях первичным является отклик мембраны на ион серебра, чувствительность же по отношению к другим ионам определяется произведением растворимости соответствующей соли, величина которого должна превышать произведение растворимости для сульфида серебра.

Например, для кадмий-селективного электрода

$$\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}}; \quad \text{PP}_{\text{CdS}} = a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}}; \quad a_{\text{Ag}^+} = \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\text{PP}_{\text{CdS}}} \cdot a_{\text{Cd}^{2+}}}.$$

Таким образом:

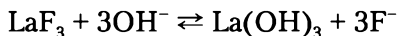
$$\begin{aligned} E &= \text{const} + 0,0591 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} = \text{const} + 0,0591 \cdot \lg \sqrt{\frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\text{PP}_{\text{CdS}}} \cdot a_{\text{Cd}^{2+}}} = \\ &= \text{const} + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{\text{PP}_{\text{Ag}_2\text{S}}}{\text{PP}_{\text{CdS}}} + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}} = \text{const}' + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}}. \end{aligned}$$

Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является фторид-селективный электрод. Мембрана его выполнена из пластинки монокристалла фторида лантана, легированного для увеличения концентраций вакансий фторидом двухзарядного катиона. Обычно для этих целей используются фториды бария или европия.

При контакте мембраны с анализируемым раствором ионы фтора перераспределяются относительно межфазной границы «мембрана — раствор» в соответствии с активностью (концентрацией) фторид-ионов в растворе. При этом переход ионов фтора в жидкую фазу сопровождается появлением положительно заряженных вакансий в кристаллической решетке фторида лантана. Таким образом, возникает межфазная разность потенциалов, величина которой зависит от активности ионов фтора в растворе.



Градуировочная функция этого электрода имеет линейную зависимость относительно логарифма активности ионов фтора в диапазоне содержания F^- 10^{-6} —1 моль/л. Определению фторид-ионов не мешает присутствие в анализируемом растворе даже 1000-кратного избытка посторонних ионов за исключением OH^- , Al^{3+} и Fe^{3+} . Катионы алюминия и железа связывают анионы фтора в прочный комплекс, а в сильнощелочной среде фторид лантана, вероятно, превращается в гидроксид по реакции



В сильноокислой среде работа электрода нарушается из-за образования слабодиссоциирующих молекул HF.

Фторид-селективный электрод уже много лет выпускается промышленностью и успешно используется для определения фтора в самых разных объектах: почвах, минералах, природных водах, пищевых продуктах, биологических жидкостях. На основе этого электрода создана автоматическая система контроля процесса фторирования питьевой воды.

В настоящее время, используя относительно высокую электропроводность кристаллических мембран, ионоселективные электроды делают и без внутреннего раствора, напрямую соединяя металлический проводник с мембраной. Такие электроды получили название *твердотельных*, или электродов с твердым контактом. Они удобнее и проще в использовании, чем классические ионоселективные электроды с внутренним раствором.

Электроды с подвижными носителями по конструкции похожи на стеклянные, но имеют жидкую мембрану — раствор реагента (ионофора) в органическом растворителе, удерживаемый на пористом полимере и селективно реагирующий с определяемым ионом.

Жидкие мембраны должны отвечать следующим основным требованиям: они не должны смешиваться с водой, должны иметь низкую летучесть, обратимо реагировать с определяемым ионом и обладать хотя бы небольшой электропроводностью, которая, вероятно, в большинстве случаев обусловлена транспортом ионов через мембрану молекулами реагентов.

Селективность мембраны зависит как от свойств ионофора, так и от свойств органического растворителя. Так, если для растворения дидодецилфосфата кальция используют диоктилфенилфосфонат, то электрод пригоден для определения ионов кальция в присутствии 100-кратного избытка магния. Но если растворителем является деканол-1, электрод начинает одинаково реагировать на ионы кальция и магния. Такой электрод можно использовать для определения жесткости воды.

В современных электродах с подвижными носителями используется принцип иммобилизации компонентов жидкой мембраны в объеме пленки из поливинилхлорида (ПВХ). Это оказалось возможным потому, что компоненты жидких мембран, как правило, являются прекрасными пластификаторами для ПВХ. Они понижают температуру стеклования полимера, что обеспечивает получение гомогенных, гибких и прочных пленок. Обычно ПВХ мембраны для ионселективных электродов в среднем содержат около 30% по массе ПВХ и 70% пластификатора. Количество требуемого ионофора составляет только около 1% и включается в количество пластификатора.



Одним из лучших электродов этого типа является К-селективный электрод, который приобрел огромное значение и применяется практически повсеместно для определения содержания калия в биологических жидкостях. В качестве ионофора для такого электрода используется макроциклический антибиотик валиномицин. В валиномицине шесть карбонильных атомов кислорода направлены к центру полости молекулы.

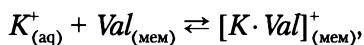
Ион калия по размерам полностью соответствует внутренней полости молекулы валиномицина и, по-видимому, удерживается молекулой за счет ион-дипольного взаимодействия с шестью карбонильными атомами кислорода. Этим объясняется селективность данного ионофора по отношению к калию, а благодаря реакции комплексообразования осуществляется быстрый и обратимый обмен ионами калия между мембраной и анализируемым раствором.

При изготовлении калий-селективной мембраны в качестве пластификатора обычно используется ди(2-этилгексил)себацат. Электрохимическая ячейка для определения калия описывается следующей схемой:



Особенность этой ячейки заключается в том, что между насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения и исследуемым раствором помещен солевой мостик с нитратом аммония, который предназначен для того, чтоб предотвратить загрязнение исследуемого раствора ионами калия из насыщенного раствора хлорида калия.

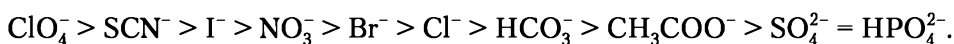
Механизм формирования граничного потенциала описывается уравнением



где Val — молекула валиномицина, а $[K \cdot \text{Val}]^+$ — катионный комплекс калия и валиномицина, иммобилизованных в мембране. Для этого электрода уравнение Нернста можно записать в виде

$$E = \text{const} + 0,0591 \cdot \lg a_{K^+}.$$

В настоящее время известны также сенсоры с полимерными мембранами для определения некоторых наиболее распространенных анионов. В этих мембранах в качестве ионофора используют анионообменник, а селективность соответствует так называемому ионообменному ряду Гофмейстера:



Например, определению нитрат-ионов не будут мешать все остальные ионы, располагающиеся в ряду Гофмейстера правее NO_3^- . Этот факт позволяет разработать достаточно селективный нитрат-чувствительный электрод, что является весьма актуальной задачей, обусловленной необходимостью контроля содержания нитратов в продуктах питания, природных водах, почве и гидропонных питательных растворах.

В нитрат-чувствительных электродах успешно используются два типа ионофоров. Один из них представляет собой четвертичные аммониевые соли, такие как нитрат три(н-додецил)метиламмония $((\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{CH}_3\text{N}^+ \cdot \text{NO}_3^-)$ или нитрат тетра(н-додецил)аммония $((\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{N}^+ \cdot \text{NO}_3^-)$. Пластификато-

ром в этом случае является дибутилфталат, а типичная мембрана состоит из 66% пластификатора, 33% ПВХ и 1% ионофора.

Второй тип — нитраты комплексных катионов переходных металлов, таких как нитрат трис(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) никеля(II).

Объемный катион прочно удерживается в мембране, в то время как нитрат-ион достаточно подвижен и легко переходит в водную фазу обеспечивая равновесие на границе «мембрана — раствор» и формирование граничного потенциала.

Характеристики некоторых из вышеперассмотренных ионоселективных электродов приведены в табл. 12.4.

Таблица 12.4

Характеристики некоторых ионоселективных электродов

Определяемый ион	Мембрана	Рабочий диапазон, моль/л	Примечания
<i>Стеклянные электроды</i>			
H ⁺	Стекло состава Cs ₂ O—Li ₂ O—CaO—BaO—La ₂ O ₃ —SiO ₂	pH: 0,5—14	$k_{H, Na} = 10^{-13}$
Na ⁺	Стекло состава Li ₂ O—B ₂ O ₃ —SiO ₂	10 ⁻⁵ —1	$k_{Na, K} = 10^{-3}$
<i>Электроды с кристаллическими мембранами</i>			
F ⁻	LaF ₃	10 ⁻⁶ —1	pH 4—8, $k_{F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{2-}} \sim 10^{-3}$
Ag ⁺	Ag ₂ S	10 ⁻⁷ — 1	pH 2—9, $k_{Ag^+, Cu^{2+}} \sim 10^{-6}$, $k_{Ag^+, Pb^{2+}} \sim 10^{-11}$
Cu ²⁺	Ag ₂ S/CuS	10 ⁻⁸ — 1	pH 0—14, мешают Ag ²⁺ и Hg ²⁺
Br ⁻	Ag ₂ S/AgBr	5 · 10 ⁻⁶ —1	pH 2—12, $k_{Br^-, Cl^-} \sim 5 \cdot 10^{-3}$, $k_{Br^-, I^-} \sim 5 \cdot 10^3$, $k_{Br^-, CN^-} \sim 10^2$, $k_{Br^-, OH^-} \sim 10^5$
<i>Электроды с подвижными носителями</i>			
Ca ²⁺	Дидодецилфосфат кальция	10 ⁻⁵ —1	pH 5,5—11, $k_{Ca^{2+}, Mg^{2+}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$, $k_{Ca^{2+}, Sr^{2+}} = 1,7 \cdot 10^{-2}$
K ⁺	Валиномицин	10 ⁻⁵ —1	pH 2—11, $k_{K, Na} = 2,6 \cdot 10^{-4}$, $k_{K, Li} = 2,3 \cdot 10^{-4}$
NO ₃ ⁻	1,10-фенантролинат никеля	10 ⁻⁵ — 1	pH 2—12, $k_{NO_3^-, NO_2^-} = 6 \cdot 10^{-2}$, $k_{NO_3^-, Cl^-} = 6 \cdot 10^{-3}$, $k_{NO_3^-, F^-} = 9 \cdot 10^{-4}$

Газочувствительные электроды представляют собой электрохимическую ячейку, содержащую промежуточный раствор электролита, который отделен от окружающей среды газопроницаемой мембраной, и два электрода — индикаторный (обычно — ионоселективный) и электрод сравнения, помещенные в промежуточный раствор. Определяемый газ, попадая через газопроницаемую мембрану в электрохимическую ячейку, взаимодействует с промежуточным раствором, в результате чего происходит изменение какого-либо параметра этого раствора, например pH. Это изменение фикс-



сируется ионоселективным электродом, причем величина его потенциала пропорциональна парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе или концентрации в анализируемом растворе. В табл. 12.5 приведены примеры реализации газочувствительных электродов.

Таблица 12.5

Типы газочувствительных электродов

Определяемый газ	Индикаторный электрод	Состав внутреннего раствора	Химическая реакция	Предел обнаружения, мг/м ³
CO ₂	Стеклянный рН-чувствительный	10 ⁻² М NaHCO ₃ + 10 ⁻² М NaCl	CO ₂ + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺	440
SO ₂	Стеклянный рН-чувствительный	10 ⁻³ М NaHSO ₃	SO ₂ + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺	320
NH ₃	Стеклянный рН-чувствительный	10 ⁻² М NH ₄ Cl + 10 ⁻¹ М KNO ₃	NH ₃ + H ₂ O ⇌ NH ₄ ⁺ + OH ⁻	17
HF	F-селективный	1М H ⁺	HF ⇌ H ⁺ + F ⁻	0,2
H ₂ S	S-селективный	Цитратный буферный раствор, рН = 5	H ₂ S ⇌ HS ⁻ + H ⁺ HS ⁻ ⇌ S ₂ ⁻ + H ⁺	3,4

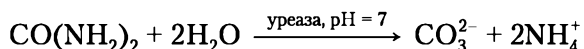
При низком парциальном давлении газа отклик газочувствительных электродов может быть достаточно медленным. Время отклика иногда составляет несколько минут, так как механизм формирования сигнала электрода включает стадии диффузии газа через газопроницаемую мембрану и установления равновесия с внутренним раствором электролита. Однако при высоких парциальных давлениях газа эта проблема снимается (равновесие в системе устанавливается за время менее 1 мин).

Ферментные электроды — это ионоселективные электроды, покрытые слоем фермента, вызывающего реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием частиц (ионов, молекул), обуславливающих отклик электрода. Каждый фермент катализирует только один тип реакции, поэтому ферментные электроды обладают высокой селективностью.

В качестве примера рассмотрим электрод для определения мочевины CO(NH₂)₂. Он представляет из себя аммоний-селективный стеклянный электрод, на внешнюю поверхность которого нанесен слой полиакриламидного геля, содержащий фермент уреазу. Электрохимическая ячейка, используемая для измерения концентрации мочевины в анализируемом образце, может быть описана следующим образом:

Ag, AgCl|нас. KCl||исслед. раствор|гель с уреазой|стекл. мембрана|0,1М HCl|AgCl, Ag

При погружении такого электрода в исследуемый раствор содержащаяся в нем мочевина диффундирует внутрь геля, где протекает реакция



Образовавшиеся ионы аммония регистрируются ионоселективным электродом. Зависимость между потенциалом электрода и концентрацией мочевины описывается уравнением

$$E = \text{const} + 0,0591 \cdot \lg[\text{CO}(\text{NH}_2)_2].$$

В целом для ферментных электродов характерно медленное достижение равновесия, так как механизм формирования сигнала включает стадию диффузии молекул аналита внутрь ферментного слоя.

Некоторые другие примеры реализации ферментных электродов приведены в табл. 12.6.

Таблица 12.6

Типы ферментных электродов

Определяемое вещество	Фермент	Электрохимически активная частица	Индикаторный электрод
Пенициллин	Пенициллиназа	H^+	Стеклянный рН-чувствительный
Муравьиная кислота	Алкогольоксидаза	CO_2	CO_2 -газовый
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H^+	Стеклянный рН-чувствительный
Фосфат-ион	Щелочная фосфатаза	O_2	Платиновый

Модифицированные электроды. Модифицированными называются электроды, на поверхность которых тем или иным способом наносятся вещества, способные селективно взаимодействовать с молекулами определяемого компонента, вызывая соответствующий отклик на электроде. Наиболее просто модификации подвергаются электроды, изготавливаемые по толстопленочной технологии. В этом случае модифицирующий компонент (например, фермент или комплексон) обычно вводится в состав электропроводящей пасты на стадии ее изготовления. Затем эта паста наносится либо на поверхность проводящей основы (например, металлической проволоки), либо, через соответствующий трафарет, задающий форму и геометрические размеры будущего толстопленочного электрода, на диэлектрическую подложку. После термообработки электрод приобретает необходимые механические свойства.

Например, добавлением в пасту пульпы банана, которая содержит в своем составе полифенолазы, были получены электроды для определения дофамина и других катехоламинов.

Введение в состав пасты комплексона 2,9-диметил-1,10-фенантролина позволило получить Cu^+ -селективный электрод с пределом обнаружения ионов одновалентной меди на уровне $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л, причем присутствие в анализируемом растворе ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} вообще не создавало помех, а помехи от иона серебра были очень незначительными.

Модификация электрода может быть проведена нанесением на его поверхность соответствующей полимерной пленки. Для получения таких пленок обычно используют три типа полимеров: проводящие, ионообменные и редокс-полимеры. Часто для придания полимерному покрытию определенных электрохимических характеристик в полимер дополнительно вводят те или иные функциональные группы. Модифицированные таким образом электроды в основном используются для вольтамперометрического метода анализа, хотя некоторые из них применяются также в потенциометрии и кондуктометрии.



Измерение потенциала. Как правило, электрохимические ячейки с ионоселективными электродами имеют очень высокое сопротивление — порядка 10^8 Ом. Для точного измерения потенциала вольтметр должен иметь входное сопротивление на несколько порядков выше, чем сопротивление ячейки, для того чтобы минимизировать величину тока в измерительной цепи и тем самым уменьшить погрешность измерения. В настоящее время для этих целей используются электронные цифровые вольтметры с входным сопротивлением порядка 10^{11} – 10^{12} Ом. Эти приборы (рис. 12.1) называются иономерами или рН-метрами и имеют шкалу, калиброванную в милливольтх или единицах рН.



Рис. 12.1. Внешний вид иономера

Для более точных измерений потенциала используются различные компенсационные методы, суть которых заключается в том, что измеряемая разность потенциалов компенсируется с использованием внешнего источника напряжения так, чтобы в измерительной цепи отсутствовал ток. Чаще всего для этого используют потенциометр Поггендорфа. В этом случае в процессе измерений электрохимическая ячейка находится в условиях термодинамического равновесия.

Разновидность прямой потенциометрии, в которой в качестве индикаторных используются ионоселективные электроды, называется *ионометрией*. Это удобный и простой метод, для которого продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку на процедуру измерений тратится не более 1–2 мин. От других физико-химических методов ионометрия отличается прежде всего простотой методик и портативностью и дешевизной измерительной аппаратуры, которая способна работать не только в лаборатории, но и в полевых условиях.

Для ионометрической ячейки измеряемая разность потенциалов E_x на ее электродах запишется как

$$E_x = E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}} + E_{\text{диф}},$$

где $E_{\text{ср}}$ — потенциал электрода сравнения; $E_{\text{инд}}$ — потенциал индикаторного электрода; $E_{\text{диф}}$ — диффузионный потенциал.

Согласно уравнению Нернста для ионоселективного электрода

$$E_{\text{инд}} = K + S \cdot \lg a = K + S \cdot \lg(\gamma C) = K + S \cdot \lg \gamma + S \cdot \lg C,$$

где γ — коэффициент активности. Если коэффициент активности в процессе измерений остается постоянным, то

$$E_x = E_{\text{ср}} - K - S \cdot \lg \gamma - S \cdot \lg C + E_{\text{диф}} = K' - S \cdot \lg C;$$

$$\text{p}C = -\lg C = \frac{E_x - K'}{S},$$

где $K' = E_{\text{ср}} + E_{\text{диф}} - S \cdot \lg \gamma = \text{const}$.

Таким образом, для проведения измерений необходимо либо оценить, либо исключить константу K' . На практике для этого используют один из

трех методов: метод калибровки электрода, метод калибровочного (градуировочного) графика или метод добавок.

Самый быстрый и простой из них — метод *калибровки электрода*. Чтобы вычислить K' , достаточно измерить потенциал электрода в растворе с известной концентрацией определяемого иона (стандартном растворе). При этом величина S считается равной теоретической ($S = 0,0591/z$ для 25°C). Использование двух стандартных растворов позволяет определить одновременно K' и S . Недостатком этого метода является предположение о неизменности констант для всего рабочего диапазона электрода, что не всегда выполняется, тем более если не предпринимать специальных мер для обеспечения постоянства ионной силы растворов. Поэтому при использовании этого метода концентрацию стандартного раствора стараются подобрать как можно ближе к концентрации анализируемого раствора.

Более точным методом является метод *калибровочного графика*, который для обеспечения постоянства коэффициента активности предусматривает добавление одинакового избытка индифферентного электролита (корректора ионной силы) во все стандартные и анализируемые растворы. Метод работает даже в том случае, если уравнение Нернста по каким-то причинам перестает выполняться. В этом случае калибровочный график является нелинейным, однако это не мешает проведению анализа.

И наконец, оптимальным в случае анализа растворов сложного состава является метод *добавки*, основанный на измерении потенциала электрода в анализируемом растворе (E_1) и после добавления к нему известного объема стандартного раствора (E_2). Так как

$$E_1 = K' - S \cdot \lg C; \quad E_2 = K' - S \cdot \lg \frac{C \cdot V + C_s \cdot V_s}{V + V_s},$$

то

$$\Delta E = E_1 - E_2 = S \cdot \left(\lg \frac{C \cdot V + C_s \cdot V_s}{V + V_s} - \lg C \right) = S \cdot \lg \left(\frac{V}{V + V_s} + \frac{C_s}{C} \cdot \frac{V_s}{V + V_s} \right)$$

и

$$C = \frac{C_s}{10^{\frac{\Delta E}{S}} \cdot \left(1 + \frac{V}{V_s} \right) - \frac{V}{V_s}},$$

где C_s — концентрация стандартного раствора; V и V_s — объем анализируемого раствора и добавки соответственно. Метод предполагает, что величина S известна заранее либо принимается равной теоретической.

Модификацией рассмотренного метода является метод *многократной добавки*. Его суть заключается в том, что в анализируемый раствор несколько раз добавляют стандартный раствор и каждый раз измеряют величину электродного потенциала. После добавления стандартного раствора к анализируемому разность потенциалов на электродах электрохимической ячейки будет равна

$$E_x = K' - S \cdot \lg \frac{C \cdot V + C_s \cdot V_s}{V + V_s}.$$



Отсюда

$$-\frac{E_x}{S} = -\frac{K'}{S} + \lg \frac{CV + C_s V_s}{V + V_s} = \lg \left(10^{-\frac{K'}{S}} \frac{CV + C_s V_s}{V + V_s} \right) = \lg \frac{K''(CV + C_s V_s)}{V + V_s};$$

$$10^{-\frac{E_x}{S}} (V + V_s) = K''(CV + C_s V_s).$$

Таким образом, зависимость $10^{-\frac{E_x}{S}} (V + V_s)$ от общего объема добавки V_s представляет собой прямую (*график Грана*), причем точка пересечения этой прямой с осью абсцисс отвечает такому объему стандартного раствора, содержание определяемого компонента в котором равно содержанию его в анализируемом растворе. Поэтому справедливо соотношение

$$C = C_s \cdot \frac{V_x}{V},$$

где V_x — объем стандартного раствора, соответствующий на графике точке пересечения его с осью абсцисс.

12.3. Применение методов ионометрии в анализе

Работа № 44. Ионоселективное определение примесей различных ионов в природной и питьевой воде

А) Определение хлорид-ионов

Ионометрический анализ природной и питьевой воды на содержание ионов основан на измерении величины равновесного потенциала ионоселективного мембранного электрода, погруженного в раствор анализируемого иона. Потенциал измеряют относительно электрода сравнения, снабженного солевым мостиком, заполненным 1М раствором нитрата калия, с помощью иономера (см. рис. 12.1).

При потенциометрических измерениях, проводимых для определения концентраций отдельных веществ методом прямой потенциометрии или методом потенциометрического титрования, монтируют ячейку, состоящую из индикаторного электрода и электрода сравнения. Как правило, она представляет собой обычный химический стакан. Раствор в ячейке перемешивают при помощи механической или магнитной мешалки.

Концентрацию анализируемого иона находят по калибровочному графику. График строят в координатах « $E - (-\lg C)$ ».

Оборудование и реагенты

Иономер.

Ионоселективный электрод на ион Cl^- .

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Пипетки мерные на 10 мл.

Стаканы стеклянные на 100, 250 мл.

Бумага фильтровальная.

Хлорид калия.

Нитрат калия, 1М раствор.

Описание определения

По точной навеске готовят серию стандартных растворов хлорида калия (10^{-1} – 10^{-5} М) с постоянной ионной силой, создаваемой 1М раствором нитрата калия. Снимают зависимость потенциала ионоселективного электрода от концентрации хлорида калия и строят калибровочный график. Измерения проводят в порядке возрастания концентрации растворов. После каждого измерения электроды промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. По результатам измерений строят калибровочный график.

Измеряют значения равновесных потенциалов анализируемых растворов. Определяют концентрацию C_x (моль/л) хлорид-ионов в питьевой и природной воде, пользуясь построенным калибровочным графиком.

Концентрацию хлорид-ионов (г/л) вычисляют в граммах по формуле

$$m(\text{Cl}^-) = M(\text{Cl}^-)C_x = 35,5C_x.$$

Результаты измерений заносят в форму табл. 12.8.

Таблица 12.8

Результаты ионометрического определения ионов хлора в воде

Параметры	Стандартные растворы				Анализируемые растворы		
	1	2	3	4	1	2	3
Концентрация хлорид-иона, моль/л							
Потенциал, E, В							

Б) Определение фторид-ионов

При анализе природных и производственных объектов следует помнить, что ион F^- в кислых растворах или в присутствии ионов Fe^{3+} и Al^{3+} находится в виде слабодиссоциирующей кислоты HF и фторидных комплексов указанных металлов. Поэтому в растворе доводят pH до значения 5–7, а также добавляют цитрат натрия, который образует с ионами железа и алюминия более прочные комплексы.

Оборудование и реагенты

Иономер.

Индикаторный электрод — ионоселективный электрод на ион F^- . Перед работой выдерживают электрод в 0,001М NaF в течение суток. Перед измерением промывают и оставляют на 10–20 мин в дистиллированной воде, затем высушивают фильтровальной бумагой.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Стаканы полиэтиленовые емкостью от 50 мл.

Колбы мерные, на 100 мл 6 шт., на 1000 мл 1 шт.

Цилиндры емкостью 50, 100, 1000 мл.

Пипетки мерные на 10 и 25 мл.

Стандартный раствор — 0,1М раствор фторида натрия (навеску 4,200 г растворяют в мерной колбе емкостью 1000 мл).

Фоновый раствор — 1М раствор сульфат натрия (навеску 142 г Na_2SO_4 или 322 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной колбе емкостью 1000 мл).



Азотная кислота, 0,01М раствор.
Аммиак, 0,01М водный раствор.

Описание определения

При подготовке растворов к измерениям в стандартные и анализируемые растворы вводят одинаковый избыток фонового электролита. В этом случае можно полагать, что во всех растворах ионная сила постоянна.

Из основного стандартного раствора с концентрацией фторид-иона 10^{-1} М готовят последовательным разбавлением его раствором 1М Na_2SO_4 шесть растворов с концентрациями NaF (М): 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} . Для этого отбирают пипеткой 10 мл 10^{-1} М раствора NaF в мерную колбу на 100 мл и доводят фоновым раствором (1М Na_2SO_4) объем до метки. Из полученного раствора 10^{-2} М NaF последовательным разбавлением фоновым раствором по аналогичной методике готовят остальные растворы. Начиная с раствора с наименьшей концентрацией последовательно во всех стандартных растворах измеряют потенциал фторселективного электрода и результаты измерений записывают в форму таблицы, аналогичной табл. 9.8. По результатам измерений строят калибровочный график.

При определении концентрации фторид-иона в анализируемом растворе необходимо приготовить раствор с той же ионной силой. Для этого 5 мл исследуемого раствора разводят 1М Na_2SO_4 в колбе на 50 мл. Индикаторной бумагой проверяют pH и доводят его 0,01М HNO_3 или NH_4OH до значения 5,0–5,5.

Измеряют потенциал фторселективного электрода в этом растворе. По калибровочному графику определяют значение $\text{pX} = -\lg[\text{F}^-]$. Результаты записывают в форму таблицы.

Следует определить содержание фторид-иона в контрольных задачах, проверить ответ у преподавателя и вычислить относительную погрешность измерений.

В) Определение нитрат-ионов

Ионометрический анализ природной и питьевой воды на содержание нитрат-ионов основан на измерении величины равновесного потенциала ионоселективного мембранного электрода, погруженного в раствор анализируемого иона. В состав мембраны входит жидкий ионообменник с четвертичными аммониевыми солями. Потенциал измеряют на иономере относительно хлоридсеребряного электрода, заполненного насыщенным раствором хлорида калия.

Оборудование и реагенты

Иономер.

Ионоселективный электрод на ион NO_3^- -ион.

Хлоридсеребряный электрод сравнения.

Пипетки на 10 мл.

Стаканы стеклянные на 100 и 250 мл.

Хлорид калия.

Нитрат калия, 10^{-1} М раствор.

Сульфат калия, 1М раствор.



Описание определения

1. Определение нитрат-ионов по методу калибровочного графика.

