

545
А64
Профессиональное образование

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник



ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ


ACADEMIA

4113
100

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора А. А. ИЩЕНКО

98398

УЧЕБНИК

*Рекомендовано
Федеральным государственным автономным учреждением
«Федеральный институт развития образования»
в качестве учебника для использования в учебном процессе
образовательных учреждений, реализующих программы СПО*

*Регистрационный номер рецензии 752
от 26 декабря 2012 г. ФГАУ «ФИРО»*

12-е издание, стереотипное



Москва
Издательский центр «Академия»
2017



УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

А64

Авторы:

Ю. М. Глубоков, В. А. Головачева (гл. 1, подразд. 2.1—2.3, 3.1, 4.7, 6.1—6.3, 6.7 и гл. 9); Ю. А. Ефимова (подразд. 3.2 и 6.4); Н. К. Зайцев (гл. 11); А. А. Ищенко (гл. 8, 11); А. И. Каменев (гл. 7); В. П. Кологов (гл. 11); И. Ю. Ловчиновский (гл. 7, 11); Л. П. Маслов (подразд. 4.1—4.6); Л. Е. Романовская (гл. 11); А. П. Рысев (подразд. 3.3, 6.5, 6.6 и гл. 7); В. А. Соломонов (гл. 5); Л. И. Федорина (подразд. 2.4 и 2.5); Г. В. Фетисов (гл. 10)

Рецензенты:

заслуженный деятель науки Российской Федерации, зав. сектором химического анализа Института геологии, рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, профессор кафедры химии Курского государственного педагогического университета, д-р хим. наук *Н. Н. Басаргин*;
преподаватель Московского политехнического колледжа,
председатель цикловой комиссии специальных химических дисциплин
И. В. Августинович

98398

Аналитическая химия : учебник для студ. учреждений
А64 сред. проф. образования / [Ю. М. Глубоков, В. А. Головачева,
Ю. А. Ефимова и др.] ; под ред. А. А. Ищенко. — 12-е изд.,
стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2017. — 464 с.
ISBN 978-5-4468-3882-0

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом среднего профессионального образования по группе специальностей «Химические технологии».

Изложены теоретические основы и практическое применение наиболее распространенных химических, физико-химических и физических методов анализа неорганических и органических веществ и объектов. Рассмотрены все виды химического равновесия и его использование в качественном и количественном химических анализах. Приведены схемы анализа ионных смесей. Детально представлены основы атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и молекулярной спектроскопии, потенциометрии, а также хроматографических методов. Особое внимание уделено месту и роли биологических и биохимических методов анализа.

Для студентов учреждений среднего профессионального образования.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

© Коллектив авторов, 2004

© Коллектив авторов, 2014, с изменениями

© Образовательно-издательский центр «Академия», 2014

© Оформление. Издательский центр «Академия», 2014

ISBN 978-5-4468-3882-0

Уважаемый читатель!

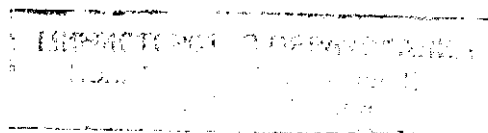
85485

Данный учебник является частью учебно-методического комплекта по группе специальностей «Химическая технология».

Учебник предназначен для изучения общепрофессиональной дисциплины «Аналитическая химия».

Учебно-методические комплекты нового поколения включают в себя традиционные и инновационные учебные материалы, позволяющие обеспечить изучение общеобразовательных и общепрофессиональных дисциплин и профессиональных модулей. Каждый комплект содержит учебники и учебные пособия, средства обучения и контроля, необходимые для освоения общих и профессиональных компетенций, в том числе и с учетом требований работодателя.

Учебные издания дополняются электронными образовательными ресурсами. Электронные ресурсы содержат теоретические и практические модули с интерактивными упражнениями и тренажерами, мультимедийные объекты, ссылки на дополнительные материалы и ресурсы в Интернете. В них включен терминологический словарь и электронный журнал, в котором фиксируются основные параметры учебного процесса: время работы, результат выполнения контрольных и практических заданий. Электронные ресурсы легко встраиваются в учебный процесс и могут быть адаптированы к различным учебным программам.



Современная химия развилась благодаря аналитическим методам; всем ее важнейшим результатам предшествовали успехи в химическом анализе.

Ф. Сабагвари, А. Робинсон
«История аналитической химии»

Предисловие

В настоящем учебнике представлен материал, являющийся введением в аналитическую химию, позволяющий ознакомиться с основными понятиями и теоретическим фундаментом этой науки, а также с некоторыми широко используемыми методами качественного и количественного анализов.

Значительное внимание уделяется разработке основных химических и физических принципов, составляющих основу используемых методов аналитической химии. Без знания этого материала осознанный выбор адекватного метода и правильная интерпретация результатов анализа трудноосуществимы.

По этой же причине введен и специальный раздел аналитической химии, который знакомит с основами метрологии химического анализа.

Рекомендации студентам по работе с учебником:

- не изучайте сразу весь текст главы: прежде просмотрите раздел, с которым хотите ознакомиться;
- особое внимание обращайтесь на те понятия и определения, которые выделены курсивом;
- прочитайте вопросы в конце главы: вы лучше поймете материал при последующем внимательном чтении, если первоначально осознаете, какие вопросы здесь рассматриваются;
- попытайтесь самостоятельно решить все примеры, рассмотренные в каждом разделе, прежде чем изучите приведенные в тексте решения;
- добивайтесь полного понимания изложенного материала; не оставляйте невыясненных вопросов; задавайте преподавателю вопросы, даже кажущиеся самыми элементарными.

Учебник предназначен для студентов колледжей и техникумов химических и химико-технологических специальностей, но может быть рекомендован старшеклассникам, желающим углубленно изучать химию, а также студентам вузов.

Авторы глубоко признательны проф., директору хим. наук Н. Н. Басаргину, чл.-корр. РАН, проф. А. Г. Дедову, проф. Ю. М. Карташеву, канд. хим. наук Е. В. Мироновой, проф. С. В. Михайлову, директору Московского политехнического лицея Е. А. Мухиной, декану ЕНФ МИТХТ, проф. В. Р. Флиду, ректору МИТХТ А. К. Фролковой за ценные замечания и обсуждение рукописи.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПРИНЦИПЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Аналитическая химия — наука о методах и средствах определения химического состава веществ и их смесей (греч. *analysis* — разделение на части).

Задачи аналитической химии:

- обнаружение, идентификация и определение составных частей (атомов, ионов, радикалов, молекул, функциональных групп) анализируемого объекта.

Соответствующий раздел аналитической химии — *качественный анализ*;

- измерение количества (концентрации или массы) составных частей анализируемого объекта или их количественных соотношений.

Соответствующий раздел аналитической химии — *количественный анализ*;

- определение последовательности соединения и взаимного расположения отдельных составных частей в анализируемом объекте.

Соответствующий раздел аналитической химии — *структурный анализ*;

- определение изменения природы и концентрации составных частей объекта во времени. Это важно для установления характера, механизма и скорости превращений, в частности для контроля технологических процессов в производстве.

Во многих методах аналитической химии используются последние достижения естественных, технических наук. Поэтому вполне закономерно рассматривать аналитическую химию как междисциплинарную науку. Методы аналитической химии широко реализуются в самых разнообразных производствах. Например, в не-

фтохимии, металлургии, при получении кислот, щелочей, соды, удобрений, органических продуктов и красителей, пластических масс, искусственных и синтетических волокон, строительных материалов, взрывчатых веществ, поверхностно-активных веществ, лекарственных препаратов, парфюмерии.

В нефтехимии и металлургии требуется аналитический контроль исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов производства.

Получение особо чистых веществ, в частности полупроводниковых материалов, невозможно без определения примесей на уровне до $10^{-9}\%$.

Химический анализ необходим при поиске и оценке полезных ископаемых. Многие выводы геохимии базируются на результатах химического анализа.