По точной навеске готовят стандартный раствор нитрата калия 10^{-1} М. Последовательным разбавлением исходного стандартного раствора готовят растворы 10^{-2} — 10^{-5} М с постоянной ионной силой, создаваемой 1 М раствором сульфата калия (фон А). Снимают зависимость потенциала ионоселективного электрода от концентрации нитрата калия. Результаты измерений вносят в форму таблицы, аналогичной табл. 9.8. Строят калибровочный график. Измерения проводят в порядке возрастания концентрации растворов. После каждого измерения электроды промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой.

Измеряют значения равновесных потенциалов анализируемых растворов. Определяют концентрацию C_x (моль/л) нитратов в питьевой и природной воде, пользуясь построенным калибровочным графиком. Результаты вносят в форму таблицы.

Концентрацию нитрат-ионов в г/л вычисляют по формуле

$$m(\text{NO}_3^-) = C_x M(\text{NO}_3^-),$$

где $M(\text{NO}_3^-)$ — молярная масса иона, равная 62,01 г/моль.

2. Определение нитрат-ионов по методу добавок.

По точной навеске готовят стандартный 10^{-1} М раствор нитрата калия. Последовательным разбавлением исходного стандартного раствора готовят растворы с концентрациями 10^{-2} — 10^{-5} М с постоянной ионной силой, создаваемой 1 М раствором сульфата калия (фон А). Снимают зависимость потенциала ионоселективного электрода от концентрации нитрата калия и строят калибровочный график. Измерения проводят в порядке возрастания концентрации раствора. После каждого измерения электроды промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Результаты измерений оформляют в форме табл. 12.9.

Таблица 12.9

**Результаты измерения потенциала в зависимости от pNO_3^-
для построения калибровочного графика**

Номер раствора	Концентрация (C), М	pNO_3	Потенциал электрода (E), мВ

Значение ионной силы рассчитывают для каждого раствора по формуле

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2.$$

Чем больше ионная сила раствора, тем меньше коэффициент активности каждого иона и меньше его активная концентрация.

Коэффициент активности находят по табличным данным (табл. 12.10) или по формуле Дебая — Гюккеля

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{\mu}.$$



Значения коэффициентов активности

Ионная сила, μ	Однозарядные ионы	Двухзарядные ионы	Трехзарядные ионы	Четырехзарядные ионы
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,89	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,01	0,78	0,33	0,08	0,01

Значение $p\text{NO}_3$ вычисляют как отрицательный логарифм активности нитрат-иона:

$$p\text{NO}_3 = -\lg a(\text{NO}_3^-).$$

Строят график зависимости « $E - p\text{NO}_3$ » и определяют крутизну (S) электродной функции (в милливольтках). Полученное значение крутизны используют в расчетной формуле в методе добавок. Следует отметить, как оно отличается от теоретического значения ($0,0591/n$ при 25°C).

Для определения концентрации нитрит-иона в анализируемой пробе необходимо измерить потенциал (E) до и после добавок стандартного раствора KNO_3 . Для этого аликвотную часть 20,00 мл анализируемого раствора помещают в сухой стакан, опускают в него электроды и измеряют потенциал (E_1). Затем добавляют по 2–3 капли стандартного раствора KNO_3 , пользуясь микропипеткой на 1–2 мл. После каждой добавки перемешивают раствор магнитной мешалкой. Затем измеряют потенциал (E_2) и определяют его изменение по отношению к анализируемому раствору ($\Delta E = E_2 - E_1$). Добиваются изменения ΔE не менее чем на 30 мВ, вводя 2–3 добавки к одной порции образца.

Рассчитывают результат определения по нескольким добавкам, зная объем $V_{\text{ст}}$ добавленного раствора с концентрацией $C_{\text{ст}}$, объем анализируемого раствора V_x (20 мл) и пренебрегая разбавлением, по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_x} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1},$$

где ΔE — наблюдаемое изменение потенциала после добавки, мВ; S — крутизна электродной функции, установленная по графику, мВ. Содержание нитрат-ионов (в г/л) в анализируемом растворе вычисляют по формуле

$$m(\text{NO}_3^-) = C_x M(\text{NO}_3^-),$$

где $M(\text{NO}_3^-)$ — молярная масса иона, равная 62,01 г/моль.

Работа № 45. Определение значения pH воды

На иономере значение pH раствора определяют с точностью до $\pm 0,02$ ед. pH. Датчиком, регистрирующим величину pH раствора, является стеклянный электрод, электродом сравнения — хлоридсеребряный.

Калибровку электродов и настройку иономера проводят по буферным растворам.

Перед началом измерений стеклянный электрод должен быть выдержан не менее суток в 0,1М растворе HCl.

Оборудование и реагенты

Иономер.

Буферные растворы со значениями pH: 1,65; 4,01; 9,18.

Индикаторный электрод, стеклянный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Стаканы стеклянные на 100, 250 мл.

Фильтровальная бумага.

Описание определения

Иономер после включения в сеть и прогрева в течение 30 мин настраивают по двум буферным растворам — в кислой и щелочной областях pH. Для этого в стакан наливают соответствующий буферный раствор, опускают в него электроды, фиксируют значение pH и, если необходимо, корректируют его с помощью специальной настройки. Перед каждым погружением в буферный или исследуемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. После измерений их оставляют погруженными в воду или буферный раствор.

Результаты измерений записывают в тетрадь. По значению pH вычисляют концентрацию ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе. Полученные результаты предъявляют преподавателю.

Контрольные вопросы и упражнения

1. Что является теоретической основой метода потенциометрии?
2. Какую роль выполняют индикаторные электроды и электроды сравнения?
3. Перечислите индикаторные электроды, применяемые в потенциометрии.
4. Перечислите электроды сравнения.
5. Какой вид имеет уравнение Нернста для хлоридсеребряного электрода сравнения?
6. Что представляют собой стеклянный электрод?
7. Что представляют собой каломельный, хлоридсеребряный электроды?

Задачи для самостоятельного решения

12.1. ЭДС цепи $Ag|AgNO_3|0,1 \text{ н КЭ}^1$ при 18°C равна 325 мВ. Определите концентрацию нитрата серебра в растворе (в моль/л).

12.2. Вычислите pH раствора, если ЭДС пары водородный электрод — хлоридсеребряный (в 1 н HCl) при 20°C составляет 237 мВ.

12.3. Вычислите потенциал алюминиевого электрода, помещенного в раствор, содержащий 27 г $AlCl_3$ в 200 мл раствора, относительно водородного электрода.

12.4. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,1М растворе HCl?

12.5. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,02М растворе уксусной кислоты?

¹ КЭ — каломельный элемент.



12.6. Вычислите потенциал серебряного электрода, помещенного в раствор, содержащий 0,2 моль AgNO_3 в 500 мл раствора, относительно 0,1 н хлоридсеребряного электрода.

12.7. Чему равен потенциал никелевого электрода, помещенного в насыщенный раствор гидроксида никеля, относительно насыщенного каломельного элемента?

12.8. Железный электрод помещен в раствор, содержащий 20,5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл раствора. Вычислите его потенциал по отношению к нормальному каломельному электроду.

12.9. Платиновый электрод помещен в раствор, содержащий 15,8 г KMnO_4 и 23 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 л раствора; $\text{pH} = 1$. Вычислите его потенциал относительно стандартного водородного электрода.

Примечание: При решении задач следует пользоваться данными табл. 12.7.

Таблица 12.7

Потенциалы электродов сравнения по отношению к водородному электроду при температуре 25°C

Электрод	0,1 н КЭ	1 н КЭ	НКЭ	Хлорсеребряный	
				0,1 н	1,0 н
Потенциал, В	0,337	0,283	0,247	0,290	0,237

Тесты

1. Потенциометрия основана на установлении зависимости между:

- а) потенциалом и концентрацией иона;
- б) потенциала и электропроводностью электролита;
- в) ионной силы раствора и концентрацией иона;
- г) ПР и концентрацией ионов.

2. Схема гальванического элемента, составленного из водородного и каломельного электродов, имеет вид:

- а) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ \| \text{KCl (насыщ.)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$;
- б) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ \| \text{KCl} | \text{AgCl (насыщ.)} | \text{Ag}$;
- в) $\text{Pt}, \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \| \text{KCl (насыщ.)} | \text{AgCl} | \text{Ag}$;
- г) $\text{Pt}, \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \| \text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (насыщ.)} | \text{Hg}$.

3. Укажите, в каком типе реакций применяются в качестве индикаторных электродов (1) платиновый и (2) стеклянный электроды:

- а) в реакциях (1) окисления-восстановления, (2) комплексообразования;
- б) в реакциях (1) нейтрализации, (2) окисления-восстановления;
- в) в реакциях (1) осаждения, (2) нейтрализации;
- г) в реакциях (1) окисления-восстановления, (2) нейтрализации.

4. Уравнение Нернста для хлоридсеребряного электрода имеет вид:

- а) $E = E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-}^0 - 0,0591 \cdot \lg[\text{Cl}^-]$;
- б) $E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0591 \cdot \lg[\text{Ag}^+]$;
- в) $E = E_{\text{AgCl/Ag, Cl}^-}^0 + 0,0591 \cdot \lg[\text{Cl}^-]$;
- г) $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,0591 \cdot \lg[\text{Ag}^+]$.

5. Укажите, какие из перечисленных электродов относятся к электродам II рода (обратимым по аниону):

- а) фторид-селективный;
- б) серебряный;
- в) платиновый;
- г) стеклянный.



Глава 13

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

13.1. Общая характеристика потенциометрического титрования

Зависимость потенциала индикаторного электрода от состава раствора можно использовать для нахождения конечной точки титрования. Потенциометрическое титрование имеет следующие преимущества перед прямой потенциометрией:

- позволяет определять концентрацию определяемого компонента с лучшей воспроизводимостью и правильностью;
- позволяет использовать большее число индикаторных электродов, так как во многих случаях потенциометрического титрования к ним предъявляются менее жесткие требования, например по селективности, чем в прямой потенциометрии;
- дает возможность вести анализ в присутствии мешающих веществ, влияющих на потенциал индикаторного электрода, путем подбора титранта, селективно реагирующего только с определяемым веществом.

Кроме того, методом потенциометрического титрования можно анализировать мутные и окрашенные растворы и одновременно определять два компонента и более.

Для определения точки эквивалентности применяют различные инструментальные, графические и расчетные методы. Выбор метода зависит от удобства его применения, характера кривой титрования, допустимой погрешности определения и т.п.

Один из простых и удобных методов определения точки эквивалентности — нахождение ее по кривой титрования $E = f(V)$. При этом на оси абсцисс откладывают объем прилитого стандартного раствора (титранта), а на оси ординат — соответствующее значение потенциала индикаторного электрода, которое может быть выражено как в единицах напряжения (В, мВ), так и в условных единицах (рН, делениях шкалы и т.п.). Кривые потенциометрического титрования по виду аналогичны кривым титрования классического объемного анализа, так как описываются похожими соотношениями (рис. 13.1, а). Точку эквивалентности находят по перегибу кривой титрования.

Если перегиб выражен не очень четко, что наблюдается, например, при титровании разбавленных растворов, то для более точного определения точку эквивалентности находят по дифференциальной кривой титрования, построенной с использованием первой

($\frac{dE}{dV} = f(V)$) (рис. 13.1, б) или второй ($\frac{d^2E}{dV^2} = f(V)$) (рис. 13.1, в) производных.



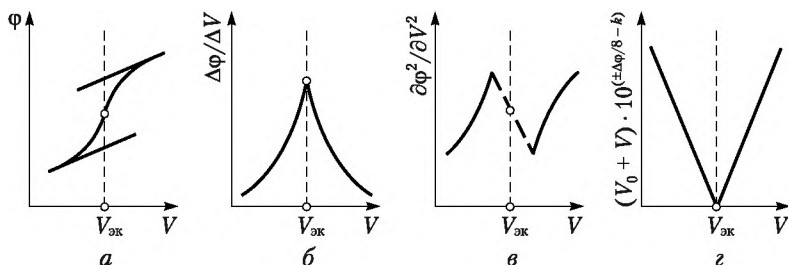


Рис. 13.1. Кривые потенциметрического титрования:

a — интегральная; *б* — дифференциальная; *в* — кривая по второй производной; *г* — метод Грана

Метод отличается простотой, однако обладают тем недостатком, что требует добавления стандартного раствора, особенно вблизи точки эквивалентности, небольшими и точно измеренными порциями, что затрудняет титрование. Кроме того, он может давать заметную ошибку, когда кривая титрования несимметрична или, чаще всего, когда отсутствует четко выраженный скачок вблизи точки эквивалентности. В этих случаях лучшие результаты дают другие, более сложные методы, большинство из которых основано на линеаризации кривой титрования или отдельных ее ветвей.

В настоящее время широко, особенно при титровании разбавленных растворов, применяют *метод Грана* (рис. 13.1, *г*), основанный на линеаризации ветвей кривой титрования до и после точки эквивалентности. Он базируется на следующих предпосылках.

Предполагается, что анализируемый раствор объема V_0 титруется стандартным раствором титранта, причем зависимость потенциала индикаторного электрода E от концентрации определяемого вещества C в растворе описывается уравнением

$$E = K \pm S \lg C.$$

При этом величина константы S заранее известна либо принимается равной теоретической.

Согласно закону эквивалентов до точки эквивалентности значение C определяется соотношением

$$C = C_s \cdot \frac{V_{\text{экв}} - V}{V_0 + V},$$

где C_s — нормальная концентрация стандартного раствора; V — объем стандартного раствора, прилитый к анализируемому раствору; $V_{\text{экв}}$ — эквивалентный объем стандартного раствора.

Объединив эти два выражения, после несложных преобразований можно прийти к следующему уравнению:

$$10^{\pm \frac{E}{S}} (V_0 + V) = G(V_{\text{экв}} - V),$$

где $G = 10^{\pm \frac{K}{S}} C_s$. Так как G при данных условиях титрования является величиной постоянной, то полученное уравнение является уравнением прямой в координатах « $10^{\pm \frac{E}{S}} (V_0 + V)$ — V », которая пересекает ось абсцисс в точ-

ке $V = V_{\text{экв}}$. Аналогично можно показать, что ветвь кривой титрования, располагающаяся за точкой эквивалентности, линейаризуется в координатах $\ll 10^{\pm \frac{E}{S}} (V_0 + V) - V \gg$ и также пересекает ось абсцисс при $V = V_{\text{экв}}$.

В случае если $E > 60$ мВ, для удобства расчета графики Грана можно строить в координатах $\ll 10^{\pm \frac{E-b}{S}} (V_0 + V) - V \gg$, где b — произвольная постоянная, выбранная из условия $|E - b| < 60$ мВ.

Эквивалентный объем стандартного раствора можно найти и расчетным способом по следующим уравнениям:

а) до точки эквивалентности

$$V_{\text{экв}} = V_2 + \frac{V_2 - V_1}{\frac{V_0 + V_1}{V_0 + V_2} \cdot 10^{\frac{E_1 - E_2}{S}} - 1};$$

б) после точки эквивалентности

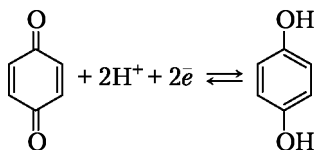
$$V_{\text{экв}} = V_1 - \frac{V_2 - V_1}{\frac{V_0 + V_1}{V_0 + V_2} \cdot 10^{\frac{E_2 - E_1}{S}} - 1},$$

где V_1 и V_2 — объемы стандартного раствора, добавленные до (а) или после (б) точки эквивалентности; E_1 и E_2 — значения потенциалов индикаторного электрода, соответствующие прибавленным объемам V_1 и V_2 .

Потенциометрическое титрование может использоваться в методах кислотно-основного и окислительно-восстановительного титрования, осаждения и комплексообразования. Выбор индикаторного электрода определяется типом протекающей реакции, природой определяемых ионов или ионов титранта, удобством работы с электродом и рядом других факторов. В качестве электродов сравнения обычно используются стандартные хлоридсеребряный и каломельный электроды.

Кислотно-основное титрование. При кислотно-основном титровании электродный потенциал индикаторного электрода должен зависеть от активности (концентрации) ионов водорода в растворе. Поэтому в этом методе в качестве индикаторных электродов помимо стеклянного часто используются водородный, хингидронный и металлооксидные электроды.

Хингидронный электрод. Хингидрон является кристаллическим молекулярным соединением хинона ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) с гидрохиноном ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). В растворе хингидрона, который содержит эквимольные количества хинона и гидрохинона, устанавливается равновесие:



Электродный потенциал платинового электрода, помещенного в эту окислительно-восстановительную систему, определяется уравнением



$$E = E^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[C_6H_4O_2] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]} = 0,699 + 0,0591 \cdot \lg[H^+] = \\ = 0,699 - 0,0591 \text{pH}.$$

Достоинствами хингидронного электрода являются простота изготовления, устойчивость к загрязнениям, присутствующим в исследуемых растворах, возможность применения для определения pH неводных растворов. Однако этот электрод нельзя использовать при $\text{pH} > 8$. Кроме того, присутствие в растворе посторонних солей обуславливает появление солевой ошибки, которая может составлять несколько сотых единицы pH.

Пример 13.1. Потенциал хингидронного электрода по отношению к нормальному каломельному равен 0,170 В при 20°C. Вычислим pH раствора.

Решение. Потенциал хингидронного электрода ($E_{\text{x-r}}$) связан с pH уравнением

$$E_{\text{x-r}} = 0,699 - 0,0591 \text{pH}.$$

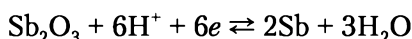
Относительно каломельного электрода сравнения этот потенциал запишется как

$$E' = E_{\text{x-r}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}} - 0,0591 \text{pH}.$$

Тогда, с учетом того, что $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}} = 0,282$ В имеем

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{x-r}} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}} - E'}{0,0591} = \frac{0,699 - 0,282 - 0,170}{0,0591} = 4,19.$$

Металлоксидные электроды. Для изготовления металлоксидных электродов используются металлы, оксиды которых устойчивы в кислотах, такие как свинец, сурьма и ряд других. Например, если сурьму, покрытую слоем оксида Sb_2O_3 , поместить в водный раствор, в этой системе устанавливается равновесие:



Уравнение Нернста для такой системы с учетом того, что $a_{\text{Sb}_2\text{O}_3} = a_{\text{Sb}} = 1$, запишется в виде

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{6} \lg \frac{a_{\text{Sb}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{Sb}}^2} = E^0 + 0,0591 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = E^0 - 0,0591 \text{pH}.$$

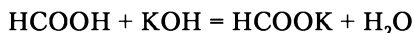
Потенциал сурьмяного электрода сильно зависит от состояния его поверхности, поэтому этот электрод необходимо периодически калибровать в буферных растворах. Кроме того, работе электрода мешают ионы неактивных металлов, способных контактно восстанавливаться на поверхности сурьмы, например Cu^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ , растворенный кислород и некоторые окислители. Интервал измерения pH этим электродом ограничен диапазоном 2—12 ед. с точностью 0,1—0,2 ед. pH.

Пример 13.2. Вычислим потенциал водородного электрода, опущенного в раствор 0,05М НСООН, на 50% оттитрованной 0,05М КОН.

Решение. Потенциал водородного электрода равен

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0591 \lg[H^+].$$

В растворе при титровании протекает реакция



Поэтому наряду со слабым электролитом НСООН в растворе присутствует сильный электролит НСООК. Концентрацию $[\text{H}^+]$ определим из выражения для константы диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]}$$

Согласно справочным данным $K_{\text{дис}} = 1,84 \cdot 10^{-4}$. В момент, когда кислота оттитрована на 50%, $[\text{НСООН}] = [\text{НСОО}^-]$. Следовательно,

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дис}} = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Соответственно, потенциал водородного электрода будет равен

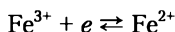
$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0591 \lg(1,84 \cdot 10^{-4}) = -0,221 \text{ В.}$$

Окислительно-восстановительное титрование. Для потенциометрического окислительно-восстановительного титрования в качестве индикаторных используются благородные металлы (платина, золото), металлы, инертные по отношению к изучаемой окислительно-восстановительной системе, например вольфрам, или углеродные электроды (графит, стекло-углерод).

Пример 13.3. Вычислим потенциал платинового электрода, помещенного в раствор FeSO_4 , на 99% оттитрованного раствором KMnO_4 .

Решение. Потенциал инертного платинового электрода определяется природой сопряженной окислительно-восстановительной пары и концентрацией ее окисленной и восстановленной форм.

В данном растворе имеется пара, задаваемая уравнением



для которой $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$ и

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Поскольку исходный раствор оттитрован на 99%, то

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{99}{1} = 99.$$

Следовательно,

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,0591 \lg 99 = 0,89 \text{ В.}$$

Осаждение и комплексообразование. В методах *осаждения и комплексообразования* применяются металлические электроды первого рода и, чаще всего, серебряный электрод. В этом случае в качестве титранта обычно используется стандартный раствор нитрата серебра.

Электродный потенциал серебряного электрода записывается в виде

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,0591 \lg a_{\text{Ag}^+}.$$

Активность (концентрация) ионов серебра в растворе связана с концентрацией определяемого иона либо через произведение растворимости



(в методе осаждения), либо через константу нестойкости комплексного соединения (в методе комплексообразования)

Потенциометрическое титрование можно использовать и для анализа неводных растворов, но в этом случае требуется корректно решить проблему выбора индикаторного электрода и, особенно, электрода сравнения с учетом того, что стандартные электроды предназначены для работы в водных растворах.

13.2. Применение методов потенциометрического титрования в анализе

Кислотно-основное титрование. Потенциометрическим титрованием можно анализировать смесь кислот или оснований либо многоосновных кислот с погрешностью до 0,1%, если отношение констант диссоциации $K_1 : K_2 \geq 10^4$, при этом константа диссоциации слабой кислоты должна быть не меньше $n \cdot 10^{-8}$.

В методе кислотно-основного титрования в качестве индикаторного электрода можно использовать хингидронный, сурьмяный, стеклянный (электроды, реагирующие на pH раствора). Наибольшее применение находит стеклянный электрод с хлоридсеребряным в качестве электрода сравнения.

Титрование выполняют с использованием pH-метра.

Результаты титрования записывают в форму табл. 13.1.

Таблица 13.1

Результаты титрования

Номер титрования	Объем добавляемого титранта V , мл	Потенциал индикаторного электрода, В (pH раствора)	$\Delta E/\Delta V$ ($\Delta \text{pH}/\Delta V$)	Концентрация определяемого элемента

Работа № 46. Определение соляной кислоты

Водные растворы соляной кислоты достаточно широко используются в тонкопленочной технологии для травления тонких металлических пленок. В частности, в солянокислых растворах, содержащих различные неорганические добавки, можно успешно проводить селективное и локальное растворение хромовых пленок с диэлектрических подложек. Представляет практический интерес измерение pH травильных растворов и определение изменения концентрации HCl в процессе растворения хромовых покрытий. Эта же методика пригодна для контроля содержания соляной кислоты в сточных водах и проверки степени очистки этих вод после предварительной подготовки образцов к анализу.

Оборудование и реагенты

Иономер (pH-метр).

Индикаторный электрод, стеклянный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Стаканы стеклянные на 100, 250 мл.

Фильтровальная бумага.



Мешалка магнитная.

Гидроксид натрия, 0,1000 н раствор (титр устанавливается по щавелевой кислоте).

Описание определения

Иономер включают в сеть и прогревают в течение 30 мин, затем устанавливают в режим работы рН-метра.

В стакан для титрования пипеткой переносят 10,00 мл исследуемого раствора, добавляют туда 50–60 мл дистиллированной воды, перемешивают и погружают стеклянный и хлоридсеребряный электроды. Перед каждым погружением в буферный или исследуемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. После измерений их оставляют погруженными в воду или буферный раствор.

Бюретку заполняют титрантом — рабочим раствором NaOH и готовят к работе.

Титрование 0,1000 н раствором NaOH проводят два раза. Первый раз добавляют титрант по 0,5–1,0 мл для ориентировочного определения точки эквивалентности. При повторном титровании добавляют сначала по 0,5, а вблизи эквивалентной точки — по 0,1–0,2 мл титранта. После каждой порции добавленного титранта измеряют рН раствора.

Результаты измерений и расчета вносят в форму табл. 9.11. По полученным результатам строят кривые титрования в координатах «рН — V» и « $\Delta\text{pH}/\Delta V$ — V». По кривым титрования определяют эквивалентный объем гидроксида натрия.

Рассчитывают нормальную концентрацию HCl:

$$N(\text{HCl}) = \frac{N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})},$$

где $V(\text{NaOH})$ и $N(\text{NaOH})$ — эквивалентный объем (мл) и нормальная концентрация раствора NaOH, а $V(\text{HCl})$ и $N(\text{HCl})$ — объем и нормальная концентрация раствора HCl.

Масса соляной кислоты (в г) во всем объеме анализируемого раствора рассчитывается по формуле

$$m(\text{HCl}) = \Xi_m(\text{HCl}) \cdot N(\text{HCl}) \cdot V_0(\text{HCl}) \cdot 10^{-3},$$

где $m(\text{HCl})$ — масса соляной кислоты, г; $\Xi_m(\text{HCl})$ — эквивалентная масса соляной кислоты, равная 36,5 г/(моль · экв); $V_0(\text{HCl})$ — общий объем анализируемого раствора, мл.

Работа № 47. Определение соляной и борной кислот в растворе при их совместном присутствии

Борная кислота — слишком слабая ($K_{\text{дис}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$), и ее нельзя оттитровать кислотно-основным методом. Однако ее определение становится возможным, если к раствору после завершения титрования соляной кислоты прибавить глицерин, маннит либо другой многоатомный спирт, при взаимодействии которых с борной кислотой образуются сильные комплексные кислоты (глицерин-борная, маннит-борная и др.).



Оборудование и реагенты

Иономер (рН-метр).

Индикаторный электрод, стеклянный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Гидроксид натрия, 0,1000М раствор.

Маннит, сухой препарат (или глицерин).

Описание определения

Иономер включают в сеть и прогревают в течение 30 мин, затем устанавливают в режим работы рН-метра.

Бюретку заполняют титрантом — рабочим раствором NaOH и подготавливают к работе.

В стакан для титрования помещают аликвотную часть 10,00 мл анализируемой смеси борной и соляной кислот, прибавляют 20—30 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают и погружают стеклянный и хлоридсеребряный электроды. Перед каждым погружением в буферный или исследуемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. После измерений их оставляют погруженными в воду или буферный раствор.

Проводят ориентировочное титрование, прибавляя титрант по 0,5—1 мл, и обнаруживают первый скачок рН, отвечающий оттитровыванию соляной кислоты раствором NaOH.

Затем поднимают электроды из раствора, прибавляют в стакан ~1 г маннита или 10 мл глицерина и тщательно перемешивают до полного растворения.

Погружают электроды в раствор и продолжают титрование до обнаружения второго скачка рН, соответствующего дотитровыванию комплексной борноманнитовой или борноглицериновой кислоты.

Выполняют повторное более точное титрование новой аликвотной части раствора в тех же условиях, прибавляя в области точки эквивалентности раствор гидроксида натрия минимальными порциями (по 0,1—0,2 мл). Результаты титрования записывают в форму табл. 9.11.

Строят дифференциальную кривую титрования и по ней находят эквивалентный объем гидроксида натрия V_1 , соответствующий окончанию титрования HCl (первый максимум на кривой титрования), и эквивалентный объем V_2 , соответствующий окончанию титрования соляной и борной кислот (второй максимум на кривой титрования).

Массу соляной и борной кислот в анализируемом растворе (в г) находят по формулам

$$m(\text{HCl}) = V_1 \cdot N(\text{NaOH}) \cdot \mathcal{E}_m(\text{HCl}) \cdot n \cdot 10^{-3};$$

$$m(\text{H}_3\text{BO}_3) = (V_2 - V_1) \cdot N(\text{NaOH}) \cdot \mathcal{E}_m(\text{H}_3\text{BO}_3) \cdot n \cdot 10^{-3},$$

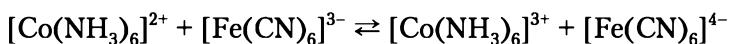
где $N(\text{NaOH})$ — нормальная концентрация гидроксида натрия, (моль · экв)/л; $\mathcal{E}_m(\text{HCl})$ — молярная масса эквивалента соляной кислоты, равная 36,5 г/(моль · экв); $\mathcal{E}_m(\text{H}_3\text{BO}_3)$ — молярная масса эквивалента борной кислоты, равная 61,8 г/(моль · экв); n — число аликвотных частей раствора.

Окислительно-восстановительное титрование. В окислительно-восстановительном титровании в качестве индикаторного электрода обычно используют электрод из инертного металла, например платины. Электродом сравнения может быть тоже инертный металл (даже вольфрам) или обычные электроды сравнения: хлоридсеребряный, каломельный.

Для получения отчетливого скачка на кривой титрования необходимо, чтобы разность стандартных (реальных) потенциалов окислительно-восстановительных пар титруемого компонента и титранта была достаточно велика: $\Delta E^0 > 0,36 \text{ В}$.

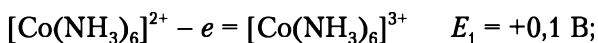
Работа № 48. Определение содержания кобальта(II) в растворе

Определение основано на способности аммиачных комплексов двухвалентного кобальта окисляться до трехвалентного состояния раствором гексацианоферрата(III) калия в аммиачной среде:



Кобальт остается в растворе, образуя устойчивые аммиачные комплексы в присутствии лимоннокислых солей, которые маскирует мешающие ионы. Метод позволяет достаточно быстро определять кобальт в присутствии хрома(III). В качестве маскирующего реагента для Cr(III) используют смесь глицерина и лимонной кислоты. Электрохимическими процессами при данном титровании являются:

1) до точки эквивалентности



2) после точки эквивалентности



Из-за достаточной разности стандартных потенциалов (E_1 и E_2) в конечной точке титрования наблюдается довольно резкий скачок потенциала.

Метод потенциометрического титрования позволяет определить кобальт при его содержании в сплаве от 5 до 60% с точностью $\pm 0,3\%$ в присутствии хрома.

Оборудование и реагенты

Иономер.

Индикаторный электрод, платиновый.

Электрод сравнения хлоридсеребряный.

Гексацианоферрат(III) калия, 0,05000 н раствор.

Хлорид аммония, 20%-ный раствор.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Описание определения

Иономер после включения в сеть и прогрева в течение 30 мин устанавливают в режим измерения потенциала.

Предварительно подготавливают платиновый электрод к работе. Его обрабатывают горячим раствором азотной кислоты (1:1), а затем после мно-



гократного промывания дистиллированной водой обрабатывают горячей концентрированной соляной кислотой и снова промывают дистиллированной водой. Промывание электрода проводят только после его охлаждения.

Бюретку заполняют титрантом — рабочим раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ и подготавливают к работе.

В стакан для титрования помещают аликвотную часть 10,00 мл анализируемого раствора, прибавляют 10 мл раствора NH_4Cl и 10 мл раствора аммиака. Полученный раствор разбавляют до 60–70 мл дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Затем погружают в стакан платиновый и хлоридсеребряный электроды.

Выполняют ориентировочное титрование, прибавляя из бюретки по 1–2 мл титранта. Оценив объем $K_3[Fe(CN)_6]$, пошедший на титрование до точки эквивалентности, приступают к повторному более точному титрованию (в тех же условиях), прибавляя в области точки эквивалентности титрант минимальными порциями (по 0,1–0,2 мл). Результаты титрования записывают в форму табл. 9.11.

Строят дифференциальную кривую титрования и находят эквивалентный объем титранта, отвечающий максимуму на кривой титрования.

Массу кобальта(II) в анализируемом растворе (в г) находят по формуле

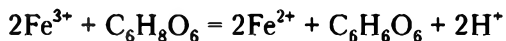
$$m(Co^{2+}) = V \cdot N \cdot \Xi_m(Co^{2+}) \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где V — эквивалентный объем, мл; N — нормальная концентрация раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, (моль · экв)/л; $\Xi_m(Co^{2+})$ — молярная масса эквивалента кобальта, равная 58,9 г/(моль · экв); n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

Работа № 49. Определение концентрации хлорида железа(III)

Солянокислые растворы хлорида железа широко используются для химического травления различных металлов, сплавов и полупроводников, например при производстве печатных плат для травления меди, в тонкопленочной технологии для растворения тонких пленок меди, алюминия, хрома, нихрома и др., в полупроводниковой технике для травления антимонида индия и т.д. Непрерывное определение концентрации хлорида железа в травильных растворах имеет большое практическое значение для корректировки состава этих растворов. Быстрое и надежное определение концентрации Fe^{3+} в присутствии ионов Cu^{2+} , образующихся в процессе травления медных покрытий, можно приводить потенциометрическим титрованием.

Определение проводят титрованием слабого солянокислого испытуемого раствора ($pH \approx 2$) стандартным раствором аскорбиновой кислоты. За изменением потенциала индикаторного платинового электрода следят, используя в качестве электрода сравнения насыщенный хлоридсеребряный электрод. Аскорбиновая кислота $C_6H_8O_6$, стандартные растворы которой характеризуются высокой устойчивостью, является достаточно сильным восстановителем. В процессе титрования раствора железа аскорбиновой кислотой протекает химическая реакция, которая описывается уравнением



В то же время медь(II) не восстанавливается аскорбиновой кислотой в условиях титрования железа(III). Титрование целесообразно проводить при нагревании, так как основная реакция характеризуется малой скоростью.

Электрохимическими реакциями при титровании являются следующие:

1) до точки эквивалентности

$$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$$
$$E = E_1^0 + 0,0591 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]};$$

2) после точки эквивалентности

$$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$$
$$E = E_2^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}.$$

Из-за достаточной разности величин стандартных потенциалов ($E_1^0 = +0,77$ В и $E_2^0 = +0,18$ В) в конечной точке титрования наблюдается довольно резкий скачок потенциала.

Оборудование и реагенты

Иономер.

Индикаторный электрод, платиновый.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Аскорбиновая кислота, 0,05000М раствор.

Аммиак, 10%-ный раствор.

Соляная кислота, раствор 1:1.

Описание определения

В стакан емкостью 100—150 мл переносят 10,00 мл анализируемого раствора, прибавляют по каплям 10%-ный раствор аммиака до появления первой не исчезающей при перемешивании мути и затем 4—6 капель раствора соляной кислоты (1:1) разбавляют 50—100 мл дистиллированной воды.

В подготовленный таким образом раствор погружают два электрода: платиновый и хлоридсеребряный.

Бюретку заполняют титрантом — рабочим раствором аскорбиновой кислоты и подготавливают к работе.

Анализируемый раствор титруют при перемешивании ориентировочно по 1 мл стандартным раствором аскорбиновой кислоты. Таким образом определяют область скачка потенциала. Затем титруют новую порцию анализируемого раствора, прибавляя раствор титранта в области скачка потенциала по 2—3 капли. Величины потенциала фиксируют при достижении их постоянного значения: изменение потенциала в течение 1 мин не должно превышать ~5 мВ.

Результаты измерений и расчетов заносят в форму табл. 9.11 и строят кривые титрования в координатах « $E - V$ » и « $\Delta E/\Delta V - V$ ». По кривым титрования определяют величину эквивалентного объема аскорбиновой кис-



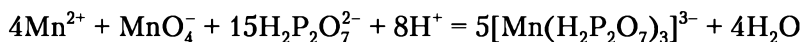
лоты. Вычисляют массу железа(III) (в г) в исследуемом растворе по формуле

$$m(\text{Fe}^{3+}) = V \cdot N \cdot \Xi_m(\text{Fe}^{3+}) \cdot n \cdot 10^{-3};$$

где V — объем, а N — нормальная концентрация раствора аскорбиновой кислоты; $\Xi_m(\text{Fe}^{3+})$ — молярная масса эквивалента железа(III), равная 55,85 г/(моль · экв); n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

Работа № 50. Определение марганца(II) в растворе

Определение марганца основано на реакции окисления марганца(II) в нейтральной среде в присутствии пирофосфат-ионов сильными окислителями до пирофосфатного комплекса марганца(III):



Оборудование и реагенты

Иономер.

Индикаторный электрод, платиновый.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Перманганат калия, 0,02000 н раствор.

Пирофосфат натрия, 50%-ный раствор (свежеприготовленный).

Описание определения

Иономер после включения в сеть и прогрева в течение 30 мин устанавливают в режим измерения потенциала.

Предварительно подготавливают платиновый электрод к работе. Его обрабатывают горячим раствором азотной кислоты (1:1), а затем после многократного промывания дистиллированной водой обрабатывают горячей концентрированной соляной кислотой и снова промывают дистиллированной водой. Промывание электрода проводят только после его охлаждения (данные операции выполняет лаборант).

Бюретку заполняют титрантом — рабочим раствором KMnO_4 и подготавливают к работе.

В стакан для титрования помещают 50 мл свежеприготовленного теплого раствора пирофосфата натрия. При тщательном перемешивании в стакан вносят медленно по каплям аликвотную часть 10,00 мл анализируемого раствора. Раствор должен оставаться прозрачным. При образовании не исчезающего осадка раствор непригоден для титрования.

В подготовленный таким образом раствор погружают два электрода: платиновый и хлоридсеребряный.

Анализируемый раствор титруют при перемешивании ориентировочно, прибавляя по 1 мл стандартного раствора KMnO_4 . По результатам предварительного титрования определяют значения объемов титранта, при которых начинается и заканчивается скачок потенциала. Затем титруют новую порцию анализируемого раствора, прибавляя раствор титранта в области скачка потенциала по 2—3 капли. Величины потенциала индикаторного электрода фиксируют при достижении их постоянного значения: изменение потенциала в течение одной минуты не должно превышать ~5 мВ.



Результаты измерений и расчетов записывают в форму табл. 9.11 и строят кривые титрования в координатах « $E - V$ » и « $\Delta E/\Delta V - V$ ». По кривым титрования находят эквивалентный объем титранта. Вычисляют содержание марганца(II) (в г) в исследуемом растворе по формуле

$$m(\text{Mn}^{2+}) = V \cdot N \cdot \Xi_m(\text{Mn}^{2+}) \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где V — эквивалентный объем, мл; N — нормальная концентрация, (моль·экв)/л, раствора KMnO_4 ; $\Xi_m(\text{Mn}^{2+})$ — молярная концентрация эквивалента марганца(II), равная 54,9 г/(моль·экв); n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

Комплексонометрическое титрование. Для проведения комплексонометрического титрования в качестве индикаторных электродов можно использовать соответствующие электроды, обратимые относительно определяемого элемента. В ряде случаев необходимо добавление в анализируемый раствор потенциометрических индикаторов — потенциалопределяющих ионов, вводимых в небольшом количестве и обеспечивающих отклик индикаторного электрода либо до, либо после достижения точки эквивалентности.

Работа № 51. Определение примесей железа(III) в воде

Содержание железа в поверхностных водах суши составляет десятые доли миллиграмма в 1 л, вблизи болот — единицы миллиграммов в 1 л. Повышенное содержание железа наблюдается в болотных водах, в которых оно находится в виде комплексов с солями гуминовых кислот — гуматами. Наибольшие концентрации железа (до нескольких десятков и сотен миллиграммов в 1 л) наблюдаются в подземных водах с низкими значениями pH.

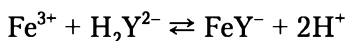
Являясь биологически активным элементом, железо в определенной степени влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры в водоемах.

Концентрация железа подвержена заметным сезонным колебаниям. Обычно в водоемах с высокой биологической продуктивностью в период летней и зимней стагнации заметно увеличение концентрации железа в придонных слоях воды. Осенне-весеннее перемешивание водных масс (гомотермия) сопровождается окислением Fe(II) в Fe(III) и выпадением последнего в виде Fe(OH)_3 .

Поскольку соединения железа в воде могут существовать в различных формах как в растворе, так и во взвешенных частицах, более точные результаты могут быть получены только при определении суммарного железа во всех его формах, так называемого общего железа.

Перевод железа в растворимую форму, пригодную для анализа, проводят, добавляя к пробе определенное количество сильной кислоты (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) до pH 1–2.

В кислой среде (pH < 5) ионы железа(III) образуют с комплексоном — динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) прочный комплекс ($pK_{\text{нест}} = 25,1$):



При титровании с ионоселективным и хлоридсеребряным электродами скачок потенциала в точке эквивалентности связан с практическим исчезновением окисленной формы окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Для получения устойчивых значений потенциалов титруемый раствор должен содержать сопряженную форму окислительно-восстановительной пары: ионы Fe^{2+} , образующие прочный комплекс с H_2Y^{2-} .

Оборудование и реагенты

Иономер.

Электрод ионоселективный на железо(III).

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Соль Мора, 1%-ный раствор.

Ацетат натрия, 10%-ный раствор.

ЭДТА 0,0500 н раствор.

Описание определения

Иономер после включения в сеть устанавливают в режим измерения потенциала.

Бюретку заполняют титрантом — рабочим раствором ЭДТА и подготавливают к работе.

В стакан емкостью 100 мл пипеткой переносят аликвотную часть (25,00 мл) анализируемого раствора, разбавляют ее 50 мл воды, опускают мешалку и устанавливают стакан на площадке магнитной мешалки. Добавляют 10%-ный раствор ацетата аммония до момента, пока раствор не окрасится в желто-оранжевый цвет вследствие гидролиза соли железа. Прибавляют 5–10 капель 1%-ного раствора соли Мора. В раствор помещают ионоселективный электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения, заполненный насыщенным раствором хлорида калия.

Перед погружением в исследуемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. После измерений их оставляют погруженными в воду или буферный раствор.

После включения магнитной мешалки начинают титрование, прибавляя по 2 мл 0,05М раствора ЭДТА и измеряя потенциал ионно-селективного электрода (ИСЭ). Вблизи точки эквивалентности титрант прибавляют по 1 мл.

Результаты титрования записывают в форму табл. 9.11 и строят кривые титрования в координатах « $E - V$ » и « $\Delta E/\Delta V - V$ ». По кривым титрования находят значение эквивалентного объема титранта.

Содержание Fe^{3+} в мг/л в анализируемом растворе вычисляют по формуле

$$m(\text{Fe}^{3+}) \text{ г} = (VN)_{\text{ЭДТА}} \cdot \mathcal{E}_m(\text{Fe}^{3+}) \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где V — эквивалентный объем, мл, а N — нормальная концентрация (моль·экв)/л, раствора ЭДТА; $\mathcal{E}_m(\text{Fe}^{3+})$ — молярная масса эквивалента железа; n — число аликвотных частей.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается сущность потенциометрического титрования? Когда используют потенциометрическое титрование?
2. Какую роль выполняют индикаторные электроды и электроды сравнения?
3. Какие электроды используют в качестве индикаторных при титровании по реакциям нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования?
4. Каковы преимущества определения точки эквивалентности в координатах « $\Delta E/\Delta V - V$ »?
5. Какой вид будет иметь кривая титрования смеси иодида и хлорида натрия нитратом серебра с серебряным индикаторным электродом?

Задачи для самостоятельного решения

- 13.1. Рассчитайте потенциал хингидронного электрода (в В), находящегося в 0,1М растворе HCl, оттитрованном 0,1М раствором КОН на: а) 50 %; б) 90%; в) 100%; г) 100,1%.
- 13.2. Рассчитайте потенциал платинового электрода (в В), в растворе FeSO_4 , оттитрованном раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на: а) 50%; б) 90%; в) 99%; г) 100%; д) 100,1%. Концентрация ионов водорода в растворе равна 1 моль/л.
- 13.3. Вычислить потенциал серебряного электрода, помещенного в раствор, содержащий 0,2 моль в 500 мл раствора, относительно 0,1 н хлоридсеребряного электрода.
- 13.4. Рассчитайте потенциал водородного электрода (в В) в 0,05М растворе NH_4OH , оттитрованном 0,05М раствором HCl на: а) 10%; б) 50%; в) 99,0%; г) 100%; д) 100,1%.

Тесты

1. Укажите, в каких реакциях водородный электрод служит индикаторным электродом:
 - а) в реакциях окисления-восстановления;
 - б) в реакциях нейтрализации;
 - в) в реакциях осаждения;
 - г) в реакциях комплексообразования.
2. Укажите, какой из перечисленных факторов не влияет на величину скачка титрования в методе осаждения:
 - а) скорость титрования;
 - б) растворимость осадка;
 - в) величина ПР осадка;
 - г) концентрация растворов.
3. Какой вид будет иметь кривая титрования смеси иодида и хлорида нитратом серебра с серебряным индикаторным электродом? Укажите правильный ответ:
 - а) потенциал будет уменьшаться, на кривой титрования будет один скачок;
 - б) потенциал будет увеличиваться, на кривой титрования будут два скачка — для хлорид- и иодид-ионов;
 - в) потенциал будет увеличиваться, на кривой титрования будут два скачка — для иодид- и хлорид-ионов.
4. Потенциал хингидронного электрода (в В), находящегося в 0,1М растворе HCl, оттитрованном 0,1М раствором КОН на 100 %, равен:
 - а) 0,630;



- б) 1,56;
- в) 0,210;
- г) 0,312.

5. Потенциал платинового электрода (в В) в растворе FeSO_4 , оттитрованном раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на 90% (концентрация ионов водорода в растворе равна 1 моль/л), равен:

- а) 0,826;
- б) 0,770;
- в) 1,120;
- г) 0,059.



Глава 14

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Методы анализа, основанные на исследовании зависимости силы тока от величины электродного потенциала (вольтамперограммы), называются вольтамперометрическими. Вольтамперограмма содержит информацию о природе и содержании веществ, способных восстанавливаться или окисляться на электроде, а также о характере электродного процесса и его кинетике. Метод предложен в 1922 г. чешским электрохимиком Ярославом Гейровским и назван им полярографией. За выдающиеся заслуги в развитии теории и практики метода Ярославу Гейровскому была присуждена Нобелевская премия (1959), а название «полярография» сохранено в память автора для одного из методов вольтамперометрии, в котором в качестве индикаторного электрода используется ртутный капающий электрод.

Современная *вольтамперометрия* — это высокочувствительный и быстрый метод определения неорганических и органических веществ, пригодный для анализа геохимических, биохимических, медицинских, фармацевтических и других объектов. Это один из наиболее универсальных методов определения микропримесей, и в этом качестве он конкурентоспособен с атомно-абсорбционной спектроскопией. Одним из достоинств метода является возможность одновременного определения нескольких (до четырех, пяти) компонентов. Кроме того, он характеризуется достаточно широким диапазоном (10^{-2} — 10^{-8} моль/л) линейной зависимости тока от концентрации определяемого компонента.

Для регистрации вольтамперограмм применяют двух- и трехэлектродные ячейки. Двухэлектродная ячейка состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. Особенностью ячейки является очень большое различие площадей поверхности электродов: площадь поверхности индикаторного электрода должна быть много меньше площади поверхности электрода сравнения. В этом случае плотность тока на индикаторном электроде оказывается на несколько порядков больше плотности тока на электроде сравнения. Поэтому при подаче на электроды внешнего напряжения изменяется потенциал только индикаторного электрода, а потенциал электрода сравнения остается постоянным. Тогда потенциал электрода сравнения условно можно принять за нуль и считать, что потенциал индикаторного электрода равен внешнему напряжению.

Если в электрохимической ячейке в процессе измерений протекает значительный ток и возможностью поляризации электрода сравнения пренебрегать нельзя, то в этом случае используют трехэлектродную ячейку, которая наряду с индикаторным электродом и электродом сравнения включает в себя так называемый вспомогательный электрод. В трехэлектродной ячейке внеш-



нее напряжение подается между индикаторным (рабочим) и вспомогательным электродами, а электрод сравнения служит для определения потенциала индикаторного электрода. Так как в идеале ток через электрод сравнения отсутствует, его потенциал остается постоянным в процессе измерений.

В качестве индикаторного электрода обычно используют химически инертные металлы: ртуть, платину, золото и токопроводящие углеродные материалы (графит, стеклоуглерод). Ртуть при нормальных условиях представляет собой жидкий металл, поэтому электрод из нее может быть выполнен в виде тонкой пленки ртути на подходящем токопроводящем носителе (ртутный пленочный электрод, РПЭ), неподвижной капли (стационарный ртутный капельный электрод) или капли, вытекающей под давлением столба ртути из тонкого капилляра. Последний электрод называется ртутным капающим электродом, а вольтамперограммы, полученные с его использованием, — *полярограммами*. Если целью исследований является изучение кинетики процессов на поверхности электрода, индикаторный электрод может выполняться из других металлов и полупроводников, поверхность которых в определенных случаях может быть модифицирована различными неорганическими и органическими соединениями.

В качестве электродов сравнения в вольтамперометрии обычно применяют каломельный и хлоридсеребряный электроды. Иногда электродом сравнения служит слой ртути на дне ячейки. Недостатком такого электрода является зависимость его потенциала от состава контактирующего с ним раствора. Вспомогательный электрод обычно выполняется из химически устойчивых металлов, таких как платина, титан, тантал, нержавеющей сталь.

14.1. Полярография

Полярография — это раздел вольтамперометрии, в котором в качестве индикаторного электрода используется ртутный капающий электрод. Этот электрод обладает двумя присущими только ему качествами. Во-первых, строгое чередование зарождения, роста и отрыва капель обеспечивает хорошую воспроизводимость площади поверхности электрода и постоянное ее обновление. Поэтому воспроизводимость полярограмм практически абсолютная. Во-вторых, ртутный электрод является почти идеально поляризуемым в очень широком интервале потенциалов, ограниченном в анодной области электрохимическими реакциями окисления ртути (0,4 В в кислой и 0,06 В в щелочной среде), а в катодной области — реакциями восстановления катиона водорода (от –1 В до –1,5 В в зависимости от pH раствора) или фонового электролита. Это позволяет изучать и определять вещества, восстанавливающиеся при очень высоких отрицательных потенциалах.

Размер капли и период капания (время с момента появления капли до момента ее отрыва и падения) зависит от длины и внутреннего диаметра капилляра, а также высоты столба ртути над капилляром.

Для регистрации полярограмм ячейку с капающим ртутным индикаторным электродом и электродом сравнения присоединяют к источнику постоянного напряжения и изменяют потенциал со скоростью 2–5 мВ/с, регистрируя при этом ток, протекающий через ячейку.

Классическая полярограмма в идеализированном виде изображена на рис. 14.1 и называется еще полярографической волной.

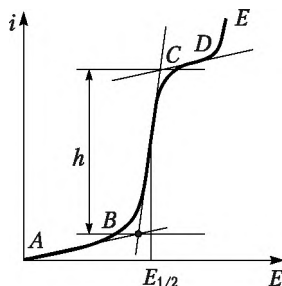


Рис. 14.1. Классическая полярограмма

Ее характеризуют три параметра: высота волны h (величина предельного диффузионного тока $I_{пр}$), потенциал в точке максимального наклона $E_{1/2}$ (потенциал полуволны) и наклон. Они и позволяют использовать полярографию как метод анализа (величина предельного тока пропорциональна концентрации определяемого вещества) и исследования (потенциал полуволны и наклон зависят от природы определяемого вещества).

Как очевидно из рис. 14.1, полярограмма состоит из трех участков: начального участка AB от начала регистрации полярограммы до начала электрохимической реакции, участка BC , характеризующегося резким увеличением тока вследствие электрохимической реакции, и, наконец, участка CD , соответствующего стабилизации величины тока. Увеличение тока на участке DE обусловлено протеканием новой электрохимической реакции.

На начальном участке AB ток с изменением потенциала изменяется очень слабо. Это означает, что до начала электрохимической реакции (точка B) ртутный электрод является почти идеально поляризуемым. Небольшой ток, регистрируемый на этом этапе, называется остаточным. Основной причиной его появления является процесс формирования двойного электрического слоя. На поверхности капли ртути, погруженной в раствор, как на всякой границе раздела фаз, образуется двойной электрический слой (ДЭС), обусловленный энергетической неравноценностью состояния частиц на поверхности и в объеме каждой фазы и, вследствие этого, некомпенсированным переносом заряда через границу раздела фаз с образованием области объемного заряда по обе стороны границы раздела. ДЭС можно представить как плоский конденсатор, заряд которого по мере изменения потенциала электрода также изменяется. Таким образом, одной из составляющих остаточного тока является ток заряжения ДЭС, который для ртутной капли оценивается величиной $\sim 10^{-7}$ А.

Вторым слагаемым остаточного тока является ток, обусловленный электрохимическими реакциями электроактивных примесей, присутствующих в растворе. Остаточный ток не связан с концентрацией определяемого вещества, поэтому его желательно уменьшить. Влияние электроактивных примесей снижают, применяя особо чистые реактивы и растворители (в частности, воду). А вот ток заряжения ДЭС снизить нельзя, и его величина определяет предел обнаружения в классической полярографии.

При достижении точки B (потенциал выделения) начинается электрохимическая реакция. Электродный процесс, представляющий собой восстановление (окисление) электроактивного вещества, состоит из нескольких стадий:



- перенос вещества к поверхности электрода;
- гетерогенный перенос электронов между веществом и поверхностью электрода (собственно электрохимическая реакция, стадия разряда-ионизации);
- отвод продуктов реакции, который в зависимости от природы продукта может проявляться либо в его растворении в ртути с образованием амальгамы, либо в осаждении (электрокристаллизации) на поверхности электрода, либо в переносе в объем раствора.

Кроме того, вещество может присутствовать в растворе в различных формах, находящихся в химическом равновесии друг с другом, причем только одна из этих форм будет электроактивной. Продукты электрохимической реакции могут оказаться неустойчивыми и подвергаться вторичным химическим превращениям. Любой из названных процессов может оказаться самым медленным в последовательной цепи событий, приводящих к образованию конечного продукта, и определять, таким образом, скорость всей электродной реакции.

В зависимости от того, какая стадия является лимитирующей, различают электродные реакции, контролируемые массопереносом, разрядом-ионизацией, предшествующей или последующей химической реакцией. Каждая из стадий имеет собственный механизм и кинетику протекания. Поэтому в зависимости от типа лимитирующей стадии вид полярограммы может изменяться.

Обычно лимитирующей стадией является массоперенос вещества к электроду. В момент начала электрохимической реакции (точка *B* на рис. 14.1) концентрация электроактивного вещества вблизи электрода является достаточной для того, чтобы процесс разряда-ионизации протекал без затруднений. По мере возрастания потенциала скорость электрохимической реакции увеличивается, соответственно возрастает сила тока и уменьшается концентрация вещества в приэлектродном слое по сравнению с концентрацией его в объеме. Возникает градиент концентраций, являющийся движущей силой массопереноса из объема к поверхности электрода. При дальнейшем увеличении потенциала наступает момент, когда концентрация электроактивного вещества в приэлектродном слое становится равной нулю, а величина тока определяется скоростью его массопереноса, так как все частицы вещества, поступающие к электроду из объема, немедленно разряжаются (точка *C* на рис. 14.1). Начиная с этого момента дальнейшее увеличение силы тока становится невозможным (участок *CD* на рис. 14.1). Электрод переходит в состояние концентрационной поляризации. Ток, протекающий при этом в цепи, называется *предельным диффузионным током*.

В общем случае массоперенос может реализоваться методом конвективного переноса электроактивного вещества с потоком растворителя, миграционного переноса ионов в электрическом поле, диффузионного переноса вследствие наличия градиента концентраций. В полярографии принимают меры по устранению конвективного (кроме особых случаев анализа) и миграционного переносов вещества. Для этого процесс проводят в перемешиваемом растворе в присутствии избытка так называемого фоновых электролита, потенциалы окисления и восстановления ионов которого лежат вне рабочей области потенциалов. Так как концентрация фоновых элект-



ролита (0,1–1 моль/л) много больше концентрации электроактивного вещества, то в процессе миграции участвуют преимущественно ионы фонового электролита и можно считать, что единственным способом переноса электроактивного вещества является диффузия.