Необходимо постоянно анализировать продукты сельскохозяйственного и пищевого производства, особенно на присутствие ядохимикатов (гербицидов, дефолиантов), тяжелых металлов (ртути, свинца, кадмия и т.п.) и канцерогенных веществ (полициклических углеводородов, диоксинов).

Эффективное ведение сельскохозяйственного производства требует постоянного и систематического анализа почв, кормов, удобрений.

Наблюдение за состоянием окружающей среды — вод, атмосферного воздуха, почв — также требует проведения аналитических определений разнообразных загрязнений. Огромное значение имеет химический анализ для наук биологического цикла. Например, выяснение природы белка — задача, в сущности, аналитическая, поскольку требуется выяснить, какие аминокислоты входят в состав белка и в какой последовательности они связаны.

В медицине методы аналитической химии широко применяют при проведении разнообразных биохимических анализов.

Даже гуманитарные науки используют методы аналитической химии. На первом месте среди них стоит, пожалуй, археология. Результаты химического анализа предметов древности служат источником важной информации, позволяющим делать выводы о происхождении предметов и их возрасте.

Развитие криминалистики также немыслимо без современных методов аналитической химии.

Как и в археологии, в ней чрезвычайно важны методы, не разрушающие исследуемый образец: локальный анализ, идентификация веществ.

1.1. СТРУКТУРА СОВРЕМЕННОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Задачи, решаемые аналитической химией, весьма разнообразны. В связи с этим она использует множество методов и видов анализа. Их классифицируют по ряду признаков:

- *по природе анализируемого объекта* — *органический и неорганический анализ*. Первым исследуют органические вещества, вторым — неорганические. Условность такого деления очевидна, поскольку существуют соединения, содержащие как органические, так и неорганические составляющие, например металлоорганические соединения. Чтобы подчеркнуть область, для которой предназначен анализ, т.е. целевую направленность, используют специальные названия — *пищевой, сельскохозяйственный, фармацевтический, судебный и т.п.*;
- *характеру решаемых задач* — *качественный, количественный и структурный анализы*. Качественный анализ предназначен для обнаружения веществ, молекул, элементов (ионов), функциональных групп. Для этого используют химические реакции с характерным внешним эффектом (выделением газа, появлением, исчезновением или изменением осадка или окраски и т.п.), а также физические свойства веществ (температуры плавления или кипения, коэффициенты преломления, положение полос поглощения, испускания или люминесценции в спектре и т.д.). Как правило, используемые для указанных целей свойства не зависят от количества анализируемого вещества; их называют *интенсивными*. Примеры интенсивного свойства: цвет раствора тиоцианата железа(III), цвет пламени в присутствии ионов натрия. Количественный анализ устанавливает количество элементов, ионов, функциональных групп, молекул или радикалов. Свойства, используемые в этом анализе, зависят от количества определяемого вещества; их называют *экстенсивными*. Примерами таких свойств является масса, объем, сила тока, интенсивность спектральной линии.

Классификация методов анализа может быть проведена по *природе анализируемых составных частей объекта*.

Если таковыми составными частями объекта являются изотопы, то анализ называют *изотопным*, элементы — *элементным (атомно-ионным)*, функциональные группы — *структурно-групповым (функциональным)*, молекулы — *молекулярным*, форма

существования анализируемой частицы — *вещественным* или *фазным*.

Вид анализа показывает, какой способ, специальный прием или признак используют при выполнении определения. Если в основу анализа положен способ переведения пробы в анализируемую форму, то различают *мокрый* (с растворением) и *сухой* (без растворения); полнота определения всех компонентов пробы — *полный* и *частичный*; полнота использования анализируемого объема или поверхности пробы — *валовый* и *локальный*; характер сохранения целостности пробы — *деструктивный* (разрушающий) и *недеструктивный* (неразрушающий); расстояние между пробой и датчиком — *на месте* (на линии) и *дистанционный* и т. п.

Часто элементарные составные части в объектах присутствуют в разных формах — степенях окисления. Например, железо может присутствовать в степенях окисления 0, +2 и +3; формой же существования его могут быть оксиды, сульфиды, соли. Установлением форм существования занимается *вещественный* и(или) *фазный* анализ. Последний позволяет проводить анализ включений в неоднородных объектах, например минералах.