Очевидно, что со временем толщина диффузионного слоя должна увеличиваться, а предельный диффузионный ток — соответственно уменьшаться. При использовании ртутного капающего электрода имеют место не только диффузия, но и движение поверхности электрода навстречу диффузионному потоку за счет роста объема капли. С использованием законов диффузии Фика и выражения поверхности капли через ее массу и время образования было выведено уравнение (*уравнение Ильковича*), связывающее предельный ток с концентрацией электроактивного вещества в растворе:

$$I_{\text{пр}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C,$$

где $I_{\text{пр}}$ — предельный диффузионный ток, мкА; n — число электронов, участвующих в электрохимической реакции; D — коэффициент диффузии, см²/с; m — скорость вытекания ртути, мг/с; τ — время образования капли, с; C — концентрация электроактивного вещества, ммоль/л.

В уравнении Ильковича труднее всего поддается оценке величина коэффициента диффузии, которая зависит от природы вещества и раствора, природы и концентрации фонового электролита, присутствия и количества поверхностно-активных веществ и ряда других факторов. В связи с этим в аналитической практике уравнение Ильковича применения не имеет и важно лишь как теоретическое подтверждение линейной зависимости между силой предельного диффузионного тока и концентрацией вещества в растворе.

Для электрохимической реакции $\text{Ox} + ne \rightarrow \text{Red}$, протекающей на электроде в процессе полярографического определения, уравнение Нернста запишется в виде

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

где a — активность; γ — коэффициент активности.

Кроме того, так как электрохимическая реакция является реакцией первого порядка, то ее скорость, характеризующаяся величиной силы тока, линейно зависит от концентрации окисленной или восстановленной форм вещества:

$$I = k_{\text{Ox}} (C_{\text{Ox}}^V - C_{\text{Ox}}^s) = k_{\text{Red}} C_{\text{Red}}^s,$$

где верхние индексы s и V означают приэлектродный слой и объем раствора соответственно.

Поэтому

$$\begin{aligned} I &= k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}^V - k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}^s = I_{\text{пр}} - k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}^s; \\ C_{\text{Ox}}^s &= \frac{I_{\text{пр}} - I}{k_{\text{Ox}}}; \quad C_{\text{Red}}^s = \frac{I}{k_{\text{Red}}}; \\ E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}^s k_{\text{Red}} (I_{\text{пр}} - I)}{\gamma_{\text{Red}}^s k_{\text{Ox}} I} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}^s k_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}}^s k_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{\text{пр}} - I}{I}. \end{aligned}$$



С учетом диффузии $\frac{k_{\text{Red}}}{k_{\text{Ox}}} \approx \left(\frac{D_{\text{Red}}}{D_{\text{Ox}}} \right)^{1/2}$. Вследствие этого

$$E = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}^s D_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}}^s D_{\text{Ox}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{\text{np}} - I}{I}.$$

Для середины полярографической волны

$$I = \frac{1}{2} I_{\text{np}}; \quad \ln \frac{I_{\text{np}} - I}{I} = 0; \quad E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}^s D_{\text{Red}}}{\gamma_{\text{Red}}^s D_{\text{Ox}}}.$$

Таким образом, с учетом последнего выражения получаем *уравнение полярографической волны Гейровского — Ильковича*

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{\text{np}} - I}{I} = E_{1/2} + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{I_{\text{np}} - I}{I}.$$

Для процессов, в которых вещество, например металл, осаждается на электроде в виде осадка, уравнение Гейровского — Ильковича приводится к виду

$$E = E_{1/2} + 0,0591 \lg(I_{\text{np}} - I).$$

В этом случае потенциал полувольты зависит от концентрации электроактивного вещества:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{2}.$$

Для необратимых процессов

$$E = E_{1/2} + \frac{0,0591}{\alpha n} \lg \frac{I_{\text{np}} - I}{I},$$

где α — коэффициент, характеризующий степень необратимости процесса (обычно $\alpha = 0,5$).

Качественный полярографический анализ. Для обратимых процессов потенциал полувольты (потенциал, соответствующий середине полярографической волны, см. рис. 9.3) при прочих равных условиях зависит только от природы электроактивного вещества. Поэтому по его величине можно определить качественный состав раствора.

Для точного определения потенциала полувольты полярограмму строят в координатах $\lg \frac{I_{\text{np}} - I}{I} - E$ (рис. 14.2).

Точка пересечения прямой с осью абсцисс отвечает значению потенциала полувольты. Величина котангенса угла наклона равна $\text{ctg} \alpha = 59,1/n$ мВ. Для необратимых процессов она обычно в два раза больше. Таким образом, по наклону прямой можно определить степень обратимости процесса и количество электронов, принимающих участие в электрохимической реакции.

Потенциал полувольты зависит от состава среды, чем широко пользуются для раздельного определения ионов. Например, в нейтральной среде потенциалы полувольты катионов цинка ($E_{1/2} = -0,97$ В) и никеля ($E_{1/2} = -1,10$ В) почти совпадают, что делает невозможным их определение при совместном

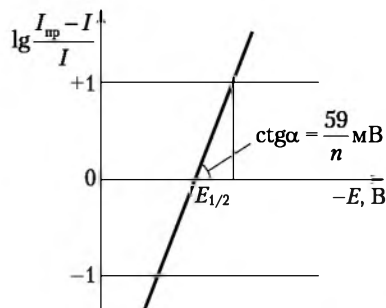


Рис. 14.2. Полярограмма в координатах $\lg \frac{I_{\text{пр}} - I}{I} - E$

присутствии. В аммиачной же среде потенциалы полуволн ионов этих металлов ($-1,36$ В для цинка и $-1,02$ В для никеля) существенно различаются и раздельное определение становится вполне возможным.

При использовании вместо ртутного электрода твердых электродов потенциал полуволны зависит также и от концентрации электроактивного вещества в растворе, поэтому качественный анализ становится невозможным. Твердые электроды используются только для количественного анализа.

Количественный полярографический анализ. В основе количественного полярографического анализа лежит уравнение Ильковича, причем в практике анализа применяется несколько методов определения концентрации определяемого вещества.

Расчетный метод предполагает измерение величины предельного диффузионного тока и прямой расчет концентрации определяемого компонента по уравнению Ильковича:

$$C = \frac{I_{\text{пр}}}{607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}.$$

К сожалению, коэффициенты диффузии применительно к условиям полярографического анализа определены для сравнительно небольшого числа ионов, поэтому этот метод находит ограниченное применение.

В *методе калибровочного графика* уравнение Ильковича используется в форме

$$I_{\text{пр}} = K \cdot C,$$

где K в данных условиях анализа считается величиной постоянной.

Измерив предельный ток для ряда растворов с известной концентрацией определяемого компонента, строят график его зависимости от концентрации. По этому графику затем определяют концентрацию компонента в исследуемых растворах. Этот метод работает даже в тех случаях, если по каким-то причинам уравнение Ильковича не выполняется. При этом калибровочный график приобретает нелинейный характер, и для его точного построения необходимо использовать большее число стандартных растворов.

Очень часто в количественном полярографическом анализе используется *метод стандартов*. Он заключается в том, что наряду с полярограммой исследуемого раствора в тех же условиях снимается полярограмма стан-

дартного раствора с известной концентрацией определяемого компонента $C_{\text{ст}}$. Тогда согласно уравнению Ильковича

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{I_{\text{пр}, x}}{I_{\text{пр}, \text{ст}}},$$

где C_x — концентрация определяемого компонента в исследуемом растворе; $I_{\text{пр}, x}$, $I_{\text{пр}, \text{ст}}$ — предельный диффузионный ток для исследуемого и стандартного растворов соответственно.

Если уравнение Ильковича не выполняется, используются два стандартных раствора, причем $C_{\text{ст}, 1} < C_x < C_{\text{ст}, 2}$. Тогда

$$C_x = C_{\text{ст}, 1} + \frac{I_{\text{пр}, x} - I_{\text{пр}, 1}}{I_{\text{пр}, 2} - I_{\text{пр}, 1}} \cdot (C_{\text{ст}, 2} - C_{\text{ст}, 1}).$$

Точность метода тем выше, чем меньше разность $C_{\text{ст}, 2} - C_{\text{ст}, 1}$.

В полярографическом анализе применяют также *метод добавок*. В этом методе после измерения предельного диффузионного тока в исследуемом растворе ($I_{\text{пр}}$), к нему добавляют определенный объем $V_{\text{ст}}$ стандартного раствора и снова измеряют предельный ток ($I'_{\text{пр}}$). В соответствии с уравнением Ильковича

$$I_{\text{пр}} = K \cdot C_x; \quad I'_{\text{пр}} = K \cdot \frac{C_x V_x + C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_x + V_{\text{ст}}};$$

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}}{\frac{I'_{\text{пр}}}{I_{\text{пр}}} \left(1 + \frac{V_x}{V_{\text{ст}}} \right) - \frac{V_x}{V_{\text{ст}}}}.$$

Каждый из описанных методов обладает своими преимуществами и недостатками.

Расчетный метод в принципе универсален. Однако отсутствие данных по коэффициентам диффузии для условий полярографического анализа существенно ограничивает его применение.

Метод стандартов очень удобен для одиночных определений. Он может применяться в любых условиях, даже при отсутствии линейной зависимости между концентрацией определяемого компонента и предельным диффузионным током. Недостатком его является необходимость снятия двух или трех полярограмм в абсолютно одинаковых условиях.

Метод добавок удобен при анализе очень разбавленных растворов (анализ микропримесей), а результаты анализа не зависят от условий работы капилляра, однако он справедлив только для условий строгой пропорциональной зависимости между концентрацией и предельным током.

Метод калибровочного графика не требует соблюдения уравнения Ильковича и может использоваться в сравнительно широком диапазоне концентраций определяемого компонента. Недостатками его являются необходимость строгой стандартизации работы электрода и соблюдение постоянства состава среды при проведении измерений.

Из описанных методов для одиночных определений наиболее удобны метод добавок и метод стандартов, а для массовых анализов — метод калибровочного графика.

Ток, проходящий через ячейку в ходе анализа, состоит из двух компонентов: фарадеевского тока, обусловленного протеканием электрохимических процессов на электроде (аналитический сигнал) и нефарадеевского тока — тока зарядки двойного электрического слоя (емкостного тока) (помеха). Отношение этих двух токов фактически устанавливает нижнюю границу определяемых концентраций, разрешающую и разделяющую способность метода. *Разрешающая* способность выражается минимальной разностью потенциалов полувольт двух веществ, которые при совместном присутствии еще поддаются раздельному определению. *Разделяющая* способность — тот избыток вещества, на фоне полярографической волны которого можно еще определить содержание второго компонента. Для классической полярографии уже при концентрации определяемого компонента $n \cdot 10^{-5}$ моль/л аналитический сигнал и помеха сопоставимы по величине, поэтому нижняя граница определяемых концентраций составляет $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, разрешающая способность — 100–200 мВ, разделяющая способность — 10:1.

Соотношение аналитический сигнал — помеха можно улучшить за счет:

- а) увеличения фарадеевского тока;
- б) уменьшения нефарадеевского тока;
- в) разделения фарадеевской и нефарадеевской составляющих тока.

Это достигается применением отличных от используемых в классической полярографии способов развертки потенциала и измерения тока и реализуется:

- а) в осциллографической полярографии и инверсионной вольтамперометрии;
- б) импульсной и квадратно-волновой переменного-токовой полярографии;
- в) синусоидальной переменного-токовой полярографии.

14.2. Применение полярографии в анализе

Работа № 52. Определение примеси цинка в фосфоре

Фосфор является компонентом сложных полупроводниковых материалов. Известны, например, такие полупроводники, как фосфиды индия и галлия. Поэтому необходимо проводить периодический аналитический контроль за степенью чистоты фосфора. Определение примеси цинка в фосфоре удобно проводить полярографическим методом с использованием ртутного капельного электрода. Фосфор после растворения образца в азотной кислоте находится в растворе в виде полярографически неактивного аниона PO_4^{3-} . Чувствительность определения цинка — $1 \cdot 10^{-5}\%$.

Оборудование и реагенты

Полярограф.

Мерные колбы, 50 мл, 5–6 шт.

Стандартный раствор фосфата, 10^{-2}М .

Фон — смесь 1,0 н раствора NH_4OH с 1,0 н раствором NH_4Cl в отношении 1:1.

Описание определения

Навеску фосфора растворяют в азотной кислоте при нагревании. Избыток кислоты удаляют выпариванием. Раствор разбавляют водой в мерной



колбе. 10 мл полученного раствора в полярографической ячейке продувают в течение 15 мин азотом и регистрируют полярограмму цинка при потенциале $-1,4$ В. Содержание цинка в образцах фосфора определяют методом добавок или по калибровочному графику. Для калибровочного графика следует приготовить серию эталонных растворов (4–5) в мерных колбах на 50 мл.

Работа № 53. Определение примеси сурьмы в олове

Для определения сурьмы в олове образец растворяют в соляной кислоте в присутствии хлорида кобальта, являющегося катализатором. В данном случае олово и сурьма окисляются до низших степеней окисления, что устраняет необходимость применения восстановителей.

Оборудование и реагенты

Полярограф.

Мерные колбы, 50 мл, 5–6 шт.

Стандартный раствор соли олова, 10^{-2} М.

Хлорид кобальта, кристаллический.

Соляная кислота, 10 н раствор.

Стеклый стакан.

Описание определения

Олово растворяют в 10 н соляной кислоте в присутствии 2–3 кристалликов хлорида кобальта при $60\text{--}70^\circ\text{C}$ в стеклянном стакане. Раствор охлаждают и разбавляют водой. Стакан ставят в электролизер и в течение 5–10 мин проводят электролиз на амальгамном пленочном электроде. В этих условиях определению сурьмы не мешают свинец, цинк, кадмий, индий, медь и висмут. Электролиз ведут при потенциале $-0,4$ В. При этом потенциале предельный диффузионный ток олова не достигается, так как $E_{\text{Sn}} = -0,48$ В. Содержание сурьмы определяют методом добавок, для чего необходимо прилить в мерные колбы серию растворов анализируемого раствора с определенными добавками из стандартного раствора олова. Чувствительность определения составляет $1 \cdot 10^{-6}\%$.

14.3. Инверсионная вольтамперометрия

Методы полярографии с ртутным капающим электродом (РКЭ) нашли широкое применение при анализе разнообразных природных и технических объектов на содержание неорганических, органических веществ в форме ионов, комплексов, молекул в растворах и расплавах. Однако этот метод не лишен ряда недостатков. К ним относятся:

- невысокая чувствительность (до 10^{-5} моль/дм³, или 1 мг/дм³);
- использование больших количеств токсичной ртути при работе с РКЭ;
- сложность автоматизации анализа (например, при работе в потоке).

Для повышения чувствительности любого метода необходимо увеличивать отношение сигнал/помеха. В полярографии это отношение полезного фарадеевского тока к остаточному току. Одним из радикальных путей увеличения этого соотношения является электрохимическое и (или) адсорбционное концентрирование определяемого вещества на поверхности или



в объеме стационарного электрода с последующим (инверсионным) растворением концентрата и регистрацией тока растворения (в некоторых случаях — потенциала). Содержание определяемого элемента в концентрате при этом возрастает на несколько порядков, во столько же раз возрастает и аналитический сигнал. Методы, основанные на этом принципе, называют *инверсионной вольтамперометрией* (ИБ, ИБА, *SVA — stripping voltammetric analysis*).

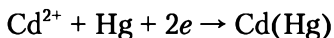
Метод ИБ состоит из двух стадий:

1) концентрирование определяемого вещества при постоянном потенциале из сравнительно большого объема раствора в небольшом объеме или на поверхности электрода;

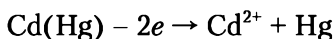
2) электрохимическое растворение концентрата при одновременном измерении какой-либо электрохимической характеристики системы: тока, потенциала или количества электричества.

Например, методика определения следов кадмия на стационарном ртутном электроде методом ИБ состоит из следующих стадий.

1. Электролиз при потенциале $E_3 = -1,2$ В с образованием амальгамы кадмия по уравнению



2. Анодное растворение концентрата при линейном изменении потенциала:



Аналитическим сигналом является величина тока растворения концентрата, причем высота пика анодного тока (I_n) пропорциональна концентрации определяемых ионов в растворе при постоянстве всех условий опыта, а потенциал пика (E_n) характеризует природу химического вещества в анализируемых условиях.

Таким образом, главные отличия метода ИБ от классической полярографии заключается в следующем:

- применение стационарного индикаторного электрода вместо капающего;
- наличие стадии концентрирования определяемого вещества.

Первое позволяет исключить использование больших количеств токсичной ртути и уменьшить размеры измерительной электрохимической ячейки, второе — повысить чувствительность метода на несколько порядков. Предел обнаружения большинства элементов в этом случае составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ мг/л, что недостижимо в таких известных методах анализа, как атомно-абсорбционный или нейтронно-активационный.

Аппаратура для метода ИБ достаточно проста и содержит источник напряжения, измеритель тока и электрохимическую ячейку. Такой комплекс аппаратуры называется *вольтамперометрическим анализатором*.

Фиксируемыми параметрами являются потенциал и ток. Однако обеспечения высокой чувствительности по току, компенсации помех, автоматизации, компьютеризации, применение сложных форм поляризующего напряжения и др. приводят к существенному усложнению установок.



Существует несколько вариантов метода ИВ, различающихся по форме поляризующего напряжения и способу регистрации тока:

- 1) постоянноточковая (*DC*) вольтамперометрия или вольтамперометрия (ВАМ) с линейным изменением потенциала;
- 2) переменноточковая (*AC*) ВАМ;
- 3) квадратно-волновая инверсионная ВАМ (*SWSV*);
- 4) импульсная, дифференциальная импульсная ВАМ (*DPSV*);
- 5) разностная ВАМ.

Все эти варианты направлены на увеличение чувствительности и разрешающей способности метода. Каждый из вариантов имеет преимущества при решении определенного круга задач. Для уяснения основных принципов ИВ ограничимся рассмотрением простейшего варианта вольтамперометрии постоянного тока с линейным изменением потенциала.

Электрохимическая ячейка. В простейшем случае электрохимическая ячейка представляет собой систему из двух электродов, опущенных в раствор электролита (фона), содержащего анализируемую пробу. Первый — индикаторный (рабочий) электрод предназначен для концентрирования определяемого вещества и его последующего определения. Его потенциал в процессе анализа изменяется по заданному закону. Второй электрод — электрод сравнения, потенциал которого в процессе анализа остается постоянным, — служит для измерения потенциала на индикаторном электроде. Напряжение на электродах U определяется по формуле

$$U = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}} + IR,$$

где $E_{\text{инд}}$ — потенциал индикаторного электрода; $E_{\text{ср}}$ — потенциал электрода сравнения; I — ток через электрохимическую ячейку; R — суммарное омическое сопротивление ячейки, определяется электропроводимостью раствора и сопротивлением электродов и может составлять единицы и десятки килоОм. Если омическое падение напряжения IR достигает больших значений (например, при отсутствии электролита в водном растворе или использовании неводных растворителей), то потенциал пика смещается, а его форма искажается, что приводит к искажению аналитического сигнала. При этом возникает дополнительная систематическая погрешность σ , величина которой может быть оценена по следующей приближенной формуле:

$$\sigma = \frac{I_{\text{п}} R}{\delta} \cdot 100\%,$$

где $I_{\text{п}}$ — ток пика, А; δ — величина смещения потенциала пика, В.

В частности, при $\delta = 0,030$ В, $I_{\text{п}} = 1 \cdot 10^{-6}$ А и $R = 10$ кОм $\sigma = 33\%$. Типичным признаком большого омического падения напряжения является то, что передний фронт пика становится более пологим, а задний — более крутым.

Для компенсации омического падения напряжения в схему анализатора вводят потенциостат (П) — прибор, позволяющий поддерживать постоянным потенциал рабочего электрода независимо от величины тока, протекающего через электрохимическую ячейку, а в ячейку — третий поляризуемый вспомогательный электрод (ВЭ), например платиновый или стеклоуглеродный. В этом случае напряжение прикладывается между индикаторным



и вспомогательными электродами, а электрод сравнения служит исключительно для измерения потенциала индикаторного электрода.

Наиболее жесткие требования к омическому падению напряжения предъявляет переменноточковая вольтамперометрия, наименее — постоянноточковая ВАМ.

Аналитический сигнал и помеха в методе ИВ. Как уже говорилось выше, в методе ИВ полезным сигналом является ток растворения концентрата, осажденного на электроде в стадии 1 и имеющий форму колоколообразного пика. В контролируемых условиях высота пика прямо пропорциональна концентрации определяемого вещества или иона.

Пики могут быть анодными (электрохимическое вещество окисляется) или катодными (электрохимическое вещество восстанавливается) (рис. 14.3).

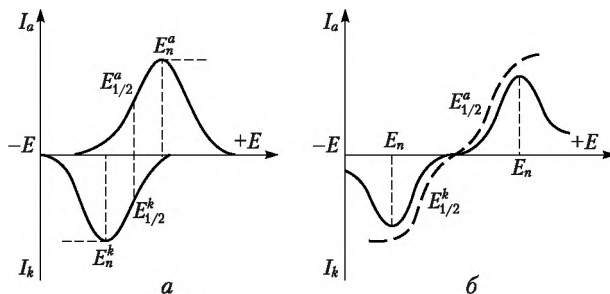


Рис 14.3. Вольтамперограмма с предварительным накоплением:

a — для обратимого процесса; *б* — для необратимого процесса

Потенциал пика определяется в основном природой реагирующих веществ. Благодаря этому он может быть основой для проведения качественного анализа.

Форма пика, например при анодном растворении амальгамы металла, объясняется следующим образом. При отклонении потенциала электрода от равновесного значения для системы «амальгама — раствор» через электрод начинает протекать анодный ток, величина которого в соответствии с законами химической кинетики возрастает с увеличением разности между потенциалом индикаторного электрода и величиной равновесного потенциала.

Однако при уменьшении концентрации электроактивных частиц на поверхности электрода (амальгамы) лимитирующей стадией процесса становится их доставка к поверхности (например, диффузия атомов металла из объема амальгамы), а не окисление. В этом случае ток будет уменьшаться, по мере уменьшения концентрации электроактивных частиц практически падая до нуля за время 30—100 с в зависимости от геометрии электрода. Очевидно, что площадь под анодным пиком равна количеству электричества, затраченного на окисление металла в составе амальгамы, и по закону Фарадея связана с количеством растворенного металла. В принципе для оценки содержания металла в амальгаме можно измерять и площадь под пиком, и высоту пика, как будет показано ниже. В перечисленных выше вариантах методов ИВ величина и форма аналитического сигнала зависят от формы поляризующего напряжения.

Кроме основной электрохимической реакции, связанной с растворением концентрата, на электроде протекают другие побочные процессы, которые обуславливают существование так называемого остаточного тока.

Остаточный ток можно измерить в той же ячейке, если в растворе отсутствуют определяемые ионы. Он состоит главным образом из двух составляющих: емкостной и фарадеевской. Емкостной ток связан с образованием на электроде двойного электрического слоя (ДЭС) и равен

$$I_{\text{емк}} = C_d WS,$$

где C_d — дифференциальная емкость ДЭС при заданном потенциале; S — площадь поверхности электрода. Как очевидно, емкостной ток тем больше, чем больше площадь поверхности электрода, скорость изменения потенциала и дифференциальная емкость ДЭС.

Другая составляющая остаточного тока — фарадеевская — обусловлена восстановлением кислорода, ионов водорода, воды и др. или окислением компонентов раствора или электрода (например, ртути).

Остаточный ток является мешающим фактором в методе ИВ, так как накладывается на полезный сигнал и может затруднять его измерение.

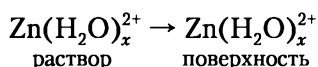
Компенсировать его нелегко, так как он является нелинейным и подвержен колебаниям от опыта к опыту (дрейфу). Усилия конструкторов современных измерительных приборов и аналитиков в значительной степени направлены на компенсацию, отсечку или химическое и физическое устранение остаточного тока, ограничивающего чувствительность метода ИВ.

Таким образом, для снижения предела обнаружения в ИВ необходимо увеличивать полезный сигнал и уменьшать остаточный ток за счет снижения как его емкостной, так и фарадеевской составляющих.

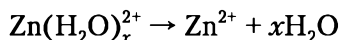
Факторы, влияющие на величину аналитического сигнала в методе инверсионной вольтамперометрии. Высота пика в методе ИВ определяет чувствительность, потенциал — природу определяемого компонента, а ширина — меру селективности, или разрешающую способность. На параметры аналитического сигнала влияют все стадии процесса анализа. Поэтому для выбора оптимальных условий анализа необходимо представлять, какие факторы влияют на указанные стадии и, следовательно, на полученный сигнал.

Для примера рассмотрим процесс образования амальгамы цинка в процессе электролиза и анодное растворение амальгамы при линейно меняющемся потенциале, независимо от геометрии электрода. Электрохимическая реакция, протекающая на электроде, является гетерогенной и многостадийной.

Стадия 1 — диффузия гидратированных ионов цинка из объема раствора к поверхности электрода:



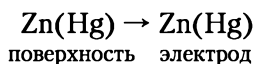
Стадия 2 — реакция дегидратации вблизи поверхности:



Стадия 3 — электрохимическое восстановление (разряд) катионов на поверхности электрода с образованием амальгамы:



Стадия 4 — диффузия атомов цинка в объем амальгамы:



Известно, что если самой медленной (определяющей скорость, лимитирующей) стадией процесса является диффузия, а остальные стадии протекают относительно быстро, то процесс называется *обратимым*. В этом случае электрохимическая стадия характеризуется большой константой скорости, а значит, при установившемся равновесном потенциале на электроде на границе «электрод — раствор» в единицу времени происходит так много актов обмена электронами между ионами и электродом (большой «ток обмена»), что протекание небольшого внешнего тока практически не влияет на равновесие и слабо сдвигает потенциал от равновесного значения. Говорят, что такой процесс характеризуется малой величиной перенапряжения.

Наоборот, если электрохимическая стадия протекает с малой скоростью (константа скорости k_s мала), то процесс называют *необратимым*. В этом случае при протекании тока через систему отклонение потенциала от равновесного значения (перенапряжение) велико.

Теоретические исследования показали, что для обратимого процесса на плоском электроде токи катодного и анодного пиков равны ($I_n^k = I_n^a$), а потенциалы E_n^k и E_n^a связаны с потенциалом полувольной $E_{1/2}$ (рис. 14.3, а) выражениями

$$E_n^k = E_{1/2} - \frac{0,0295}{n}; \quad E_n^a = E_{1/2} + \frac{0,0295}{n}; \quad \Delta E_n = E_n^a - E_n^k = \frac{0,0295}{n},$$

где n — число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Для необратимого процесса разность ΔE_n сильно возрастает из-за относительного смещения потенциалов полуволны $E_{1/2}$ катодной и анодной полярографических волн, уменьшения k_s и крутизны пиков. Чем более необратим процесс, тем пики ниже и положе (рис. 14.3, б).

Следует заметить, что степень обратимости зависит не только от природы ионов, раствора и электрода, но и от скорости изменения потенциала. Чем больше скорость изменения потенциала W , тем сильнее проявляется необратимость и тем сильнее сдвиг катодного потенциала пика в отрицательную, а анодного — в положительную область потенциалов.

Из всего вышесказанного можно сделать следующие важные для практики **выводы**.

1. Пики для обратимого процесса более узкие и высокие, а потенциалы пиков близки к потенциалу полуволны $E_{1/2}$.