Метод анализа — совокупность приемов определения химического состава независимо от конкретной природы определяемого компонента и анализируемого объекта.

По природе и причине возникновения измеряемого свойства выделяют химические, физико-химические, физические и биологические методы анализа.

В *химических методах* причиной возникновения, изменения или исчезновения фиксируемого свойства является химическая реакция. В качественном анализе таким свойством являются ионные эффекты — образование или исчезновение осадка, выделение газа, появление, изменение или исчезновение окраски и свечения. В количественном анализе измеряемым свойством является объем раствора одного из взаимодействующих веществ или масса образующегося продукта.

В некоторых *физико-химических и физических методах* причиной аналитических эффектов является изменение состояния электронов или ядер атомов в результате энергетического воздействия на пробу. Аналитический отклик (сигнал) может также возникать при рассеянии изучаемым веществом электромагнитных волн или таких частиц, как электроны или нейтроны.

В *биологических методах* в качестве фиксируемого свойства используется изменение биохимических реакций, жизненно-поведенческих функций (способности к росту, размножению,

функционированию), носителями которых являются живые организмы, их органы и ткани.

По массе (в граммах) анализируемой пробы методы делят на группы: макро- — 0,1—1,0; полумикро- — 0,01—0,10; микро- — 0,001—0,010; ультрамикро- — 10^{-3} — 10^{-6} ; субмикро- — 10^{-7} — 10^{-9} .

В зависимости от объекта контроля и цели на производстве различают маркировочные, проверочные (контрольные или арбитражные), текущие анализы. Маркировочные анализы предназначены для установления химического состава сырья, потребляемого предприятиями, полупродуктов производства и готовой продукции. Они служат для установления сорта анализируемого материала. Контрольные анализы проводят при необходимости проверки или уточнения результатов маркировочных анализов с применением тех же методов, но более тщательно и точно. Арбитражные анализы по своему характеру являются контрольными анализами. Их проведение обусловлено расхождениями в результатах, полученных поставщиком и потребителем продукции. Текущие анализы необходимы для контроля за производственным процессом, внесения в него своевременных корректив и обеспечения правильного режима протекания. Такие анализы выполняют быстро и своевременно, осуществляя так называемый экспресс-анализ. Для этих целей используют прямые, легко поддающиеся автоматизации методы, например в металлургии — атомно-эмиссионные и рентгеноспектральные.

1.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ ВЕЩЕСТВ

Аналитические свойства и реакции веществ должны быть:

- *характерными*, т.е. присущими только анализируемому компоненту. Это, например, цвет, положение полосы или линии поглощения или испускания излучения в спектре, радиоактивность и т.д. Нехарактерные свойства (плотность, вязкость, поверхностное натяжение, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость и т.п.) также используют для анализа, но только, если имеется одно неизвестное вещество или один неизвестный компонент в растворе;
- *достаточно интенсивными*. Чем выше интенсивность свойства, тем меньшее количество компонента можно анализировать, т.е. тем чувствительнее метод, в основе которого лежит это

свойство. Например, интенсивность фиксируемого свойства в фотоколориметрии такова, что этим методом можно проанализировать растворы с концентрацией вещества до 10^{-7} моль/л, тогда как в рефрактометрии — только до 10^{-2} моль/л;

- неизменными (устойчивыми) по своим параметрам при изменении в определенном диапазоне условий анализа;
- однозначно связанными с природой и составом анализируемого компонента.

Если анализируемый объект, вещество первоначально не обладает такими свойствами, то их можно придать или получить искусственным путем, используя его химические аналитические свойства.

Часто используют кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные и комплексообразовательные свойства веществ. Именно эти свойства определяют способность анализируемых веществ вступать в химические реакции и позволяют либо получать продукты, обладающие приемлемыми аналитическими свойствами, либо измерить параметры реакции, несущие необходимую аналитическую информацию. Последние иногда определяют как *аналитические параметры реакции*. Это водородный показатель (рН), электродный потенциал, концентрации участников реакции, появление или растворение осадков, образование или исчезновение окрашенных компонентов системы.