2. Разность ΔE_n тем меньше, чем большее число электронов n участвуют в процессе.

3. Все факторы, влияющие на изменение потенциала полуволны, будут влиять и на потенциал пика. Так, например, для комплексных соединений $E_{1/2}$ сдвигается в отрицательную область потенциалов с увеличением концентрации лиганда (C_L) в растворе и, следовательно, аналогично будет изменяться и E_n :

$$E_n^k = E_{1/2}^{\text{комп}} - \frac{0,0295}{n} = E_{1/2}^{\text{иона}} + \frac{0,0295}{n} (\lg K_n - p \cdot \lg C_L) - \frac{0,0295}{n},$$

где $E_{1/2}^{\text{комп}}$, $E_{1/2}^{\text{иона}}$ — потенциалы полуволны комплекса и комплексообразователя соответственно; K_n — константа нестойкости комплекса; p — координационное число.



4. Для накопления металла в амальгаме потенциал электролиза E_3 необходимо задавать более отрицательным, чем потенциал полуволны, причем значение E_3 должно соответствовать области предельного тока. Для его выбора необходимо снять экспериментальную зависимость « $I_a - E_3$ » (псевдополярограмму) или задать E_3 меньше табличного значения потенциала полуволны на величину 0,2–0,4 В.

5. Так как потенциал пика зависит от степени обратимости, скорости изменения потенциала и других экспериментальных факторов, для надежной идентификации электроактивного вещества в ходе анализа необходимо в анализируемый раствор добавить это же вещество и предпочтительно в той же форме, в какой оно находится в исходном растворе.

Факторы, влияющие на величину анодного тока. Строгая теория метода ИВ для электродов различной формы приводит к сложным уравнениям, которые трудно сопоставить с опытом. Но так как для определения концентрации в методе ИВ пользуются не точными уравнениями, а методом добавок, можно ограничиться только рассмотрением факторов, влияющих на величину анодного тока. Такой анализ можно, например, провести, воспользовавшись параметрической теорией, развитой А. Г. Стромбергом с сотрудниками. В основе теории лежат достаточно очевидные физико-химические зависимости для тока, а некоторые параметры определяются экспериментально.

Согласно этой теории для ртутного тонкопленочного электрода (РПЭ) величина анодного тока определяется выражением

$$I_a = \frac{S}{nFh_a} k_a k_k C_0 t_3,$$

где S — площадь электрода; n — число электронов; F — число Фарадея; h_a — толщина слоя амальгамы; k_a, k_k — константы; C_0 — концентрация определяемого вещества в растворе; t_3 — время электролиза.

Из приведенного соотношения следует, что анодный ток прямо пропорционален концентрации определяемого вещества, времени электролиза и площади поверхности электрода. Кроме того, константы k_a, k_k зависят от температуры, коэффициентов диффузии определяемого вещества в растворе и амальгаме, скорости изменения потенциала (k_a) и потенциала электролиза (k_k). Поэтому ток также зависит от этих факторов.

В условиях, когда истощение раствора незначительно, факторами повышения чувствительности могут стать увеличение времени электролиза, интенсивности перемешивания раствора, температуры, скорости изменения потенциала, площади поверхности электрода, степени обратимости электрохимического процесса. Объем раствора не играет роли. Увеличение площади поверхности электрода и скорости изменения потенциала увеличивает полезный сигнал, но одновременно возрастает и остаточный ток, так что увеличение чувствительности возможно только при полной или частичной компенсации остаточного тока.

Особенностями ртутно-пленочного электрода, чаще всего применяемого в методе ИВ, являются:

- а) большее отношение поверхности к объему;
- б) большая механическая прочность;

в) линейная зависимость величины пика от скорости изменения потенциала.

Кроме того, пики получаются более узкие из-за небольшой толщины пленки и, как следствие, отсутствия диффузионных ограничений в процессе анодного растворения.

Таким образом, при неизменных концентрации фонового электролита в растворе, температуре, скорости изменения потенциала и постоянном перемешивании анодный ток зависит от потенциала E_3 и времени t_3 электролиза, а также от концентрации ионов в растворе C_0 .

Выбор индикаторного (рабочего) электрода. При проведении анализа методом ИВ выбор индикаторного (рабочего) электрода зависит от природы определяемого компонента, которая обуславливает величины потенциалов его восстановления и окисления. Известно, что для обратимого (т.е. лимитируемого диффузией) процесса потенциал анодного пика связан с потенциалом полуволны соотношением

$$E_a = E_{1/2} + \frac{0,0295}{n}.$$

В свою очередь, потенциал полуволны практически равен стандартному электродному потенциалу:

$$E_{1/2} \approx E^0 + 0,01 \text{ В.}$$

Таким образом, ртутные электроды (рабочая область потенциалов +0,4...–1,6 В) пригодны для определений металлов электроотрицательнее ртути. При потенциалах, больших 0,4 В, одновременно с растворением концентрата начинает растворяться ртуть, что приводит к резкому увеличению анодного тока и порче электрода. Графитовые электроды имеют более широкую область рабочих потенциалов (+1,2...–1,4 В) и пригодны для определения металлов благороднее ртути (As, Ag, Hg, Au, платиновых металлов), а также более электроотрицательных (Pd, Cd и т.п.), если устранено взаимодействие между металлами.

Выбор фонового электролита. В процессе подготовки раствора к анализу в его состав обязательно вводят индифферентный фоновый электролит в концентрации 0,01–1 моль/л, который выполняет несколько функций:

- уменьшает сопротивление раствора;
- образует комплексы с определяемыми или мешающими ионами (карбоновые, оксикарбоновые кислоты, аммиак, щелочи, хлориды и др.);
- создает буфер для постоянства pH раствора ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ и др.);
- предотвращает гидролиз многовалентных ионов (кислоты HClO_4 , H_2SO_4 и др.);
- предотвращает гидролиз и образует комплексы (HCl , HBr , H_3PO_4).

Химический состав фона влияет на следующие параметры.

1. Равновесные потенциалы пар Me^{z+}/Me и потенциал пика, если фоновый электролит содержит в своем составе лиганды L , способные к образованию комплекса $[\text{xMe}(L)_p]$:

$$\Delta E_{\pi} \approx \frac{0,059}{z} \cdot (\lg K_{\pi} - p \cdot \lg C_L).$$



При увеличении концентрации L зависимость $I = f(E_3)$ смещается в сторону отрицательных потенциалов.

2. Обратимость электродного процесса.

3. Вязкость раствора и коэффициент диффузии ионов. Через них влияние идет на потенциал и ток пика.

4. Адсорбцию ионов (молекул) фонового электролита или комплекса $[Me(L)_p]$ на поверхности электрода. Следовательно, влияние идет на величину остаточного тока и полезного сигнала.

5. Диапазон рабочей области потенциалов индикаторного электрода. Так, на ртутном электроде катионы фонового электролита разряжаются легче в ряду $H^+ < Al^{3+} < K^+ (NH_4)^+$.

В зависимости от природы анионов фонового электролита ртуть окисляется легче в ряду $S^{2-} < I^- < Cl^- < SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-$.

В табл. 14.1 приведены потенциалы пиков некоторых элементов в зависимости от состава фонового электролита.

Таблица 14.1

**Потенциалы анодных пиков (E_n , В) ряда элементов
в индифферентных фоновых электролитах концентрации 0,1 моль/дм³**

Элемент (ион)	Фоновый электролит				
	NaCl	$(NH_4)_2SO_4$	KOH	HCl	NH_4F
Zn^{2+}	-0,97	-1,00	-1,07	-0,91	—
Cd^{2+}	-0,61	-0,59	-0,63	-0,64	—
In^{3+}	-0,46	-0,43	-0,66	-0,59	—
Sn^{4+}	-0,44	-0,44	-0,44	-0,49	—
Tl^+	-0,50	-0,47	-0,51	-0,54	-0,51
Pb^{2+}	-0,41	-0,40	-0,49	-0,44	-0,43
Sb^{3+}	-0,22	-0,18	-0,29	-0,18	-0,05
Cu^{2+}	-0,12	+0,06	-0,05	-0,16	-0,07
Bi^{3+}	0,00	+0,04	-0,14	-0,05	-0,08

В аналитической химии широко используется варьирование состава фонового электролита для смещения пиков близко расположенных элементов. К сожалению, не всегда выбранный фоновый электролит оказывается достаточно чистым, тогда приходится применять методы очистки, такие как ионный обмен, экстракция, электролиз, возгонка, или вносить поправку по результатам контрольного (холостого) опыта, что нежелательно, так как эта операция увеличивает погрешность анализа. Таким образом, основным требованием, предъявляемым к фоновому электролиту, является его чистота.

Потенциал электролиза. Он должен быть таким, чтобы выделение определяемого вещества происходило максимально полно (потенциал предельного тока) и без мешающего влияния других ионов. Практически E_3 выбирают на 0,2—0,3 В меньше потенциала полуволны. Однако удобнее получить экспериментальную зависимость величины анодного тока от потенциала электролиза, построить график $I = f(E_3)$ и выбрать область предельного тока.

В некоторых случаях эта зависимость не совпадает по форме с полярнографической волной. Например, для выделения сурьмы или мышьяка на электроде из кислых растворов после площадки предельного тока наблюда-



ется уменьшение тока. Это объясняется образованием гидридов этих элементов, вследствие чего часть концентрата улетучивается (или растворяется). Наблюдаемое иногда повышение тока после достижения предельного участка связывают с дополнительным перемешиванием раствора газообразными продуктами электролиза.

Выбор времени электролиза. Время электролиза (t_3) зависит от концентрации определяемого компонента в растворе: чем она меньше, тем необходимо большее время электролиза для получения хорошо измеряемого сигнала. Обычно время электролиза не превышает 10 мин. При постоянстве всех факторов, влияющих на катодный и анодный процессы, и в отсутствии истощения раствора и других осложнений (адсорбции, гидролиза и др.) анодный ток пропорционален времени электролиза.

При прочих равных условиях ток анодного пика прямо пропорционален концентрации определяемого компонента в растворе. Для метода ИВ эта зависимость хорошо выполняется в области концентраций аналита $n \cdot 10^{-9}$ — $n \cdot 10^{-7}$ моль/л. При меньшей концентрации аналитический сигнал невозможно выделить на фоне остаточного тока, при большей — зависимость между анодным током и концентрацией становится нелинейной, что обычно связано с достижением предела растворимости определяемых металлов в ртути, увеличением влияния омического сопротивления электрохимической ячейки и рядом других факторов. Рекомендуется в таком случае анализировать раствор разбавить.

При обработке аналитического сигнала для метода ИВ наиболее удобным оказался метод стандартной добавки, но применение этого метода возможно только после того, как доказана линейная зависимость величины анодного тока от концентрации определяемого вещества в растворе. Поэтому количественные измерения начинают с построения калибровочного графика.

Для этого при постоянстве всех условий снимают зависимости анодного тока от концентрации путем добавления в раствор, содержащий только фоновый электролит, отдельных порций стандартного раствора (аттестованной смеси) определяемого компонента известного объема. Экспериментальный калибровочный график должен иметь вид отрезка прямой, выходящей из начала координат. Следует заметить, что на одном графике можно отложить диапазон концентраций в пределах одного — полутора порядков величины. Для проверки прямой пропорциональности зависимости тока от концентрации в широком интервале концентраций находят отношение I_n/C_0 , которое должно быть постоянным во всем рассматриваемом диапазоне концентраций. Это отношение при оптимальных условиях опыта характеризует чувствительность методики.

В соответствии с методом стандартной добавки если в анализируемом растворе объема V_0 с неизвестной концентрацией исследуемого иона C_x получен сигнал I_x , то для определения концентрации аналита в растворе вносят небольшую добавку стандартного раствора этого иона так, чтобы анодный ток увеличивался примерно в два раза. Пусть концентрация иона в стандартном растворе равна $C_{ст}$, а объем добавки — $V_{доб}$, тогда концентрация добавленного иона в анализируемом растворе будет равна

$$C_{доб} = \frac{C_{ст} \cdot V_{доб}}{V_0 + V_{доб}}.$$



Если при этом после введения добавки ток станет равным $I_{\text{сум}}$, то увеличение тока $I_{\text{доб}}$, обусловленное присутствием в растворе добавленных ионов, будет равно $I_{\text{доб}} = I_{\text{сум}} - I_x$.

В случае прямой пропорциональности между током и концентрацией иона в растворе

$$I_x = KC_x; \quad I_{\text{доб}} = KC_{\text{доб}}.$$

Так как оба измерения проводились в одинаковых условиях, то K — величина постоянная, поэтому

$$C_x = C_{\text{доб}} \cdot \frac{I_x}{I_{\text{доб}}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{доб}}}{V_0 + V_{\text{доб}}} \cdot \frac{I_x}{I_{\text{сум}} - I_x}.$$

Погрешность нахождения C_x зависит от погрешности измерения всех величин, входящих в формулу. Поэтому стремятся все измерения сделать с точностью не ниже 1–2%. Так, объем добавки должен быть не менее 0,05 мл при $V_0 = 5,00$ мл.

В некоторых случаях полезно сделать две добавки и рассчитать среднее значение C_x по результатам двух опытов.

При анализе проб твердых продуктов массой m (г) расчет концентрации определяемого элемента проводят по формуле

$$X = \frac{I_1 C_{\text{доб}} V_{\text{доб}}}{(I_2 - I_1)m} \cdot \frac{V_0}{V_{\text{ал}}},$$

где X — содержание данного элемента в анализируемой пробе; $C_{\text{доб}}$ — концентрация аттестованной смеси элемента, из которого делается добавка к анализируемой пробе; $V_{\text{доб}}$ — объем добавки аттестованной смеси элемента; I_1 — величина максимального тока в анализируемой пробе; I_2 — величина максимального тока в пробе с добавкой аттестованной смеси; m — масса навески анализируемой пробы; V_0 — общий объем раствора, в котором растворена проба; $V_{\text{ал}}$ — объем аликвоты пробы, взятой для ИВ анализа.

Для жидких продуктов берут пробу известного объема ($V_{\text{пробы}}$, мл) и расчет концентрации (X) проводят по той же формуле, заменяя массу навески (m) на объем пробы.

Способы концентрирования определяемого компонента на электроде. Одно и то же вещество (ион, молекула, комплекс) может быть определено методом ИВ с использованием различных методов концентрирования его на электроде. Метод концентрирования зависит от природы элемента, электрода и фонового электролита.

1. Ионы металлов Me^{n+} восстанавливаются на электроде (ртутном, графитовом) до металла:



Таким образом на ртутном электроде можно определить Sb, Bi, Cu, Pb, Sn, Ti, In, Cd, Zn, Ga, Mn, Ge и др. (около 25 элементов). На графитовых и модифицированных металлом электродах определяют Hg, As, Ag, Se, Au, Pt, Ir, Pd. С использованием органических апротонных растворителей на ртутных электродах возможно определение Li, K, Na, Mg, Ba, редкоземельных элементов.

II. Ионы металлов переменной валентности реагируют со специальным компонентом раствора и концентрируются на поверхности электрода в виде осадка малорастворимого соединения. Например:

1) $\text{Fe}^{2+} - e = \text{Fe}^{3+}$ — электрохимическое окисление определяемого иона;

2) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ — химическая реакция на поверхности электрода;

3) $\downarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^-$ — электрохимическое восстановление продукта реакции, аналитический сигнал: величина катодного тока восстановления $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Этот метод можно использовать для определения Fe, Mn, Ce, Pb, Re, Cr, Ti, ... (около 10 ионов). Как правило, малорастворимые соединения образуют ионы более высоких степеней окисления.

III. Ионы металлов концентрируются на электроде в виде комплекса или осадка с анионом A^- , способным адсорбироваться на поверхности электрода:

$\text{A}_{\text{p-p}}^- \rightarrow \text{A}_{\text{адс}}^-$ — адсорбция аниона A^- на поверхности электрода;

$\text{Me}^{n+} + p\text{A}_{\text{адс}}^- \rightarrow [\text{Me}(\text{A})_p]_{\text{адс}}^{n-p}$ — образование комплекса на поверхности электрода;

$[\text{Me}(\text{A})_p]_{\text{адс}}^{n-p} + ne \rightarrow \text{Me}^0 + p\text{A}_{\text{адс}}^-$ — катодное восстановление комплекса с регистрацией аналитического сигнала.

Таким образом можно определять Ni, Co, Fe, Cu, Al, Sn. Например, никель адсорбируется на поверхности ртутного или графитового электрода в виде диметилглиоксимата, хром — в виде комплекса с дифенилкарбазидом. Становится возможным обнаруживать такие ионы, которые не выделяются электролизом из водных растворов (алюминий, бериллий и др.). Адсорбционное концентрирование комплексов или осадков ионов металлов с органическими лигандами открывает путь к определению малых концентраций органических соединений.

IV. Определяемые ионы концентрируются на поверхности электрода в виде малорастворимого соединения с материалом электрода при анодной поляризации последнего. Например:

1) $2\text{Hg} - 2e = \text{Hg}_2^{2+}$ — анодное растворение материала электрода;

2) $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ — химическая реакция на поверхности электрода;

3) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = \text{Hg}^0 + 2\text{Cl}^-$ — катодное восстановление продукта реакции с регистрацией аналитического сигнала.

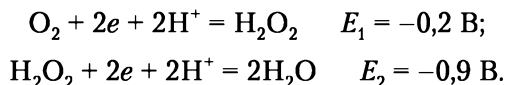
Таким образом определяют анионы и некоторые органические вещества, образующие малорастворимые соединения с ионами Hg_2^{2+} и Ag^+ , например Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , WO_4^{2-} (более 10 ионов).

Итак, метод ИВ позволяет надежно определять более 100 неорганических и органических соединений в области концентраций 10^{-8} – 10^{-7} моль/л за время электролиза 3–5 мин. При анализе более концентрированных растворов их разбавляют, при меньшем содержании определяемого компонента в растворе — увеличивают время электролиза, используют активное перемешивание или различные методы концентрирования.

Помехи в методе инверсионной вольтамперометрии и методы их устранения. Окислители, присутствующие в анализируемом растворе — молекулы (O_2 , H_2O_2 , NO_2), катионы (H^+ , Fe^{3+}) или анионы (MoO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-), — способны восстанавливаться в рабочей области потенциалов и вызывать возникновение дополнительного тока, который маскирует ток



аналитического сигнала. Поэтому перед анализом их стремятся удалить из раствора. Из всех вышеперечисленных окислителей в любом водном растворе всегда присутствует молекулярный кислород, причем его концентрация при 25°C составляет 0,0001 моль/л. Механизм его восстановления подробно изучен на различных электродах. На ртутных электродах в кислой или нейтральной среде молекулярный кислород восстанавливается в две стадии:



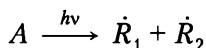
Потенциалы его восстановления соответствуют центральной части рабочего диапазона потенциалов электрода, поэтому процесс восстановления кислорода мешает определению многих элементов.

В настоящее время предложено несколько способов удаления кислорода из растворов.

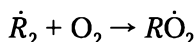
1. Химический способ, который заключается в добавлении к раствору соответствующего восстановителя: в кислой среде — обычно аскорбиновой кислоты, в нейтральный и щелочной — сульфита натрия. Однако эти реактивы редко бывают достаточно чистыми, что затрудняет их использование в методе ИВ.

2. Физические способы — понижение парциального давления кислорода над анализируемым раствором и, как следствие, — удаление его из раствора. Для этого чаще всего пользуются деаэрацией — пропусканием через раствор инертного газа — азота, аргона, гелия, реже — водорода и углекислого газа после их тщательной очистки от следов кислорода. Другие способы — вакуумирование раствора или его замораживание — требуют специального оборудования и больших затрат времени.

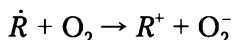
3. Фотохимический способ — дезактивация кислорода путем фотохимической реакции с радикалами, полученными при введении в раствор фотоактивного вещества и облучении этого раствора УФ-светом:



— фотораспад молекулы с образованием свободных радикалов;



— реакция присоединения;



— реакция окисления — восстановления.

Для метода ИВ очень удобны такие фотоактивные вещества, которые одновременно являются электролитами, — муравьиная, винная, лимонная кислоты и их соли в концентрации 0,1 моль/л. Добавки Fe^{3+} в концентрации 10^{-5} — 10^{-4} моль/л катализируют фотохимический процесс. Продукты фотохимической реакции электрохимически не активны. Через 5—10 мин кислород, а также другие окислители фотовосстанавливаются и не мешают определению металлов. Преимущество этого способа заключается в том, что одновременно разрушаются мешающие ИВ-анализу органические вещества.



Пики элементов, имеющих близкие значения потенциалов полуволн, могут накладываться и искажаться по форме, что затрудняет обработку аналитического сигнала.

Существует ряд приемов, позволяющих и в таких условиях получать надежные результаты.

1. Устранение влияния мешающего элемента с помощью выбора потенциала электролиза, при котором один элемент выделяется на электроде, а другой — нет. Это возможно, если в катодном процессе «волны» восстановления достаточно разнесены по шкале потенциалов.

2. Подбор подходящего фоновых электролита, содержащего лиганд, способный образовывать комплекс с одним из присутствующих в растворе ионов. Потенциал полуволны и потенциал пика сдвигаются в отрицательную область потенциалов тем сильнее (ΔE тем больше), чем больше концентрация лиганда L в растворе и чем более прочный комплекс $[Me(L)_p]$ образует данный ион:

$$\Delta E = \frac{0,059}{n} \cdot (\lg K_{\pi} - p \cdot \lg C_L).$$

В качестве примера на рис. 14.4 приведены потенциалы для Tl, Pb и Sn в растворах, содержащих различные фоновые электролиты.

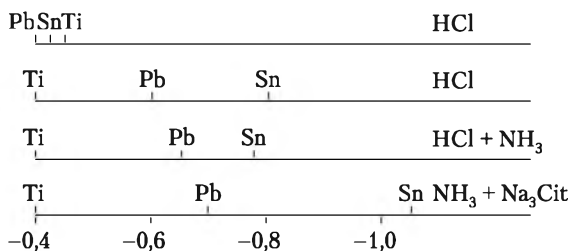


Рис. 14.4. Потенциалы Tl, Pb и Sn в растворах, содержащих различные фоновые электролиты

Образование прочных комплексных соединений олова и свинца в растворе, содержащем аммиак и цитрат натрия, приводит к существенному смещению их потенциалов и позволяет избежать наложения пиков при одновременном присутствии этих ионов в анализируемом растворе.

Иногда приходится полностью удалять мешающий элемент путем комплексообразования, осаждения, восстановления до простого вещества в процессе электролиза и т.д.

3. Смена электролита после электролиза. Накопление ведут в растворе одного состава (например, свинец и олово в растворе, содержащем HCl), а анодное растворение — в растворе другого состава (например, в растворе, содержащем ацетатный буфер, свинец и олово дают отдельные анодные пики). При этом во время замены электролита контакт между рабочим электродом и электродом сравнения не должен прерываться.

4. Уменьшение скорости изменения потенциала приводит к сужению пиков, их смещению по оси потенциалов, хотя при этом одновременно уменьшаются высоты пиков.

5. Построение кривых «ток — потенциал» в дифференциальной форме.

6. Остановка потенциала после получения пика более электроотрицательного элемента позволяет провести определение первого элемента без мешающего влияния второго, затем развертка потенциала продолжается и записывается пик второго элемента.

7. Использование различных математических методов обработки аналитического сигнала для повышения разрешающей способности.

Многие металлы плохо растворимы в ртути. Например, растворимость (масс.%) меди равна $3 \cdot 10^{-3}$, сурьмы — $3 \cdot 10^{-17}$, железа — $1 \cdot 10^{-17}$, никеля — $5 \cdot 10^{-5}$ и т.д. При достижении предела растворимости зависимости «ток — концентрация» и «ток — время электролиза» становятся нелинейными, пики расширяются, что затрудняет обработку аналитического сигнала. Этот эффект часто наблюдается при концентрациях ионов порядка 1,0–10 мг/л.

Для устранения этого явления нужно изменять условия опыта — работать с достаточно разбавленными растворами и контролировать величину тока так, чтобы она не превышала значения, характерного для достижения предела растворимости металла в ртути.

При совместном восстановлении нескольких металлов на поверхности электрода может происходить процесс образования сплавов или интерметаллических соединений (ИМС). Сигналы анодного растворения таких соединений могут отличаться от сигналов отдельных элементов (быть меньше или больше), что искажает информацию о содержании этих элементов в исследуемом растворе. Так, медь образует интерметаллическое соединение с цинком; золото взаимодействует с Cd, Sn, Mn, Zn, As и многими другими элементами.

Для устранения этого нежелательного явления при использовании графитовых электродов в анализируемый раствор вводят соль Hg^{2+} в концентрации, примерно в 100 раз превышающей концентрации определяемых металлов. Восстанавливаясь при электролизе вместе с металлами, ртуть образует амальгаму (раствор металлов в ртути), в результате чего сигналы металлов не искажаются.

Если в ртути образуются малорастворимые ИМС, например CuZn, то сигналы цинка и меди искажаются: пик цинка уменьшается, так как скорость растворения цинка из осадка ИМС меньше скорости диффузии цинка, а пик меди увеличивается за счет совместного разряда меди и ИМС. Самый простой выход — уменьшить концентрацию меди и цинка в амальгаме путем разбавления раствора до 10^{-7} – 10^{-8} моль/л.

Избежать образования ИМС можно также выбором соответствующего потенциала электролиза. Если вести электролиз при $-0,8$ В, цинк не будет выделяться в амальгаму и можно без искажений оценить содержание меди. Предложен другой способ устранения влияния меди на цинк. В раствор вводят соль галлия в концентрации, в 10 раз большей концентрации меди. Галлий, растворяясь в ртути, образует с медью ИМС более прочное, чем ИМС меди с цинком, поэтому пик цинка не искажается в присутствии меди и галлия.

Контролируемое образование интерметаллических соединений можно с пользой использовать для повышения чувствительности анализа. Например, мышьяк определяют в форме его интерметаллического соединения с золотом. Для этого используют золотой или золотографитовый электроды.



Поверхностно-активные вещества (ПАВ) оказывают разнообразное мешающее влияние при проведении анализа методом ИВ. Это влияние может проявляться:

- в изменении высоты пиков (обычно высота пиков уменьшается);
- смещении потенциалов пиков;
- нарушении линейности градуировочной функции.

Исследование механизма влияния ПАВ на анодные пики определяемых элементов показывает, что наблюдаемые искажения связаны:

- с адсорбцией ПАВ на поверхности электрода, в результате чего уменьшается свободная поверхность, доступная разряду ионов;
- образованием комплексов ПАВ с определяемым элементом в объеме анализируемого раствора, которые с трудом разряжаются на электроде (необратимые процессы);
- образованием комплексов ПАВ с определяемым элементом на поверхности электрода, что может привести к ускорению разряда или увеличению поверхностной концентрации элемента (пик может при этом увеличиваться).

Для проведения правильного анализа методом ИВ необходимо разрушение и удаление ПАВ и их комплексов с определяемым элементом в растворе, а также принятие мер для уменьшения адсорбции ПАВ на поверхности электрода.

В настоящее время получили распространение следующие способы разрушения ПАВ:

- мокрое озонение;
- сухое сожжение;
- электрохимическое окисление;
- фотохимическая деструкция под действием УФ-излучения.

Разложение органических веществ химическим и пиролитическим методами подробно рассмотрены в соответствующей литературе. Электрохимическое окисление ПАВ проводится в электрохимической ячейке при обработке раствора, содержащего хлорид калия, переменным током плотностью 10^3 А/м^2 . В этом случае в результате окисления анионов хлора возникают химически активные частицы (Cl_2 , ClO^- , хлорсодержащие радикалы), окисляющие ПАВ до безвредных продуктов.