В кислотно-основных реакциях измеряется значение рН и фиксируется изменение цвета индикатора; в окислительно-восстановительных реакциях изменяется электродный потенциал, фиксируется появление (перманганатометрия, титанометрия) или исчезновение (иодометрия, цериметрия) цвета в результате появления избытка одного из участников реакции. Реакции, в которых достигаются указанные эффекты, принято называть *аналитическими*. Они отличаются практически необратимым характером и высокой скоростью протекания, а также стехиометричностью. Желательно, чтобы они были избирательными и чувствительными.

Степень выполнения каждого из указанных требований определяется во многом целью проводимых аналитических операций, природой объекта, условиями проведения анализа. Такая аналитическая реакция, предназначенная для обнаружения ионов, требует поддержания определенной среды, температуры, концентрации необходимых веществ. Так, ярко-красный тиоцианатный комплекс при обнаружении Fe^{3+} образуется в нейтральной или слабокислой среде.

В щелочной среде, так же как в присутствии фторид- и оксалат-ионов, он не образуется и, как прямое следствие, окрашивание раствора не наблюдается.

Вещества, которые применяют в процессе анализа, называют *химическими реактивами*, или *реагентами*. Их различают по чистоте, области применения и целевому назначению.

По области применения реактивы разделяют на индикаторы (инд.), красители для микроскопии (к.д.м.), для хроматографии (д.хр.), для фотографии (фото), для криоскопии (кр.), для спектроскопии (спектр.), для люминофоров (лмф.), фармакопейные (фарм.) и специальные (спец.). Отдельно выделяют реактивы, применяемые в биохимии, — *биохимические препараты*. По своей чистоте реактивы указанного типа предназначены исключительно для своей области, они не содержат веществ, примесей, мешающих их применению в ней. Это не означает, что в них не содержатся примеси, не мешающие применению в других областях.

На этикетке упаковок реактивов обычно указывают наименование предприятия-изготовителя, время изготовления или годности к употреблению реактива, химическое название, формулу, возможные примеси и допустимые их количества в реактиве. Обычно последние перечисляют, указывая их название и формулы, а также массовую долю.

Однако в некоторых случаях прибегают к иной форме их представления. Например, «Кремний о.с.ч. 12^{-5} » означает, что кремний особочистый с 12 примесями, содержание которых не превышает $1 \cdot 10^{-5}\%$. В некоторых случаях указывают название не по правилам химической номенклатуры, а по имени авторов, например, реактив Чугаева, Несслера, сплав Дебарда и т.д.

Реактивы для тест-испытаний представляют носитель (бумагу, пластинку и т.п.), обработанную специальным образом соответствующим реактивом. Простейшим примером реактивов этого типа являются индикаторные бумаги, с помощью которых определяют рН среды и обнаруживают некоторые вещества.

1.3. ОБЩАЯ СХЕМА И СТАДИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Химический анализ — сложный многостадийный процесс. Непосредственному анализу предшествует выбор или разработка схемы его проведения на основании данных о природе и характе-

ристикам объекта анализа, возможных условий его проведения, имеющихся в распоряжении приборов, реагентов, требуемых метрологических характеристик, допускаемой трудоемкости, возможной экономичности и т.д. В целом анализ складывается из следующих основных стадий: пробоотбор, пробоподготовка (вскрытие пробы, отделение мешающих компонентов или их маскирование, концентрирование определяемого компонента, перевод его в аналитически активную форму), получение и измерение *аналитического свойства (аналитического сигнала)*, обработка результатов измерений и оперативная проверка точностных показателей. На практике некоторые из указанных стадий могут отсутствовать. Иногда нет необходимости растворять пробу или проводить предварительное концентрирование и разделение. Эти этапы достаточно часто исключаются, например при анализе методом эмиссионной спектроскопии, беспламенным вариантом атомной абсорбции, при измерении ИК-спектров. Все стадии аналитического процесса равноценны. Какая-либо ошибка на любой из стадий может оказать влияние на результат анализа в целом.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Укажите основные задачи аналитической химии.
2. Что понимают под качественным и количественным химическим анализом?
3. Что понимают под структурным, изотопным, элементным и молекулярным анализом?
4. Раскройте понятие «метод анализа».
5. Как различаются методы анализа по величине массы анализируемой пробы?
6. Каким условиям должны удовлетворять аналитические свойства и реакции веществ?
7. Какие стадии аналитического процесса вам известны?