Дезактивация ПАВ под действием УФ-облучения ($\lambda \approx 230 \div 400 \text{ нм}$) является результатом первичных (фотодиссоциация, фотоокисление, фотовосстановление) или вторичных (окисление под действием свободных радикалов) фотохимических реакций. Скорость первичных фотохимических реакций зависит главным образом от природы ПАВ, длины волны света, интенсивности облучения, вторичных — от природы ПАВ и образующихся радикалов, интенсивности облучения, температуры, концентрации ПАВ и радикалов.

Практически фотодезактивацию проводят следующим образом.

1. Исследуемый раствор помещают в кварцевый стакан (кварц в отличие от стекла прозрачен для УФ-излучения).

2. В раствор вносят вещества, способные генерировать радикалы под действием УФ-излучения (H_2O_2 , НСООН , оксикислоты, комплексы Fe^{3+} с оксикислотами).

3. Облучают раствор УФ-светом.



Энергия кванта при длине волны света $\lambda = 200 \div 300$ нм достаточна для разрыва химических связей ($E = 250 \div 500$ кДж/моль). Время облучения растворов зависит от типа и концентрации ПАВ. Дополнительное введение окислителя (например, 30 мг/л H_2O_2) позволяет сократить продолжительность облучения в 1,5–2 раза. Однако слишком большая концентрация окислителя не рекомендуется, так как его избыток вызывает большой остаточный ток.

14.4. Применение методов инверсионной вольтамперометрии в анализе

Работа № 54. Определение содержания токсичных тяжелых металлов в питьевой воде методом инверсионной вольтамперометрии

Значения предельно допустимых концентрации токсичных металлов в питьевой воде представлены в табл. 14.2.

Таблица 14.2

Предельно допустимые концентрации (ПДК) токсичных металлов в питьевой воде

Элемент	Zn	Cd	Pb	Cu
ПДК, мг/л	5	0,001	0,03	1,0

Общая схема ВА анализа питьевой воды, состоящая из ряда этапов, показана на рис. 14.5.

После отбора средней пробы следует операция пробоподготовки. Цель пробоподготовки — получение определяемого вещества в электрохимически активной форме для оценки его концентрации с заданными метрологическими характеристиками.

Перед анализом проверяют готовность прибора и электродов, а также работу электрохимической ячейки на стандартных растворах.

Электрохимическая ячейка представляет собой кварцевый стаканчик с электролитом (фоном), в который опущены рабочий электрод (ртутно-пленочный) и электрод сравнения (хлоридсеребряный). Часто для уменьшения омического сопротивления в цепи в раствор помещают третий электрод — вспомогательный (хлоридсеребряный, стеклоуглеродный или платиновый).

Измерения проводят с помощью ВА-анализаторов. Программа измерений предусматривает съемку вольт-амперных кривых, пробы с добавкой

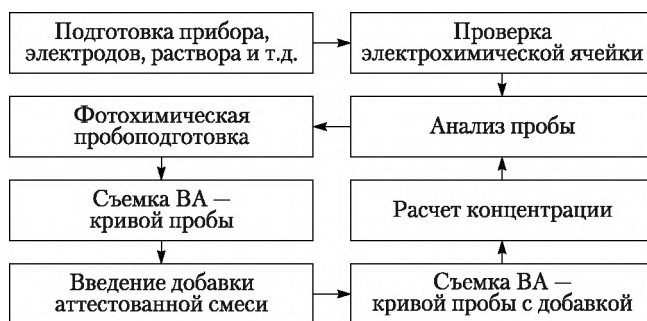


Рис. 14.5. Общая схема ВА анализа питьевой воды

стандартного раствора, расчет концентрации и погрешности измерений. В современных ВА-комплексах эти данные обрабатываются с помощью компьютера, сохраняются в архиве прибора и могут быть распечатаны.

Пробоотбор и пробоподготовка. При определении следов элементов ИВ-методом необходимо перевести их в раствор, в котором должны отсутствовать даже следы мешающих органических веществ (ОВ).

Известно, что аналитические сигналы элементов в методах ИВ искажаются под влиянием ОВ вследствие их адсорбции на электроде, их взаимодействия с ионами металлов, а также наложения сигнала восстановления или окисления ОВ на электроде. Таким образом, определению следов элементов должна предшествовать тщательная пробоподготовка. Проба перед анализом подвергается УФ-облучению в присутствии муравьиной кислоты.

При наличии в растворе ячейки нескольких элементов с достаточно разнесенными потенциалами пиков вольтамперограмма представляет собой совокупность пиков, которую также можно использовать для количественного химического анализа.

Оборудование и реагенты

Комплекс аналитический вольтамперометрический в комплекте с компьютером.

Электрод рабочий, ртутно-пленочный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Вода бидистиллированная.

Муравьиная кислота, особо чистая.

Кварцевые стаканчики на 20—25 мл.

Бумага фильтровальная.

Дозаторы с дискретностью доз до 1,0 мл или микробюретки на 1 и 2 мл.

Колбы мерные на 25 и 50 мл.

Стандартные растворы Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} с концентрацией 10,0 или 1,0 мкг в 1 мл.

Описание определения

Перед проведением измерений выполняют следующие работы: тщательную отмывку посуды, приготовление растворов, подготовку ВА-анализатора (в том числе подготовку электродов), подготовку проб.

Подготовка посуды и электродов. Ртутно-пленочный электрод формируется погружением серебряного стержня в ртуть. Хлоридсеребряный электрод заполняют 0,1М раствором KCl. Электроды вставляют в соответствующие гнезда в приборе. В три кварцевых стаканчика вносят по 10 мл бидистиллированной воды. На компьютере запускают программу к выполнению отмывки загрязнений на электродах. Проводят минимум три цикла.

Определение фонового загрязнения. В три кварцевых стаканчика вносят по 10 мл бидистиллированной воды и добавляют по 4—7 капель концентрированной муравьиной кислоты. Погружают электроды в стаканчики. На компьютере включают программу «Определение Zn, Pb, Cd, Cu в природных, сточных и питьевых водах». Проводят определение фона. Усредняют полученные данные. Если фон достаточно чистый, переходят к анализу пробы.



Анализ пробы. Отбирают пипеткой по 10 мл анализируемой воды в кварцевые стаканчики (три параллельные пробы). Снимают вольтамперограммы для пробы в пределах от $-1,2$ до $+0,05$ В. Усредняют полученные данные. Находят потенциалы пиков и определяют, какие ионы присутствуют в растворе, по приведенным ниже данным:

Катион	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
$E_p \pm 0,07, В$	$-0,9$	$-0,6$	$-0,4$	$+0,05$

При необходимости проводят вручную разметку пиков. Если качественный анализ выполнен правильно, приступают к определению содержания ионов.

Анализ пробы с добавкой. Пипеточным дозатором вводят определенный объем стандартного раствора определяемых веществ. На компьютере заполняют таблицу «Количество». Проводят измерения. Усредняют полученные данные. После окончания измерений компьютер рассчитает содержание найденных компонентов и выведет результаты на экран.

При получении удовлетворительных результатов следует записать документ в архив.

Затем следует вылить анализируемый раствор и повторить на компьютере команды «Подготовка посуды и электродов» практической части для отмывки электродов и кварцевых стаканчиков.

На рис. 14.6 представлены вольтамперограммы анализируемого раствора, содержащего ионы цинка, кадмия, свинца, меди (1), и анализируемого раствора с добавкой (2).

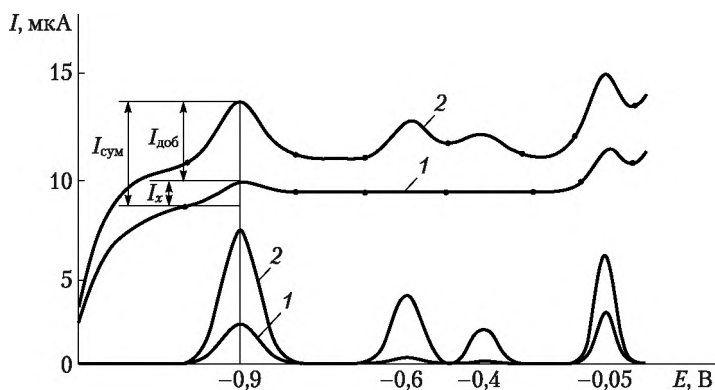


Рис. 14.6. Вольтамперограммы раствора, содержащего катионы цинка, свинца, кадмия и меди:

1 — анализируемый раствор; 2 — анализируемый раствор с добавкой

Работа № 55. Определение содержания ртути в природных водах

Ртуть и ее соединения относятся к высокотоксичным ядам. В природе ртуть может встречаться в виде солей Hg_2^{2+} , Hg^{2+} и ртутьорганических соединений (CH_3HgCl и др.).

Ион Hg_2^{2+} при определенных условиях способен диспропорционировать по реакции



Металлическая ртуть (единственный жидкий металл при комнатной температуре) очень летуча: в 1 м³ воздуха, насыщенного парами ртути при комнатной температуре, содержится 20 мг ртути. Растворимость ее в воде составляет 56 мкг/л.

Пары ртути, вдыхаемые человеком, разрушают легкие, а сама ртуть активно накапливается в головном мозге, почках и других жизненно важных органах. Еще более токсичны органические производные ртути, например хлорид метилртути CH_3HgCl , который легко образуется в природе под действием микроорганизмов из неорганических производных или металлической ртути.

Другой особенностью ртути является способность накапливаться в цепях питания. Так, ее содержание в рыбе может в 1000 раз превышать ее концентрацию в морских водорослях и планктоне, которыми эта рыба питается.

Источниками поступления ртути в окружающую среду являются ртутные батареи и электроды, вышедшие из эксплуатации лампы дневного света, краски, фунгициды и пестициды, отходы химических производств, связанных с ртутью, и др.

Предельно допустимая концентрация ртути в природной воде составляет 0,0005 мг/л.

Оборудование и реагенты

Комплекс аналитический вольтамперометрический в комплекте с компьютером.

Электрод индикаторный, золотографитовый.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Вода бидистиллированная.

Муравьиная кислота, особо чистая.

Кварцевые стаканчики на 20—25 мл.

Бумага фильтровальная.

Дозаторы с дискретностью доз до 1,0 мл или микробюретки на 1 и 2 мл.

Колбы мерные на 25 и 50 мл.

Азотная кислота, 6М раствор и концентрированная.

Пероксид водорода, 30%-ный раствор.

Раствор Au^{3+} , концентрация 100 мг/л.

Стандартный раствор Hg^{2+} , концентрация 1 мг в 1 мл (готовят растворением навески 0,1708 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе на 100 мл в присутствии 1 мл концентрированной HNO_3). Раствор с концентрацией Hg^{2+} 0,1 мг/мл готовят последовательным разбавлением.

Подготовка к работе индикаторного электрода. Графитовый электрод перед работой шлифуют на фильтре и ополаскивают бидистиллированной водой. Нанесение пленки золота на торец электрода производится электролизом раствора ионов золота(III) непосредственно при анализе. Для этого в 10,00 мл анализируемого раствора добавляют 0,04 мл 6М азотной кислоты и 0,08 мл раствора $\text{Au}(\text{III})$ с концентрацией 100 мг/л, опускают графитовый и хлоридсеребряный электроды и при потенциале 0,00 В проводят электролиз в течение 5 мин с перемешиванием раствора.



Описание определения

Перед проведением измерений выполняют следующие работы: тщательную отмывку посуды, приготовление растворов, подготовку ВА-анализатора (в том числе подготовку электродов), подготовку проб.

Определение фонового загрязнения. В три кварцевых стаканчика вносят по 10 мл бидистиллированной воды и добавляют по 4–7 капель концентрированной муравьиной кислоты. Погружают электроды в стаканчики. На компьютере загружают файл «Определение Hg в природных, сточных и питьевых водах». Проводят определение фона. Усредняют полученные данные. Если фон достаточно чистый, переходят к анализу пробы.

Анализ пробы. Отбирают пипеткой по 1,00 мл анализируемой воды в кварцевые стаканчики (три параллельные пробы), в каждый добавляют 0,1 мл 30%-ного H_2O_2 и 10 мл бидистиллированной воды. Затем стаканчики с пробой подвергаются УФ-облучению при перемешивании раствора для минерализации органических соединений ртути и мешающих анализу органических веществ.

Снимают вольтамперограммы для пробы в пределах от 0,0 до +0,9 В без электронакопления. Если наклон ВА-кривой более 45° , индикаторный электрод следует зачистить на фильтре или сменить.

Проводят процесс электронакопления при потенциале 0,0 В в течение 5 мин при перемешивании раствора.

Снимают вольтамперограммы для пробы в пределах от 0,0 до +0,9 В. Усредняют полученные данные. Потенциал максимума анодного тока ртути равен +0,55 В.

Проводят электролиз и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенной добавкой (с помощью дозатора)

Анализ пробы с добавкой. Пипеточным дозатором вводят определенный объем стандартного раствора ртути. На компьютере заполняют таблицу «Количество». Проводят измерения. Усредняют полученные данные.

На рис. 14.7 приведена вольтамперограмма ртути.

По результатам анализа компьютер рассчитает содержание ртути в пробе. При получении удовлетворительных результатов следует записать документ в архив.

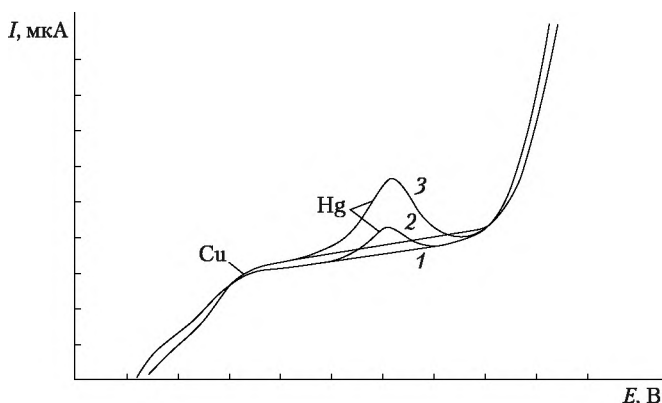


Рис. 14.7. Вольтамперограмма ртути в фоновом электролите (1), в пробе (2) и в пробе с добавкой ртути (3)

Затем следует вылить анализируемый раствор в слив и повторить на компьютере команды «Подготовка посуды и электродов» практической части для отмывки электродов и кварцевых стаканчиков.

Работа № 56. Определение содержания сурьмы(III)

Сурьма относится к рассеянным в природе элементам, сопутствует в минералах ртути, свинцу, мышьяку. Содержание сурьмы в морской воде может быть до 0,5 мг/л. Сурьма представляет собой металл белого цвета. Применяется при изготовлении сплавов.

Выброс сурьмы в почву за 100 лет составил более 600 тыс. т. Из почвы она вымывается в воду. В металлургической промышленности соединения сурьмы выбрасываются в атмосферу.

Сурьма оказывает угнетающее влияние на сердце и кровообращение человека. Она вызывает также расстройство дыхания и в большинстве случаев усиливает кожное испарение. Сурьма и ее соединения вызывают тошноту, рвоту и расстройство желудка с обмороками и общей слабостью.

ПДК сурьмы(III) для питьевой воды составляет 0,05 мг/л.

Оборудование и реагенты

Комплекс аналитический вольтамперометрический в комплекте с компьютером.

Электрод индикаторный, ртутноплочный.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

Стандартный раствор сурьмы, 0,01 мг/мл.

Соляная кислота, 0,25 н раствор.

Вода бидистиллированная.

Муравьиная кислота, особо чистая.

Кварцевые стаканчики на 20—25 мл.

Бумага фильтровальная.

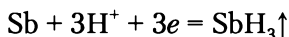
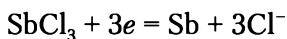
Дозаторы с дискретностью доз до 1,0 мл или микробюретки на 1 и 2 мл.

Колбы мерные на 25 и 50 мл.

Описание определения

Электрохимически активной формой в водных растворах является сурьма в степени окисления +3.

Восстановление SbCl_3 на электродах из ртути идет ступенчато по реакциям



Перед началом измерений выполняют следующие работы: тщательную отмывку посуды, приготовление растворов, подготовку ВА-анализатора (в том числе подготовку электродов), подготовку проб.

Определение фонового загрязнения. В три кварцевых стаканчика вносят по 10 мл фонового электролита (0,25 н HCl), добавляют по 5 капель концентрированной муравьиной кислоты. Погружают электроды в стаканчики. На компьютере загружают файл «Определение Sb в природных, сточ-



ных и питьевых водах». Проводят определение фона. Усредняют полученные данные. Если фон достаточно чистый, переходят к анализу пробы.

Анализ пробы. Выливают фоновый раствор из стаканчиков. Заливают по 10 мл анализируемого раствора и по 5 капель муравьиной кислоты.

Затем стаканчики с пробой подвергаются УФ-облучению при перемешивании раствора для устранения мешающих анализу органических веществ.

Проводят процесс электронакопления при потенциале $-0,5$ В в течение 2 мин при перемешивании раствора.

Снимают вольтамперограммы для пробы в пределах от $-0,5$ до $+0,1$ В. Усредняют полученные данные. Потенциал максимума анодного тока сурьмы равен $0,0$ В.

Анализ пробы с добавкой. Пипеточным дозатором вводят определенный объем ($0,02$ мл) стандартного раствора сурьмы. На компьютере заполняют таблицу «Количество». Проводят измерения. Усредняют полученные данные.

На рис. 14.8 приведена вольтамперограмма сурьмы.

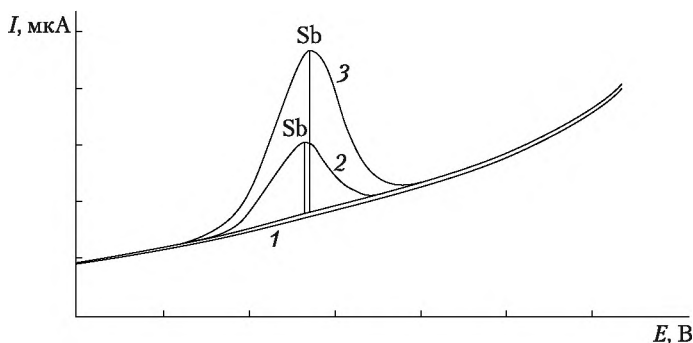


Рис. 14.8. Вольтамперограмма фоновго электролита (1), пробы (2) и пробы с добавкой сурьмы (3)

Очистка электродов. Для очистки следует вылить растворы из стаканчиков в слив, залить в них бидистиллированную воду и загрузить файл «Отмывка РПЭ 2», после чего запустить процесс очистки.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие электроды используются в полярографическом анализе?
2. Что называется высотой волны и потенциалом полу волны?
3. Каким образом можно определять потенциалы полу волн?
4. Приведите уравнение Ильковича и объясните его.
5. Каким образом можно проводить качественный и количественный полярографический анализ?
6. Какова чувствительность полярографических методов анализа?
7. Укажите области применения полярографического анализа.
8. В чем отличие классической полярографии от инверсионной вольтамперометрии?
9. Перечислите разновидности методов вольтамперометрии.
10. Какие индикаторные и электроды сравнения применяют в методе ИВА?
11. Зачем перед регистрацией полярограммы нужно удалить растворенный кислород? Какими способами это можно осуществить?
12. Назовите характеристики полярограмм: а) классической; б) ИВА.

13. Какие факторы влияют на величину предельного диффузионного тока?

14. Назовите основные стадии проведения анализа методом ИВА.

Задачи для самостоятельного решения

14.1. Постройте график и определите потенциал полуволны элемента, если при полярографировании исследуемого раствора были получены следующие данные (в числителе — отрицательные значения потенциала, в знаменателе — ток, мкА):

а) 0,025/4,8; 0,05/4,9; 0,1/5; 0,15/13; 0,175/22; 0,25/32,5; 0,35/33,5; 0,5/35,5;

б) 0,05/7; 0,1/7,5; 0,15/12,5; 0,18/25; 0,25/30; 0,30/30,8; 0,35/31,2.

14.2. Определите, какой элемент присутствует в исследуемом растворе, если при полярографировании на ртутном капальном электроде на фоне 1М раствора КОН был получен потенциал полуволны 1,03 В.

14.3. Вычислите молярную концентрацию циркония в растворе, если при анализе 25 мл исследуемого раствора была получена высота волны 30 мм, а после добавления 3 мл стандартного раствора с концентрацией 0,06М высота волны увеличилась до 35 мм.

14.4. Вычислите концентрацию кадмия в растворе, если при анализе 15 мл раствора, содержащего Cd^{2+} , высота полярографической волны кадмия составила 20,5 мм, а после добавления 2 мл стандартного раствора с концентрацией 0,053 моль/л раствора хлорида кадмия высота волны увеличилась до 24,3 мм. Ответ выразите в мг/мл. Молярная масса кадмия — 112,411 г/моль.

Тесты

Вариант 1 (по полярографии)

1. Классическая полярограмма отражает зависимость:

- а) предельного диффузионного тока от потенциала;
- б) высоты волны от тока;
- в) предельного диффузионного тока от концентрации;
- г) потенциала $E_{1/2}$ от тока.

2. Индикаторным электродом в полярографии является:

- а) донная ртуть;
- б) графит;
- в) стеклянный электрод;
- г) капля ртути.

3. Прямолинейный участок полярограммы отражает процесс:

- а) достижение предельного диффузионного тока;
- б) восстановление определяемого иона на катоде;
- в) устранения остаточного тока;
- г) диффузии иона к поверхности электрода.

4. В основе количественного полярографического анализа лежит уравнение:

- а) Ильковича $I_{\text{пр}} = KC$;
- б) Нернста $I_{\text{пр}} = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$;
- в) Фарадея $\Delta E_{1/2} = -0,059/n\lg K$;
- г) Нернста $E = E^0 + 0,059/n\lg C_x$.

5. При снятии полярограммы для хлорида индия в 1М растворе KCl были получены данные:

$-E$, В	0,550	0,562	0,575	0,587	0,600	0,612	0,625	0,650	0,675
$I_{\text{пр}}$, мкВ	0	0,64	2,36	8,41	20,50	30,21	33,75	35,00	35,00



Укажите значение потенциала полуволны $\Delta E_{1/2}$, В:

- а) $-0,597$;
- б) $0,575$;
- в) $0,625$;
- г) $-0,725$.

Вариант 2 (по инверсионной вольтамперометрии)

1. В методе ИВА в качестве индикаторного (рабочего поляризуемого) электрода используют:

- а) цинковый электрод;
- б) графитовый с пленкой ртути;
- в) каломельный;
- г) хлоридсеребряный.

2. Укажите, зачем при анализе в методе ИВА применяют ультрафиолетовое облучение:

- а) для измерения оптической плотности раствора;
- б) для удаления кислорода;
- в) для дезинфекции;
- г) с целью повышения скорости анализа.

3. Укажите, что такое пробоподготовка:

- а) подготовка раствора к анализу;
- б) подготовка вольтамперограммы;
- в) подготовка кювет;
- г) подготовка электродов.

4. Для первой стадии при проведении анализа по методу ИВА верно утверждение:

- а) происходит электрохимическое растворение концентрата анализируемого вещества с поверхности электрода;
- б) происходит накопление (за счет электролиза) анализируемого вещества из раствора на поверхности индикаторного электрода;
- в) на электрохимическую ячейку подается (переменный ток);
- г) на электрохимическую ячейку подается внешний линейно меняющийся потенциал.

5. Для определения концентрации олова в сплаве приготовлены стандартные растворы, при анализе которых методом полярографии получены следующие данные:

$C \cdot 10^6$, г/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
h волны, мм	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Массовая доля олова в 2,5 г пробы, если при анализе 50 мл раствора высота волны составила 6 мм, равна, %:

- а) $5 \cdot 10^{-4}$;
- б) $16 \cdot 10^{-4}$;
- в) $50 \cdot 10^{-4}$;
- г) $20 \cdot 10^{-4}$.



Глава 15

АМПЕРОМЕТРИЯ И КОНДУКТОМЕТРИЯ

15.1. Амперометрическое титрование

Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации электроактивного вещества при постоянном потенциале индикаторного электрода можно использовать для наблюдения за изменением содержания электроактивного вещества в растворе, в частности в процессе титрования. Такое титрование носит название *амперометрического* титрования. Различают амперометрическое титрование с одним и двумя индикаторными электродами.

В случае использования одного индикаторного электрода титрование ведут при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току индикаторного иона. Источником индикаторного иона может быть определяемый компонент, титрант, продукт реакции или специально введенное индикаторное вещество, которое вступает в реакцию с титрантом после окончания основной реакции. Потенциал индикаторного электрода в процессе титрования остается постоянным.

Поскольку сила предельного диффузионного тока пропорциональна концентрации, то кривая титрования — графическая зависимость силы тока от объема титранта — имеет вид двух прямых, пересекающихся в точке эквивалентности.

В качестве индикаторного подходит любой электрод (ртутный капающий, вращающийся твердотельный), на котором реализуются условия для появления и поддержания предельного диффузионного тока. В качестве второго электрода используется любой электрод сравнения, не поляризующийся в данных условиях определения. Обычно для этих целей применяют каломельный или хлоридсеребряный электроды сравнения.

Для определения оптимальных условий титрования предварительно измеряют поляризационные кривые для анализируемого раствора и титранта.

Для проведения амперометрического титрования можно использовать любую химическую реакцию, в результате которой удаляется или появляется индикаторный ион. Таким образом, амперометрическое титрование может применяться во всех методах объемного анализа (нейтрализации, окисления-восстановления, осаждения и комплексообразования).

При построении кривых титрования для получения строго линейной зависимости следует учитывать разбавление раствора титрантом (за исключением случая электрохимического генерирования титранта, когда разбавления не происходит). Для этого в результаты измерения тока вносится поправка на разбавление раствора:

$$I = I_{\text{изм}} \frac{V_0 + \Delta V}{V_0} = I_{\text{изм}} \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right),$$



где I — исправленное значение тока; $I_{\text{изм}}$ — измеренное значение тока; V_0 — начальный объем анализируемого раствора; ΔV — объем титранта, добавленного в анализируемый раствор.

В случае использования двух индикаторных электродов конечную точку титрования определяют по минимуму силы тока между двумя поляризованными от внешнего источника напряжения электродами. Условием протекания тока в цепи является одновременное наличие в растворе окисленной и восстановленной форм вещества. В этом случае окисленная форма восстанавливается на одном электроде, а восстановленная форма окисляется на другом. Исчезновение одного из компонентов приводит к падению силы тока до нуля. При этом в ходе титрования ток может меняться различным образом в зависимости от используемых реагентов, соотношения поверхностей электродов, температуры и т.п. Для аналитической практики важно лишь то, что в точке эквивалентности он падает до нуля.

В связи с этим можно использовать любые твердые электроды в непере-мешиваемом растворе. Поскольку в этом случае обязательным условием является обратимость применяемых окислительно-восстановительных систем, поляризация от внешнего источника может быть небольшой — менее 100 мВ.

Основные преимущества амперометрической индикации конца титрования обусловлены значительно большей чувствительностью по сравнению с потенциометрическим титрованием. Метод достаточно селективен, поскольку, подбирая потенциал индикаторного электрода, можно вести титрование определяемого иона в смеси веществ. Возможности амперометрического титрования значительно расширяются при использовании органических реактивов.

Пример 15.1. При амперометрическом титровании ацетальдегида 2,4-динитрофенилгидразином при потенциале $-1,4$ В относительно ртути были получены следующие данные:

V , мл	0,2	0,25	0,35	0,45	0,53	0,61	0,69	0,70
Ток, мкА	0	78	63	45	30	30	39	60

Найдем точку эквивалентности и содержание ацетальдегида, если титр 2,4-динитрофенилгидразина по ацетальдегиду равен $5,6 \cdot 10^{-6}$ г/л.

Решение. Из построенного графика в координатах « $I_{\text{диф}}$ — V » находим, что точка эквивалентности соответствует объему 0,55 мл 2,4-динитрофенилгидразина (рис. 15.1).

Исходя из этого вычисляют содержание ацетальдегида в исследуемом растворе по формуле $m = T \cdot V = 0,55 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} = 3,08 \cdot 10^{-6}$ г.

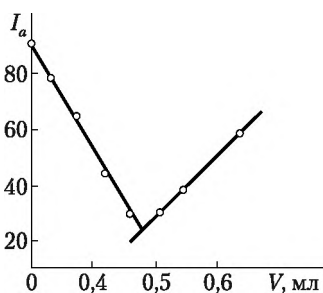


Рис. 15.1. Кривая амперометрического титрования

15.2. Применение амперометрического титрования в анализе

Работа № 57. Амперометрическое титрование цинка(II) раствором $K_4[Fe(CN)_6]$

Гексацианоферрат(II) калия образует с $Zn(II)$ малорастворимое соединение $Zn_2[Fe(CN)_6]$ ($IP = 2 \cdot 10^{-16}$) и в нейтральной среде количественно осаждает ионы $Zn(II)$. Титрование проводят на фоне K_2SO_4 по току окисления $[Fe(CN)_6]^{4-}$ на графитовом электроде при потенциале предельного анодного тока $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 1,0 В.

Оборудование и реагенты

Гексацианоферрат (II) калия, 0,0100М стандартный раствор.

Сульфат калия, 0,1М раствор.

Установка для титрования.

Ячейка с графитовым индикаторным и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Описание определения

Проверка выполнения линейной зависимости тока окисления $K_4[Fe(CN)_6]$ от его концентрации при потенциале титрования 1,0 В. В стаканчик для титрования помещают 20—30 мл раствора K_2SO_4 (электроды должны быть погружены в раствор). Торец графитового электрода *осторожно* полируют фильтровальной бумагой, вынув электрод из держателя.

Не забудьте, что поверхность электрода рекомендуется зачищать перед каждым титрованием!

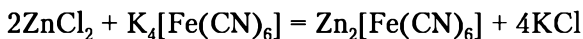
Подсоединяют электроды к установке для титрования, устанавливают на индикаторном электроде значение +1,0 В. Чистую бюретку заполняют раствором, укрепляют ее в штативе так, чтобы носик не мешал вращению стакана (*проверяют вручную!*) и раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ не попадал на электроды.

Включают мотор, вращающий стакан, и добавляют раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ порциями по 0,10 мл, фиксируя показания гальванометра после добавления каждой порции через равные (около 1 мин) промежутки времени.

По полученным данным строят график зависимости в координатах « $I_a - V(K_4[Fe(CN)_6])$ » и убеждаются в наличии линейной зависимости.

Титрование цинка(II). Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют до метки раствором K_2SO_4 . Аликвотную часть раствора 20,00 мл помещают в стакан для титрования и титруют раствором $K_4[Fe(CN)_6]$, прибавляя его либо по 0,10 мл из микробюретки, либо по 5 капель из обычной бюретки. В последнем случае дополнительно определяют объем капли. Через 1 мин после прибавления очередной порции титранта фиксируют значение тока окисления $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Для построения кривой титрования нужно иметь 3—4 значения тока до конечной точки и 3—4 значения после конечной точки титрования.

Строят кривую титрования в координатах « $I_a - V([Fe(CN)_6]^{4-})$ ». По кривой титрования находят объем титранта в конечной точке титрования (V) и рассчитывают содержание цинка (m , г) в анализируемом растворе с учетом стехиометрии реакции титрования



по формуле

$$m(\text{Zn}) = VC_M(K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) \cdot 2M(\text{Zn}) \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где $M(\text{Zn})$ — молярная масса цинка, г/моль; V — объем титранта в конечной точке титрования, мл; C_M — концентрация раствора $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, моль/л; n — число аликвотных частей раствора.

15.3. Кондуктометрия

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора. Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению. Единицей измерения электропроводности является сименс (См): $1 \text{ См} = 1/\text{Ом}$. Растворы электролитов, являясь проводниками второго рода, подчиняются закону Ома. По аналогии с проводниками первого рода электропроводность раствора электролита можно выразить следующим образом:

$$S = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{L} = \chi \cdot \frac{A}{L},$$

где S — электропроводность, См; R — сопротивление, Ом; ρ — удельное сопротивление, Ом·см; A — площадь поперечного сечения ячейки, см²; L — длина ячейки, см; χ — удельная электропроводность, См/см.

Удельная электропроводность чистого вещества зависит от его природы и температуры, а удельная электропроводность растворов определяется также природой растворенного компонента и его концентрацией.

Зависимость электропроводности растворов от температуры обычно выражается степенным рядом вида

$$\chi = \chi_0 \left(1 + \sum_{k=1} \alpha_k t^k \right),$$

где α_k — коэффициент, зависящий от природы растворенного вещества и его концентрации; t — температура, °С.

Для небольших температурных интервалов (несколько десятков градусов) приемлемая точность вычислений обычно достигается учетом первых двух членов ряда.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора, как правило, имеет немонотонный характер, что делает неоднозначной интерпретацию результатов измерений. В связи с этим вместо удельной электропроводности часто используют эквивалентную электропроводность λ (См·см²/экв), которая равна отношению удельной электропроводности к эквивалентной концентрации раствора:

$$\lambda = \frac{\chi}{C_n},$$

где C_n — эквивалентная концентрация, экв/см³.

В этом случае зависимость электропроводности от концентрации приближенно выражается уравнением

$$\lambda = \lambda^0 - a\sqrt[3]{C_n},$$

где a — константа. При уменьшении концентрации раствора (бесконечно большом разбавлении) эквивалентная электропроводность стремится к постоянному значению λ_0 , зависящему от природы раствора и температуры. Эта величина называется электропроводностью при бесконечном разбавлении или предельной электропроводностью. Иногда ее обозначают как λ_∞ .

Предельная электропроводность раствора равна сумме эквивалентных электропроводностей (подвижностей) λ_i^0 всех ионов, входящих в его состав:

$$\lambda^0 = \sum \lambda_i^0.$$

Величины эквивалентных электропроводностей ионов можно найти в соответствующих справочных таблицах (табл. 15.1).

За исключением нескольких наиболее подвижных ионов (H^+ , OH^- , $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$) эквивалентная электропроводность большинства ионов близка к 50.

Таблица 15.1

Эквивалентные электропроводности некоторых ионов (λ_i^0 , См·см²/экв) при 25°C

Катион	λ_i^0	Анион	λ_i^0
Ag ⁺	61,9	Br ⁻	78,3
Al ³⁺	40 (18°C)	BrO ₃ ⁻	55,8
Ba ²⁺	63,6	CH ₃ COO ⁻	40,9
Be ²⁺	28 (18°C)	CN ⁻	56 (18°C)
Ca ²⁺	59,5	CNS ⁻	57 (18°C)
Cd ²⁺	46 (18°C)	CO ₃ ²⁻	69,3
Co ²⁺	43 (18°C)	C ₂ O ₄ ²⁻	24,0
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	102,3	Cl ⁻	76,3
Cs ⁺	67 (18°C)	ClO ₃ ⁻	64,6
Cu ²⁺	54	ClO ₄ ⁻	67,3
Fe ³⁺	68,0	CrO ₄ ²⁻	72 (18°C)
H ⁺	349,8	F ⁻	55
K ⁺	73,5	[Fe(CN) ₆] ³⁻	100
La ³⁺	69,5	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	110,5
Li ⁺	38,7	HCO ₃ ⁻	44,5
Mg ²⁺	53,1	I ⁻	76,8
Mn ²⁺	44 (18°C)	IO ₃ ⁻	40,75
NH ₄ ⁺	73,4	IO ₄ ⁻	54,4
Na ⁺	50,1	MnO ₄ ⁻	53 (18°C)
Ni ²⁺	49 (18°C)	NO ₃ ⁻	71,4
Pb ²⁺	73	OH ⁻	197,6
Rb ⁺	67 (18°C)	PO ₄ ³⁻	69 (18°C)
Sn ²⁺	59,5	ReO ₄ ⁻	54,7
Zn ²⁺	52,8	SO ₄ ²⁻	80,0



Таким образом, получаем

$$\chi = \sum C_i z_i \lambda_i$$

где C_i — концентрация, а z_i — заряд i -го иона.

Практически измеряется не удельная электропроводность, а электропроводность некоторого объема раствора между электродами электрохимической ячейки. Поэтому

$$S_{\text{изм}} = K\chi,$$

где K — так называемая константа ячейки, величина которой зависит от площади электродов и расстояния между ними.

Как правило, величина константы определяется экспериментально по результатам измерений растворов с известной удельной электропроводностью. Обычно для этого используются растворы хлорида калия определенной концентрации. Например, удельная электропроводность раствора хлорида калия концентрацией 1 моль/л при 18°C равна 0,09827 См/см.

Различают прямую и косвенную кондуктометрию (последняя называется кондуктометрическим титрованием).

Прямая кондуктометрия находит в аналитической химии ограниченное применение в связи с тем, что электропроводность является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Другими словами, прямая кондуктометрия не обеспечивает селективность определения. Прямые кондуктометрические измерения применяются в основном для контроля качества воды, используемой в лабораторной практике или для технологических процессов. Кроме того, кондуктометрические детекторы входят в состав некоторых жидкостных хроматографов.

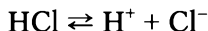
Значительно большее применение имеет *кондуктометрическое титрование*. Кондуктометрическое титрование может быть использовано для всех типов объемного анализа: кислотно-основного, окислительно-восстановительного, осаждения, комплексообразования, ионного обмена и экстрагирования. Единственным необходимым условием является участие ионов в процессе титрования. Однако если концентрация посторонних ионов в растворе велика, изменение электропроводности в процессе титрования оказывается незначительным и не может быть зафиксировано с достаточной степенью точности. Считается, что если в процессе титрования относительное изменение электропроводности не превышает $\pm 0,5\%$ (относительная ошибка измерения электропроводности современными приборами), определение становится очень неточным или вообще невозможным.

Так как электропроводность растворов линейно зависит от концентрации ионов, то кривая титрования в случае кондуктометрического титрования состоит из отрезков прямых, пересекающихся в точке эквивалентности. Если реакция титрования является обратимой и не протекает количественно, то в области точки эквивалентности кривая титрования становится нелинейной. В этом случае точка эквивалентности может быть найдена экстраполяцией линейных участков кривой титрования до их пересечения.

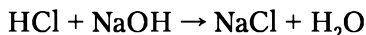
Для примера рассмотрим кондуктометрическое титрование сильной кислоты, например HCl, сильным основанием, например NaOH. Электро-



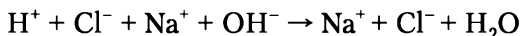
проводность исходного раствора определяется присутствием в нем ионов H^+ и Cl^- :



В процессе титрования протекает следующая химическая реакция:



или в ионном виде



До точки эквивалентности в растворе содержатся ионы водорода, натрия и хлора, поэтому электропроводность раствора χ_1 определяется соотношением

$$\chi_1 = [\text{H}^+] \cdot \lambda_{\text{H}^+} + [\text{Na}^+] \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{Cl}^-] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-}.$$

Очевидно, что $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{H}^+]_0$, где $[\text{H}^+]_0$ — начальная концентрация кислоты в растворе. Поэтому $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 - [\text{Na}^+]$. С учетом того что концентрация ионов хлора в процессе титрования не меняется, можно записать

$$\begin{aligned} \chi_1 &= ([\text{H}^+]_0 - [\text{Na}^+]) \cdot \lambda_{\text{H}^+} + [\text{Na}^+] \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{Cl}^-] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} = \\ &= [\text{H}^+]_0 \cdot \lambda_{\text{H}^+} + [\text{Cl}^-] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} - [\text{Na}^+] \cdot (\lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{Na}^+}) = \text{const}_1 - (\lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{Na}^+}) \cdot [\text{NaOH}]. \end{aligned}$$

Так как $\lambda_{\text{H}^+} > \lambda_{\text{Na}^+}$ (см. табл. 9.14), то электропроводность раствора до точки эквивалентности в процессе титрования будет линейно уменьшаться.

После точки эквивалентности раствор содержит ионы натрия, хлора и гидроксид-ионы. Поэтому

$$\chi_2 = [\text{Na}^+] \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-] \cdot \lambda_{\text{OH}^-} + [\text{Cl}^-] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-}.$$

Учитывая, что $[\text{Na}^+] = [\text{NaCl}] + [\text{NaOH}]$; $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]$; $[\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}]$, получим

$$\begin{aligned} \chi_2 &= (\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot [\text{NaCl}] + (\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{OH}^-}) \cdot [\text{NaOH}] = \\ &= \text{const}_2 + (\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{OH}^-}) \cdot [\text{NaOH}], \end{aligned}$$

т.е. электропроводность после точки эквивалентности будет линейно возрастать. Точка эквивалентности соответствует точке пересечения двух прямых, прямые имеют разный наклон: до точки эквивалентности — $\lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{Na}^+}$, после точки эквивалентности — $\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{OH}^-}$.

К достоинствам кондуктометрического титрования относится возможность высокоточных измерений даже в очень разбавленных растворах. При использовании термостатированной измерительной ячейки погрешность определения для 10^{-4} молярных растворов не превышает 2%. В некоторых случаях возможно определение одновременно нескольких веществ, например кислот, с различающимися константами диссоциации. Кондуктометрическое титрование пригодно для анализа окрашенных и мутных растворов. Графический способ нахождения конечной точки титрования позволяет избежать проблем с ее определением, возникающих из-за обратимости реакции, уменьшения ее скорости вблизи точки эквивалентности и т.п. и снижающих точность анализа.



15.4. Применение кондуктометрии в анализе

Работа № 58. Кондуктометрическое определение общей минерализации воды

В основу измерения удельной электропроводности растворов положен контактный метод с использованием четырехэлектродной кондуктометрической ячейки с фиксированной геометрией электродов и их расположения. Электроды выполнены в виде колец одинакового размера из нержавеющей стали, расположенных соосно внутри ячейки. На внешнюю пару электродов подается напряжение, которое вызывает протекание тока через исследуемую жидкость. Внутренняя пара электродов служит для измерения возникающего при омическом падении напряжения в столбе жидкости. Используя значение величины тока через раствор и омического падения напряжения, по закону Ома рассчитывают электропроводность объема жидкости между электродами. Такой метод измерения позволяет полностью устранить влияние емкостных составляющих на показания прибора. Для устранения влияния поляризации электродов и возможных электрохимических реакций на их поверхности на результаты измерений используется переменный ток с частотой 1,6 кГц.

Оборудование и реагенты

Кондуктометр.

Измерительная ячейка.

Бюретка — 1 шт.

Колбы мерные на 100 мл — 8 шт.

Стандартный раствор хлорида калия с концентрацией 37,2755 г/л.

Дистиллированная вода.

Описание определения

Доводят объем анализируемых растворов, помещенных в мерные колбы на 100 мл, дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В серию заранее пронумерованных мерных колб емкостью 100 мл из бюретки последовательно приливают 1, 5, 10, 15, 20, и 25 мл стандартного раствора хлорида калия, доводят в каждой колбе дистиллированной водой объем раствора до метки и тщательно перемешивают.

По формуле

$$C_i = \frac{C_0 \cdot V_i}{100}, \text{ г/мл,}$$

где C_i — концентрация приготовленного раствора KCl; C_0 — концентрация стандартного раствора (37,2755 г/л); V — объем стандартного раствора, мл, рассчитывают концентрации приготовленных растворов и результаты расчетов заносят в форму таблицы (табл. 15.2).

Далее измеряют электропроводность стандартных и анализируемых растворов, для чего необходимо:

- подключить измерительную ячейку к кондуктометру;
- подсоединить кондуктометр через блок питания к сети 220 В;
- залить в измерительную ячейку раствор с минимальной концентрацией KCl так, чтобы он полностью покрывал все электроды;



Результаты кондуктометрического определения общей минерализации воды

Параметр	Номера растворов						Номера задач	
	1	2	3	4	5	6	1	2
Объем стандартного раствора, мл								
Концентрация, г/л								
Электропроводность, мСм								
Общая минерализация воды, г/л								
Относительная погрешность определения, %								

• включить кондуктометр кнопкой «Вкл». Через некоторое время на экране появятся показания температуры раствора и его электропроводности в мКС или мСм;

• записать результаты измерений электропроводности в форму табл. 9.15;

• нажатием кнопки «Отм» перевести кондуктометр в режим ожидания;

• из измерительной ячейки вылить в слив раствор, сполоснуть ее дистиллированной водой и залить следующий по концентрации раствор;

• нажатием кнопки «Изм» перевести кондуктометр в рабочий режим и измерить электропроводность раствора. Результат записать в форму табл. 9.15;

• аналогичным образом измерить электропроводность всех остальных растворов и задач;

• выключить кондуктометр нажатием кнопки «Выкл» и отсоединить его от сети;

• промыть дистиллированной водой измерительную ячейку.

По результатам измерений строится график зависимости электропроводности раствора от концентрации хлорида калия и по нему определяется общая минерализация воды в анализируемых растворах. Результаты определения заносятся в форму табл. 9.15.

Зная истинное содержание C_T хлорида калия в задачах (сообщает преподаватель), можно вычислить относительную погрешность определения по формуле

$$\delta_{\text{отн}} = \frac{|C_T - C_x|}{C_T} \cdot 100\%,$$

где C_T — истинная концентрация хлорида калия в задаче; C_x — экспериментально определенная общая минерализация.

Результаты расчетов вносятся в форму табл. 9.15.

Работа № 59. Определение содержания фтора в растворах

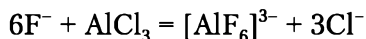
В технологии микроэлектроники широко используются фторсодержащие травители, например для травления кремния и его оксида. В то же время фтор относится к группе тех элементов, содержание которых в окружающей среде должно быть строго лимитировано. Так, содержание фтора в воде природных водоемов согласно требованиям санэпидемстанций не



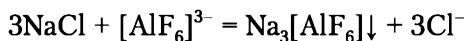
должно превышать 1,5 мг/л. Поэтому необходим контроль за концентрацией аниона F^- в отработанных технологических растворах и удаление его при необходимости. Обычно с этой целью растворы, содержащие избыток фтора, обрабатываются известью, а образующийся осадок фторида кальция удаляется в отстойник.

Кондуктометрическое титрование позволяет быстро и надежно определить содержание ионов фтора в растворе.

Определение фторидов основано на их взаимодействии с хлоридом алюминия по реакции



Образующийся комплекс отличается высокой устойчивостью ($pK = 19,84$). Если в титруемый раствор добавить хлорид натрия, то $[AlF_6]^{3-}$ будет связываться в осадок:



В связи с этим электропроводность раствора до точки эквивалентности довольно сильно понижается. После точки эквивалентности избыток титранта приводит к ее росту. Добавление спирта в раствор снижает растворимость осадка, что позволяет проводить определение в очень разбавленных растворах. Анализ не мешает присутствию в растворе анионов NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} .

Оборудование и реагенты

Кондуктометр.

Ячейка для измерения электропроводности.

Магнитная мешалка.

Мерная колба, 100 мл, 1 шт.

Хлорид алюминия, 0,05 н раствор.

Хлорид натрия, 0,1 н раствор.

Этиловый спирт.

Химический стакан емкостью 100 мл.

Бюретка для титрования.

Описание определения

Анализируемый раствор в колбе на 100,00 мл доводят водой до метки и тщательно перемешивают. В стакан емкостью 100 мл переносят аликвотную часть 25,00 мл приготовленного раствора, добавляют 5 мл 0,1 н раствора хлорида натрия и 15 мл этилового спирта. Объем раствора доводят водой до 50 мл. Кондуктометрическую ячейку присоединяют к кондуктометру. В приготовленный таким образом раствор погружают ячейку для измерения электропроводности так, чтобы электроды были полностью покрыты раствором.

Раствор титруют хлоридом алюминия при постоянном перемешивании. После добавления каждой порции титранта фиксируют величину электропроводности. Результаты измерений оформляют в виде таблицы и графика зависимости электропроводности раствора от объема титранта. По графику определяют эквивалентный объем титранта и проводят соответствующие вычисления.



Концентрация аниона фтора в растворе (г/л) определяется по формуле

$$m(\text{F}^-) = (VN)_{\text{AlCl}_3} \cdot \mathcal{E}_{\text{F}^-} \cdot n \cdot 10^{-3},$$

где $(VN)_{\text{AlCl}_3}$ — объем и нормальная концентрация хлорида алюминия; \mathcal{E}_{F^-} — молярная концентрация эквивалента фтора, равная 19 г/(моль экв); n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

В заключение определяется масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$, необходимая для обработки 1 л анализируемого раствора, с тем чтобы остаточное содержание фтора в растворе не превышало ПДК (1,5 мг/л), $\text{ПР}_{\text{CaF}_2} = 4 \cdot 10^{-11}$.

Работа № 60. Определение хлорид-ионов в природных водах

Определение хлорид-ионов в природных водах основано на их взаимодействии с нитратом ртути(II).

Хлорид ртути (II) слабо диссоциирует и сравнительно мало растворим в воде. Чувствительность кондуктометрического определения составляет 0,2 мг хлорид-ионов в титруемой пробе. Метод отличается высокой избирательностью.

Определению не мешают ионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , NO_3^- , если их концентрация не превышает концентрацию ионов хлора более чем в 25 раз.

Оборудование и реагенты

Кондуктометр.

Ячейка для измерения электропроводности.

Магнитная мешалка.

Нитрат ртути(II), 0,1 н раствор.

Азотная кислота, 1 н раствор.

Индикатор метиловый оранжевый, раствор.

Химический стакан, 100 мл.

Мерная пипетка, 50 мл.

Бюретка для титрования.

Описание определения

Аликвотную часть анализируемой воды (50,00 мл) помещают в химический стакан емкостью 100 мл. К раствору добавляет одну каплю метилового оранжевого и нейтрализуют 1 н раствором HNO_3 . После этого еще прибавляют 4—6 капель раствора азотной кислоты.

В приготовленный таким образом раствор помещают ячейку для измерения электропроводности раствора так, чтобы электроды были покрыты раствором. Анализируемый раствор титруют нитратом ртути(II), фиксируя электропроводность раствора после каждой порции титранта. До точки эквивалентности величина электропроводности почти не будет меняться, так как подвижности ионов хлора (76,4) и замещающих их нитрат-ионов (71,3) близки. Избыток титранта после точки эквивалентности вызывает резкий ее рост.

Содержание ионов хлора в воде (г) рассчитывают по формуле

$$m(\text{Cl}^-) = (VN)_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \cdot \mathcal{E}_{\text{Cl}^-} \cdot n \cdot 10^{-3},$$



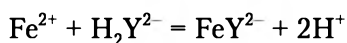
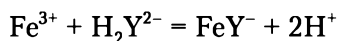
где $(VN)_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$ — объем и нормальная концентрация раствора нитрата ртути; $\mathcal{E}_{\text{Cl}^-}$ — молярная масса эквивалента хлорид-иона, равная 35,5 г/(моль · экв); n — число аликвотных частей анализируемого раствора.

Работа № 61. Дифференцированное определение солей железа(II) и (III) в травильных растворах и сточных водах

Травители на основе солей трехвалентного железа широко используются в технологии для травления тонких металлических пленок. Однако очень часто такие соли содержат в достаточно больших количествах в качестве примеси ионы железа(II). Кроме того, в процессе травления в растворе меняется соотношение концентрации $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, что влияет на эффективность процесса.

Кондуктометрическое титрование с использованием в качестве титранта двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) позволяет одновременно определить присутствие в растворе ионов двух- и трехвалентного железа.

Комплексные соединения железа(II) и железа (III) сильно отличаются по устойчивости: $pK(\text{FeY}^{2-}) = 14,33$; $pK(\text{FeY}^-) = 25,16$ (Y — анион этилендиаминтетрауксусной кислоты). Поэтому возможно последовательное титрование солей: сначала железа(II), а затем железа(III), причем протекают реакции



При титровании ионов Fe^{3+} электропроводность раствора до точки эквивалентности увеличивается, так как при реакции выделяются подвижные ионы H. После точки эквивалентности электропроводность понижается. За счет выделения ионов H^+ в раствор pH становится меньше трех. В этих условиях ионы Fe^{2+} комплекса с комплексоном III не образуют. Поэтому для определения ионов железа(II) в анализируемый раствор добавляют ацетатный буфер и продолжают титровать до определения второй точки эквивалентности. До точки эквивалентности электропроводность почти не будет меняться. После точки эквивалентности будет наблюдаться ее резкий рост. Общий вид кривой титрования представлен на рис. 15.2.

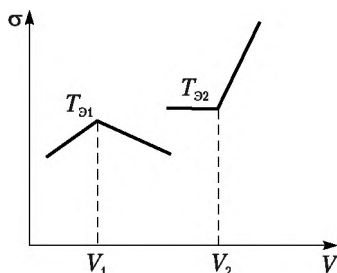


Рис. 15.2. Кондуктометрическая кривая титрования смеси железа(II) и (III) при их совместном присутствии

Оборудование и реагенты

Кондуктометр.

Ячейка для измерения электропроводности.

Магнитная мешалка.

ЭДТА, 0,1 н раствор.

Ацетатная буферная смесь, раствор с $\text{pH} = 5$.

Мерная колба, 100 мл.

Мерный цилиндр, 20 мл.

Химический стакан, 150 мл.

Бюретка для титрования.

Описание определения

Аликвотную часть анализируемого раствора (50,00 мл) переносят в химический стакан. Туда же помещают ячейку для измерения электропроводности так, чтобы электроды ее были полностью закрыты раствором. При необходимости в раствор можно добавить дистиллированную воду. Подключают ячейку к кондуктометру, и при постоянном перемешивании титруют раствор комплексом III. До первой точки эквивалентности (см. рис. 9.12) электропроводность будет повышаться, а затем, после достижения точки эквивалентности, начнет падать. В этот момент добавляют еще две-три порции титранта, фиксируя при этом электропроводность. Затем в анализируемый раствор вносят 20 мл ацетатной буферной смеси и продолжают титрование до определения второй точки эквивалентности. По результатам титрования строят кривую титрования и определяют точки эквивалентности.

Нормальную концентрацию (N) ионов Fe^{3+} определяют по формуле

$$N(\text{Fe}^{3+}) = \frac{N_{\text{ЭДТА}} \cdot V_1}{V_0},$$

где $N_{\text{ЭДТА}}$ — нормальная концентрация раствора комплекса III; V_1 — эквивалентный объем комплекса III в первой точке эквивалентности, мл; V_0 — объем аликвотной части анализируемого раствора, мл.

Концентрацию ионов Fe^{2+} определяют по формуле

$$N(\text{Fe}^{2+}) = \frac{N_{\text{ЭДТА}} \cdot (V_2 - V_1)}{V_0},$$

где V_2 — объем раствора ЭДТА во второй точке эквивалентности, мл.

Контрольные вопросы и задания

1. В чем суть метода амперометрического титрования?
2. Какие типы химических реакций используют в амперометрическом титровании?
3. Перечислите индикаторные электроды, которые можно применять в амперометрическом титровании.
4. Как определяют конечную точку амперометрического титрования?
5. Что такое электропроводность раствора? В каких единицах она рассчитывается?
6. Что такое удельная электропроводность?
7. Укажите, какая существует зависимость между удельным сопротивлением и удельной электропроводностью.



8. Укажите, какой из факторов влияет на удельную электропроводность.
9. Как зависит эквивалентная электропроводность от скорости передвижения (подвижности) катионов и анионов?