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

Состав раствора выражают в виде концентрации или доли каждого из веществ. Под концентрацией принято понимать массу, объем или количество вещества в определенной массе или объеме раствора. В связи с этим различают *массовую и объемную концентрации*. Доля показывает, какую часть от общей массы, объема или числа молей всех компонентов раствора составляет интересующий компонент. Ее называют соответственно *массовой, объемной или мольной*.

В аналитической химии наряду с общими химическими понятиями широко используют ряд таких, которые присущи только ей и помогают характеризовать состав раствора. К ним относятся, прежде всего, такие понятия как эквивалент, титр, титр по определяемому веществу и т.д.

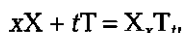
Эквивалент — условная частица вещества X, равноценная одному протону в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Понятие «эквивалент» применимо ко всем типам химических реакций и веществ, как простым, так и сложным. Чтобы показать, какая часть молекулы вещества является эквивалентом, используют понятие «фактор эквивалентности».

Фактор эквивалентности — число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Это безразмерная, рассчитываемая на основании стехиометрии реакции, величина, равная или меньше единицы:

$$f_{\text{экв}}(X) \leq 1.$$

Для кислотно-основных реакций $f_{\text{экр}}(X)$ вычисляют по числу замещенных атомов водорода, а для окислительно-восстановительных — по числу электронов, участвующих в полуреакции. Для бинарных реакций его вычисляют по отношению стехиометрических коэффициентов. В реакции:



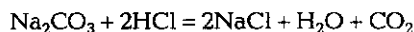
где x , t — стехиометрические коэффициенты реакции; фактор эквивалентности вещества X равен x/t , вещества T — t/x , т. е. $f_{\text{экр}}(X) = x/t$, а $f_{\text{экр}}(T) = t/x$.

Эквивалент — $1/z_X$ часть частицы вещества. При $z_X = 1$ эквивалент адекватен самой частице в целом. Число z_X (или просто z) называют *числом эквивалентности*. Оно указывает на число замещенных (присоединенных) ионов водорода или число отданных (принятых) электронов. Без указания конкретной реакции понятия «эквивалент, фактор и число эквивалентности» не имеют смысла. Фактор и число эквивалентности связаны соотношением

$$f_{\text{экр}}(X) = 1/z_X.$$

Очевидно, что всегда $z \geq 1$.

Пример. В реакции

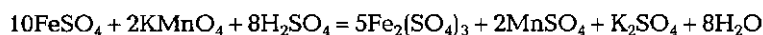


молекула Na_2CO_3 эквивалентна двум протонам. Следовательно, $1/2$ ее часть, взаимодействующая с одним протоном, является эквивалентом. Поэтому число эквивалентности Na_2CO_3 равно 2, фактор эквивалентности равен $1/2$, эквивалент — половине молекулы:

$$z_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2, \quad f_{\text{экр}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2, \quad \text{Э}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Эквивалент вещества, используя фактор эквивалентности, записывают $f_{\text{экр}}(X) X$ или $\text{Э}(X)$ и при этом указывают его величину.

Пример. В реакции



1M KMnO_4 присоединяет $5e^-$, поэтому $z_{\text{KMnO}_4} = 5$ и $f_{\text{экр}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$.

$$\text{Э}(\text{KMnO}_4) = f_{\text{экр}}(\text{KMnO}_4)\text{KMnO}_4 = 1/5 \text{KMnO}_4.$$

Принимая во внимание, что понятие моля допускает использование условных частиц любых видов, можно дать следующее определение молярной массы эквивалента вещества X :

молярная масса эквивалента вещества X — масса одного моля эквивалента этого вещества. Ее записывают и рассчитывают следующим образом:

$$M_{\text{Э(X)}} = M(f_{\text{эkv}}(\text{X})\text{X}) = f_{\text{эkv}}(\text{X})M(\text{X}) = M(\text{X})/z_{\text{X}}.$$