Задачи для самостоятельного решения

15.1. Определите титр раствора свинца, если при амперометрическом титровании 10,0 мл этого раствора 0,6117 н раствором сульфата калия (при $E = 1,0$ В) были получены следующие данные:

V , мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$I_{\text{диф}}$, мкА	260	198	137	75	43	42

15.2. Вычислите массовую долю свинца в исследуемом растворе, если при амперометрическом титровании 10,0 мл этого раствора 0,1235М раствором сульфата калия (при $E = 1,0$ В) были получены следующие данные:

V , мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$I_{\text{диф}}$, мкА	308	240	172	102	42	42

5.3. При амперометрическом титровании 10,0 мл раствора цинка раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ (при $E = 1,0$ В) были получены следующие данные:

V , мл	0	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3
$I_{\text{диф}}$, мкА	60	60	60	61	61	120	176	280	285

Постройте кривую титрования и определите молярную концентрацию цинка в исследуемом растворе.

15.4. Определите молярную концентрацию эквивалентов (нормальную концентрацию) раствора свинца ($E = 1,0$ В), если при амперометрическом титровании (при $E = 1,0$ В) 10,0 мл этого раствора с помощью сульфата калия с $T = 5,34 \cdot 10^{-3}$ г/мл были получены следующие данные:

V , мл	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$I_{\text{диф}}$, мкА	215	163	113	60	40	3,9

5.5. Рассчитайте, чему равна сила тока (в А), протекающего через раствор серной кислоты с массовой долей 10% ($\rho \approx 1,07$), если площадь электрода $2,5 \text{ см}^2$, расстояние между электродами 1 см, напряжение на электродах 0,5 В, удельная электропроводность $0,15 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

15.6. Определите константу диссоциации NH_4OH , если эквивалентная электропроводность $8,2 \cdot 10^{-3}$ М раствора NH_4OH равна $12,43 \text{ См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

15.7. При измерении электропроводности раствора $CaCl_2$ в воде для различных его содержаний были получены следующие данные:

$C(CaCl_2)$, %	0,5	2,5	5,0	7,5	10,0
χ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	7,00	2,92	1,80	1,28	0,94

По графику зависимости электропроводности от концентрации рассчитайте нормальную концентрацию (в экв/л) раствора $CaCl_2$, если его удельная электропроводность равна $2,00 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ($\rho \approx 1$).

15.8. При кондуктометрическом титровании сульфата натрия 0,1М раствором ацетата бария $Ba(CH_3COO)_2$ были получены следующие данные:



V(титранта), мл	0,5	1	2	3	4	5
W, См	4,00	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56

Постройте график и определите количество эквивалентов Na_2SO_4 .

15.9. При кондуктометрическом титровании 50 мл уксусной кислоты 1М раствором КОН были получены следующие данные:

V(КОН), мл	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,5	8,5
W, См	37,5	34,0	31,1	28,5	26,6	26,4	27,5	28,5

Определите титр уксусной кислоты.

Тесты

Вариант 1 (по амперометрии)

1. Укажите, для каких типов химических реакций не применяют метод амперометрического титрования:

- а) реакции нейтрализации;
- б) окислительно-восстановительные;
- в) реакции комплексообразования;
- г) реакции полимеризации.

2. В амперометрическом титровании момент эквивалентности устанавливают по зависимости:

- а) потенциал, В — объем титранта, мл;
- б) ток, мкА — объем титранта, мл;
- в) ток, мкА — потенциал, В;
- г) ток, мкА — концентрация титранта, моль/л.

3. Укажите, какие из перечисленных электродов применяются в качестве индикаторных в амперометрическом титровании:

- а) стеклянный;
- б) графитовый с ртутной пленкой;
- в) хингидронный;
- г) сурьмяный.

4. Укажите правильный ответ при следующем утверждении: амперометрическое титрование возможно в случае, когда:

- а) электроактивны и определяемое вещество, и титрант;
- б) определяемое вещество и титрант неэлектроактивны;
- в) один из компонентов (определяемое вещество или титрант) окрашены;
- г) электроактивно только определяемое вещество.

5. Точка эквивалентности при амперометрическом титровании с двумя индикаторными электродами соответствует:

- а) точке пересечения двух прямых на кривой титрования;
- б) скачку на кривой титрования;
- в) максимуму на кривой титрования;
- г) минимальному значению тока.

Вариант 2 (по кондуктометрии)

1. Укажите, по какой формуле рассчитывается электропроводность раствора:

- а) $R = \rho l / S$;
- б) $R = Sl / c$;



- в) $W = 1/R$;
- г) $W = S/R$;
- д) $W = SI/R$.

2. Укажите, какой из факторов влияет на удельную электропроводность:

- а) pH раствора;
- б) агрегатное состояние;
- в) давление;
- г) площадь электрода;
- д) природа растворенного компонента.

3. Если площадь электродов равна $11,2 \text{ см}^2$, расстояние между электродами $0,65 \text{ см}$, удельная электропроводность $0,15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то сопротивление раствора азотной кислоты равно, Ом:

- а) 0,770;
- б) 0,387;
- в) 0,077;
- г) 0,038;
- д) 0,0194.

4. Для различных концентраций NaOH в воде получены следующие удельные электропроводности растворов:

C , моль/л	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
χ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	43,8	21,3	10,3	6,77	3,94

Постройте график зависимости удельной электропроводности от молярной концентрации и определите массовую долю (в %) и титр NaOH в растворе ($\rho \approx 1 \text{ г/мл}$), если его удельная электропроводность равна $15,0 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$:

- а) 0,60 и $6 \cdot 10^{-3}$;
- б) 0,09 и $2 \cdot 10^{-2}$;
- в) 0,44 и $4 \cdot 10^{-4}$;
- г) 1,20 и $2 \cdot 10^{-1}$;
- д) 0,12 и $2 \cdot 10^{-5}$.

5. При кондуктометрическом титровании 0,05М раствора сульфата натрия 0,8М раствором гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ были получены следующие данные:

$V(\text{Ba}(\text{OH})_2)$, мл	1	2	3	4	5	6
W , См	2,68	2,50	2,48	3,18	3,75	5,10

Постройте график и определите объем раствора Na_2SO_4 , взятый для анализа:

- а) 50,4;
- б) 10,5;
- в) 15,0;
- г) 25,5;
- д) 5,0.



Литература

Основная литература

1. *Александрова, Э. А.* Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 1. Химические методы анализа : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — М. : Юрайт, 2015.
2. *Александрова, Э. А.* Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — М. : Юрайт, 2016.
3. *Алексеев, В. Н.* Количественный анализ / В. Н. Алексеев. — М. : Химия, 1974.
4. Аналитические методики для контроля пищевых продуктов и продовольственного сырья. Ч. 2. Инструментальные методы эколого-аналитического контроля / под ред. А. Б. Белова, С. Н. Быковского. — М. : Изд-во Перо, 2014.
5. *Золотов, Ю. А.* Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа : учебник для вузов / Ю. А. Золотов [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2002.
6. *Золотов, Ю. А.* Основы аналитической химии : практ. руководство : учеб. пособие для вузов / Ю. А. Золотов [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2001.
7. *Золотов, Ю. А.* Основы аналитической химии. Задачи и вопросы : учеб. пособие для студ. ун-тов, хим.-технолог., пед., с.-х., мед. и фармацевтических вузов / Ю. А. Золотов [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2002.
8. *Васильев, В. П.* Аналитическая химия : в 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа / В. П. Васильев. — М. : Дрофа, 2002.
9. *Дерфель, К.* Статистика в аналитической химии / К. Дерфель. — М. : Мир, 1994.
10. *Карпов, Ю. А.* Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. — М. : БИНОМ, 2015.
11. *Кельнер, Р.* Аналитическая химия : проблемы и подходы : в 2 т. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто [и др.]. — М. : Мир, 2004.
12. *Лурье, Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1989.
13. *Смагунова, А. Н.* Методы математической статистики в аналитической химии : учеб. пособие / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. — М. : Феникс, 2012.
14. *Цитович, И. К.* Курс аналитической химии : учеб. для с.-х. спец. вузов / И. К. Цитович. — М. : Высшая школа, 1994.

Дополнительная литература

<http://imaph.bas-net.by/JAS/rus/index.html> — Журнал прикладной спектроскопии
<http://aik-journal.ustu.ru> — Аналитика и контроль
www.achem.univ.kiev.ua/mosa — Методы и объекты химического анализа
www.cbsafety.ru/rus/about.asp — Химическая и биологическая безопасность
www.folium.ru/journals/index.php/CHEM — Химико-фармацевтический журнал
www.vmso.ru/ru/info/journal — Масс-спектрометрия
www.zhakh.ru — Журнал аналитической химии
www.zldm.ru — Заводская лаборатория. Диагностика материалов



ОТВЕТЫ

Ответы к задачам

Глава 1

- 1.3. 3,4.
1.4. 1,7.
1.5. 10,6.
1.6. $3,7 \cdot 10^{-23}$ моль/л.
1.7. 0,11 моль/л.
1.8. $1 \cdot 10^{-3}$.
1.9. 0,07
1.10. 0,04;
1.11. $[\text{H}^+] = 3,5 \cdot 10^{-6}$, $[\text{OH}] = 2,9 \cdot 10^{-9}$,
pH = 5,46.
1.12. 0,019 г.
1.13. 9,60.
1.14. 5,44.
1.16. $1,8 \cdot 10^{-8}$.
1.17. $1,0 \cdot 10^{-10}$.
1.18. $3,3 \cdot 10^{-5}$ г/л.
1.19. Да.
1.20. $6,5 \cdot 10^{-5}$.
1.21. Приблизительно в 108 раз.
1.22. В 2222 раза.

Глава 2

- 2.5. $2,9 \cdot 10^{-8}$.
2.6. Осадок образуется.
2.9. $1,4 \cdot 10^{-14}$.
2.10. $3,1 \cdot 10^{-30}$ моль/л.
2.11. $8,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л; 0,82 г.
2.12. а) MnO_4^- , б) NO_3^- .
2.13. а) HNO_2 , б) Sn^{2+} .
2.16. а) 0,092 В, б) 1,046 В.
2.17. 1,36 В
2.18. а) 0,57; б) 0,11.
2.19. а) $\lg K = 13,45$; $K = 2,8 \cdot 10^{13}$;
б) $\lg K = 63,8$; $K = 6,3 \cdot 10^{63}$.
2.20. а) 31,6; б) 52,7; в) 158.
2.21. $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,74$ В; $\varphi_{\text{Ag}^+, \text{KI}/\text{Ag}} = -0,12$ В.
2.22. 0,59 В.

Глава 4

- 4.1. 4; 2; 3; 1; 3; 3.
4.2. 5; 2; 2; 3; 4; 4.
4.3. $1,000 \cdot 10^4$; $1,200 \cdot 10^3$.

- 4.4. 10,1; 1,14; 0,345; 0,345.
4.5. $2,00 \cdot 10^2$.
4.6. а) 22,47; б) 10; в) 6,430.
4.7. а) 0,4502; б) 0,2960; в) 0,1.
4.8. а) $0,2 \cdot 10^{-3}$; б) $4,54 \cdot 10^{-2}$.
4.9. 0,147М.
4.10. $1,38 \cdot 10^{-2}$ г.
4.11. $4,8 \cdot 10^{-9}$.
4.12. а) $2,8 \cdot 10^{-2}$ г/л; б) $7,7 \cdot 10^{-2}$ г/л;
в) $2,1 \cdot 10^{-3}$ г/л; г) $8,8 \cdot 10^{-3}$ г/л.
4.13. а) $2,7 \cdot 10^{-4}$ г/мл; б) $3,3 \cdot 10^{-4}$ г/мл.
4.14. $2,3 \cdot 10^{-9}$.
4.15. $1,4 \cdot 10^{-20}$.
4.16. 5,76 г; нельзя.
4.18. 0,1375 г.
4.19. 88,52%.
4.20. 0,8 г.
4.21. С полуторным избытком прибли-
зительно 6 мл.
4.22. С полуторным избытком прибли-
зительно 42 мл.
4.23. а) 0,1374; б) 0,8704; в) 0,4291.
4.24. а) 1,047; б) 1,844; в) 0,2352.
4.25. $[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2] = 1,22 \cdot 10^{-6}$ г/л;
 $[\text{Pb}^{2+}] = 9,1 \cdot 10^{-7}$ г/л; $[\text{PO}_4^{3-}] =$
 $= 2,7 \cdot 10^{-7}$ г/л.
4.26. $2,2 \cdot 10^{-8}$; $1,1 \cdot 10^{-9}$.
4.27. ПР = $1,6 \cdot 10^{-4}$.
4.28. а) В 200 раз; б) приблизительно
в 78 раз.
4.29. $[\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = 0,023$ г/л; $[\text{CrO}_4^{2-}] =$
 $= 0,0081$ г/л; $[\text{Ag}^+] = 0,0150$ г/л.
4.30. $0,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л.
4.31. $7,07 \cdot 10^{-8}$ моль/л; в 7,8 раза.
4.32. $2,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л; в 3,6 раза.
4.33. $1,24 \cdot 10^{-6}$ моль/л.
4.34. CuCl.
4.35. $2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
4.36. а) 3,18; б) +0,015; в) 3,18 0,04.

Глава 5

- 5.1. а) 56,10; б) 136,2; в) 47,10; г) 49,04;
д) $54,01(\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{HNO}_3)$; е) 157,75;

5.2. а) 106; 53,00; б) 84,01; 84,01;
в) 49,00; 98,00; г) 34,82 (B_2O_3 соответствует $2H^+$); д) 14,008 (1 моль NH_3 — 1 моль HCl).
5.3. $58,8 \cdot 10^{-3}$ г.
5.4. а) 0,0943 н ; б) 0,0472М;
в) 0,005000 г/мл; г) 0,003440 г/мл;
5.5. 0,1044 н или 0,0522М.
5.6. 0,2000 н.
5.7. а) 0,001915 г/мл; б) 0,1122М;
0,004091 г/мл и 0,003146 г CaO /мл.
5.8. 4,2 г.
5.9. 7,0 г.
5.10. 0,1795 н.
5.11. 0,0721М.
5.12. а) 0,02699 г/мл; б) 0,03037 г $H_2C_2O_4$ /мл; в) 0,6748н.
5.13. а) 0,003325; б) 0,003647;
в) 0,004470.
5.14. а) 0,1306; б) 0,1352 н.
5.15. 182,8 мг.
5.16. 213,3 мг.
5.17. 124,3 мг.
5.18. 35,3 мл.
5.19. 26,93 мл.
5.20. 0,0866 г.
5.21. 43,9%.
5.22. 261,4 мг.
5.23. 5,06%.
5.25. 12,30.
5.26. а) 4; б) 10.
5.27. 10,6.
5.28. 6,51.
5.29. 1,203 г Na_2CO_3 и 0,5989 г $NaHCO_3$.

Глава 6

6.1. а) 1,02 В; б) 0,67 В.
6.3. а) $K = 2,8 \cdot 10^{13}$; б) $K = 6,3 \cdot 10^{63}$.
6.4. $\varphi = 1,160$ В.
6.6. $\varphi = -0,101$ В.
6.8. а) 0,005200 г/мл; б) 0,1060 н;
0,01769М; в) 0,01346 г I_2 /мл.
6.9. 2,452 г.
6.10. а) 0,002750; б) 0,0988; в) 0,006015;
г) 0,01254.
6.11. а) 0,06699; б) 0,002117.
6.12. 0,3363 н.
6.13. 0,1500 н.
6.14. 16,99 н.
6.15. 134 мг.
6.16. 50,4 %.
6.17. а) 0,1074 н; б) 0,01362 г I /мл.

6.18. а) 0,1212 н; б) 0,01538 г I /мл.
6.19. а) 0,0874 н.
6.20. а) 29,8 мл; б) 35,7 мл.
6.21. 50,4%.
6.22. 0,40 %.
6.23. 69,1 %.
6.24. 0,4469 г.
6.25. 1,96%.
6.26. 93,93%.
6.27. 0,145.

Глава 7

7.1. 0,006986; 0,01397.
7.2. 0,6797.
7.3. а) 0,002430; б) 0,005893; в) 0,02072.
7.4. а) 1,0748 и 0,5374; б) 0,02154;
в) 0,04530.
7.5. 1,4235.
7.6. 0,05795.
7.7. 283,27.
7.8. 165,51.
7.9. 6,36.
7.10. 7,07.
7.11. 179,2.

Глава 8

8.1. $15 \cdot 10^{-4}\%$.
8.2. 0,3%.
8.3. 2,36 мг/мл.
8.4. 0,67 мг/мл.
8.5. 16,7 мг/мл.
8.6. 5,75 мг/мл.
8.7. 0,032 г.
8.8. 0,00375 мг/мл.
8.9. 0,17%.
8.10. 0,05 г.
8.11. $1,845 \cdot 10^{-7}$.

Глава 9

9.4. $3,1 \cdot 10^{-3}\%$.

Глава 10

10.1. $2,0 \cdot 10^{-6}\%$.

Глава 11

11.1. $7,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 0,124 мкг.
11.2. $6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
11.3. $1,05 \cdot 10^3$.
11.4. 5,84 мг/л.
11.5. 6,93.



Глава 12

- 12.3. -1,66 В.
 12.4. -0,059 В.
 12.5. -0,187 В.
 12.6. 0,48 В.
 12.7. 0,623 В.
 12.8. 0,761 В.
 12.9. 1,401 В.

Глава 13

- 13.1. а) 0,630 В; б) 0,544 В; в) 0,312 В;
 г) 0,138 В.
 13.2. а) 0,770 В; б) 0,826 В; в) 0,877 В;
 г) 1,250 В; д) 1,282 В.
 13.3. 0,480 В.
 13.4. а) -0,591 В; б) -0,535 В; в) -0,420 В;
 д) -0,420 В; г) -0,314 В; д) -0,299 В.

Глава 14

- 14.1. а) 0,163 В; б) 0,23 В.
 14.2. Cr(IV).
 14.3. $4,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 14.4. 2,36.

Глава 15

- 15.1. $9,72 \cdot 10^{-4}$ г/мл.
 15.2. 0,105%.
 15.3. $3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 15.4. $8,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
 15.5. 0,185.
 15.6. $1,7 \cdot 10^{-5}$.
 15.7. 0,485.
 15.8. 5,5.
 15.9. $7,5 \cdot 10^{-3}$.

Ответы к тестам

Глава	Ответы на вопросы теста				
	1	2	3	4	5
1	г	в	а	а	б
2	г	в	б	б	г
3	г	б	в	б	г
4 вар. 1	а	б	а	б	г
4 вар. 2	г	б	д	а	б
5	а	в	б	в	г
6	г	б	д	а	г
7	в	а	г	д	а
8	г	в	б	а	б
9 вар. 1	г	б	а	а	б
9 вар. 2	б	в	б	г	а
10	г	а	в	а	б
11 вар. 1	а	б	б	д	в
11 вар. 2	б	в	а	а	а
12	а	а	г	а	а
13	б	а	в	г	а
14 вар. 1	а	г	б	а	а
14 вар. 2	б	б	а	б	б
15 вар. 1	г	б	б	а	г
15 вар. 2	в	д	б	а	а



Приложение

Таблица П1

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов (при 18°C)

Соединения	Степень диссоциации	$K_{\text{дис}}$
Вода H_2O	I	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Азотистая кислота HNO_2	I	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Ортоборная кислота H_3BO_3	I	$5,3 \cdot 10^{-10}$
	II	$1,8 \cdot 10^{-13}$
	III	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Тетраборная кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	I	$1 \cdot 10^{-4}$
	II	$1 \cdot 10^{-9}$
Пероксид водорода H_2O_2		$2,4 \cdot 10^{-12}$
Кремниевая кислота H_2SiO_3	I	$2 \cdot 10^{-10}$
	II	$1 \cdot 10^{-12}$
Сернистая кислота H_2SO_3	I	$1,7 \cdot 10^{-2}$
	II	$6,8 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота H_2S	I	$8,7 \cdot 10^{-8}$
	II	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Угольная кислота H_2CO_3	I	$4,31 \cdot 10^{-7}$
	II	$5,61 \cdot 10^{-11}$
Ортофосфорная кислота H_3PO_4	I	$7,9 \cdot 10^{-3}$
	II	$1 \cdot 10^{-7}$
	III	$4,5 \cdot 10^{-12}$
Хлорноватистая кислота HClO		$3,2 \cdot 10^{-8}$
Хромовая кислота H_2CrO_4	I	$1,8 \cdot 10^{-10}$
	II	$3,2 \cdot 10^{-17}$
Циановодородная кислота HCN		$4,79 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная кислота HCOOH		$1,8 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота CH_3COOH		$1,76 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид аммония NH_4OH		$1,79 \cdot 10^{-5}$



Произведения растворимости малорастворимых в воде электролитов (при 25°C)

Формула вещества	ПР	Формула вещества	ПР
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	Hg ₂ Cl ₂	$2,0 \cdot 10^{-18}$
AgCN	$2,0 \cdot 10^{-12}$	H ₂ SiO ₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$
AgCNS	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Mg(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,2 \cdot 10^{-10}$	MgS	$2,0 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ CO ₃	$6,2 \cdot 10^{-12}$	Mn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,05 \cdot 10^{-12}$	MnS	$7,0 \cdot 10^{-16}$
AgI	$1,0 \cdot 10^{-16}$	NiCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	α-NiS	$3,0 \cdot 10^{-19}$
BaCO ₃	$8,0 \cdot 10^{-9}$	β-NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$
BaC ₂ O ₄	$1,7 \cdot 10^{-7}$	Ni(OH) ₂	$7,0 \cdot 10^{-14}$
BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$1,5 \cdot 10^{-13}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2,6 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Pb(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1,0 \cdot 10^{-29}$
CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
α-CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	Sb ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-30}$
β-CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-28}$
Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-16}$	SrCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-9}$
CuC ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	SrSO ₄	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-47}$	Zn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-17}$
FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$	ZnS	$6,9 \cdot 10^{-26}$
Fe(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-16}$	α-ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Fe(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-38}$	β-ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
FeS	$4,0 \cdot 10^{-19}$	ZnSe	$1 \cdot 10^{-31}$
HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$		



Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	K_n	Комплексный ион	K_n	Комплексный ион	K_n
$[\text{AgCl}_2]^-$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]$	$5,01 \cdot 10^{-39}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$1,4 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$8,0 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5,0 \cdot 10^{-28}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-27}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-33}$
$[\text{HgS}_2]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-53}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$6,0 \cdot 10^{-17}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-31}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{-41}$	$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5,2 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,0 \cdot 10^{-16}$
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$[\text{SiF}_6]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$	$[\text{Zn}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$

Таблица П4

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

Восстановленная форма (восстановителя)	n	Окисленная форма (окислителя)	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{Li}(\text{тв})$	1	Li^+	-2,96
$\text{K}(\text{тв})$	1	K^+	-2,92
$\text{Ca}(\text{тв})$	2	Ca^{2+}	-2,76
$\text{Na}(\text{тв})$	1	Na^+	-2,71
$\text{Mg}(\text{тв})$	2	Mg^{2+}	-0,55
$\text{Al}(\text{тв})$	3	Al^{3+}	-0,30
$\text{Mn}(\text{тв})$	2	Mn^{2+}	-0,10
$\text{Zn}(\text{тв})$	2	Zn^{2+}	-0,76
S^{2-}	2	$\text{S}(\text{тв})$	-0,51
$\text{Fe}(\text{тв})$	2	Fe^{2+}	-0,44
$\text{Cd}(\text{тв})$	2	Cd^{2+}	-0,35
$\text{Ni}(\text{тв})$	2	Ni^{2+}	-0,23
$\text{Sn}(\text{тв})$	2	Sn^{2+}	-0,14
$\text{Pb}(\text{тв})$	2	Pb^{2+}	-0,13
$\text{Fe}(\text{тв})$	3	Fe^{3+}	-0,04
$\text{H}_2(\text{г})$	2	2H^+	0,00
$\text{Sn}(\text{тв})$	4	Sn^{4+}	+0,01
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	(+0,1)
Cu^+	1	Cu^{2+}	+0,17
Sn^{2+}	2	Sn^{4+}	+0,15
$\text{Sb}(\text{тв})$	3	Sb^{3+}	+0,20
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	+0,22



Восстановленная форма (восстановителя)	n	Окисленная форма (окислителя)	φ° , В
Cu(тв)	2	Cu^{2+}	+0,34
Cu(тв)	1	Cu^+	+0,52
$\text{MnO}_2(\text{тв}) + 4\text{OH}^-$	3	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,54
2I^-	2	$\text{I}_2(\text{тв})$	+0,54
$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+$	+0,57
MnO_4^{2-}	1	MnO_4^-	+0,66
Fe^{2+}	1	Fe^{3+}	+0,77
$\text{NO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}$	1	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	+0,77
Ag(тв)	1	Ag^+	+0,80
Hg(тв)	2	Hg^{2+}	+0,86
$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	8	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+$	+0,87
NO(г)	3	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	+0,96
$\text{NO(г)} + \text{H}_2\text{O}$	1	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	+0,98
2Br^-	2	$\text{Br}_2(\text{ж})$	+1,07
$2\text{H}_2\text{O}$	4	$\text{O}_2(\text{г}) + 4\text{H}^+$	+1,23
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{MnO}_2(\text{тв}) + 4\text{H}^+$	+1,24
Au(тв)	3	Au^{3+}	+1,29
2Cl^-	2	$\text{Cl}_2(\text{г})$	+1,36
$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	+1,36
$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	6	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+$	+1,44
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{PbO}_2(\text{тв}) + 4\text{H}^+$	+1,46
Au(тв)	1	Au^+	+1,50
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	5	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+1,51
$2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+1,80
2SO_4^{2-}	2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	> +1,80
$\text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{NaBiO}_3(\text{тв}) + 6\text{H}^+$	> +1,80
$\text{O}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{O}_2(\text{г}) + 2\text{H}^+$	+1,90
2F^-	2	$\text{F}_2(\text{г})$	+2,85



Интервалы перехода важнейших кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Растворитель	C, %	Окраска		Область перехода pH
			кислотной формы	щелочной формы	
Ализариновый желтый	Вода	0,1	Желтая	Фиолетовая	10,1–12,1
Тимолфталейн	90%-ный спирт	0,1	Бесцветная	Синяя	9,4–10,6
Фенолфталейн	60%-ный спирт	0,1 и 1,0	Бесцветная	Малиновая	8,2–10,0
Нейтральный красный	60%-ный спирт	0,1	Красная	Желто-коричневая	6,8–8,0
Феноловый красный	20%-ный спирт	0,1	Желтая	Красная	6,4–8,2
Лакмус (азолитмин)	Вода	0,1	Красная	Синяя	5,0–8,0
Метилловый красный	60%-ный спирт	0,1 и 0,2	Красная	Желтая	4,4–6,2
Метилловый оранжевый	Вода	0,1	Красная	Желтая	3,1–4,4
Бромфеноловый синий	Вода	0,1	Желтая	Синяя	3,0–4,6
Тропеолин 00	Вода	0,01; 0,1; 1,0	Красная	Желтая	1,4–3,2

Таблица П6

Применение металл-индикаторов для титрования некоторых ионов металлов раствором ЭДТА

Ион	Индикатор	pH _{онт}	Изменение окраски
Mg ²⁺	Ксиленоловый оранжевый	10	Фиолетовая — серая
	Метилтимоловый	11,5–12,5	Синяя — серая
	Эриохромовый Т	8–10	Винно-красная — синяя
Ca ²⁺	Арсеназо I	10	Фиолетовая — оранжевая
	Крезолфталексон	10–11	Пурпурная — розовая
	Мурексид	12–13	Красная — сине-фиолетовая
Cu ²⁺	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	3	Фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	2–3	Синяя — желтая
	Эриохромцианин R	10	Фиолетовая — желтая
Fe ³⁺	Ксиленоловый оранжевый	1–2	Красно-фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	2–3	Синяя — желтая
	Сульфосалициловая кислота	1,5–3	Фиолетовая — желтая
	Тайрон	2–3	Синяя — желтая



Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Никитина Нина Георгиевна,
Борисов Александр Григорьевич,
Хаханина Татьяна Ивановна**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебник и практикум для вузов

Под редакцией Н. Г. Никитиной

Формат 70×100 ¹/₁₆.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 30,57

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