Все формы записи равноценны. Например, в ранее приведенных реакциях молярные массы эквивалента:

$$M_{\text{Э(Na}_2\text{CO}_3)} = M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{2} = \frac{105,99}{2} = 52,995 \text{ г},$$

$$M_{\text{Э(KMnO}_4)} = M(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,606 \text{ г}.$$

В аналитической химии широко используют закон эквивалентов, в соответствии с которым число эквивалентов взаимодействующих и образующихся веществ равно. Это означает, что в химической реакции с n эквивалентами одного вещества всегда взаимодействует n эквивалентов другого вещества и образуется по n эквивалентов каждого продукта.

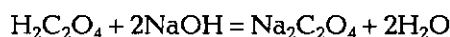
Для реакции $x\text{X} + t\text{T} = p\text{P} + q\text{Q}$ закон эквивалентов можно записать так:

$$n(\text{Э}_\text{X}) = n(\text{Э}_\text{T}) = n(\text{Э}_\text{P}) = n(\text{Э}_\text{Q})$$

или

$$n(f_{\text{эkv}}(\text{X})\text{X}) = n(f_{\text{эkv}}(\text{T})\text{T}) = n(f_{\text{эkv}}(\text{P})\text{P}) = n(f_{\text{эkv}}(\text{Q})\text{Q}).$$

Для реакции



эта запись имеет вид

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = n\left(\frac{1}{1}\text{NaOH}\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = n\left(\frac{1}{1}\text{H}_2\text{O}\right).$$

$f_{\text{эkv}}(\text{X}) = \frac{1}{z}$ при записи опускают, и поэтому приведенные равенства запишутся так:

$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = n(\text{NaOH}) = n\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = n(\text{H}_2\text{O}).$$

2.1.1. Способы выражения концентрации растворов

Молярная концентрация — отношение количества растворенного вещества к объему раствора (количество молей растворенного вещества в 1 л раствора). Это основной способ выражения концентрации растворов в соответствии с требованиями IUPAC. Обычно ее обозначают $C(X)$. После численного значения пишут моль/л или большую букву «М».

$$C(X) = \frac{n(X)}{V} \cdot 1000 = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X)V},$$

где V — объем раствора, мл.

Например, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/л или $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ М.

Молярная концентрация эквивалента — отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему этого раствора или количество молей эквивалента вещества в 1 л раствора. Форма записи: $C(f_{\text{эKB}}(X)X)$ или $C(\text{Э}_X)$.

$$C(f_{\text{эKB}}(X)X) = \frac{n(f_{\text{эKB}}(X)X)}{V} \cdot 1000 = \frac{1000m(X)}{M(f_{\text{эKB}}(X)X)V},$$

где $n(\text{Э}(X)) = n(f_{\text{эKB}}(X)X)$ — количество эквивалентов вещества, моль; V — объем раствора, мл.; $m(X)$ и $M(f_{\text{эKB}}(X)X)$ — соответственно растворенная и молярная масса эквивалента вещества, г.

При обозначении единиц измерения пишут моль/л или М и указывают фактор эквивалентности или химическую реакцию. Например, 0,5 Мн. $\text{H}_2\text{SO}_4(f_{\text{эKB}} = 1/2)$. Часто вместо указанного обозначения пишут «н» или используют термин «нормальный раствор». Для ранее приведенного примера 0,5н. H_2SO_4 или 0,5-нормальный раствор H_2SO_4 .

Молярная концентрация эквивалента всегда больше ($f_{\text{эKB}}(X) > 1$) или равна ($f_{\text{эKB}}(X) = 1$) молярной концентрации раствора. Связь между ними определяется соотношением

$$C(f_{\text{эKB}}(X)X) = \frac{C(X)}{f_{\text{эKB}}(X)} = zC(X).$$

Пример. Имеется 0,1 М раствор H_2SO_4 . Чему равна его нормальная концентрация, если $f_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$?

$$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{0,1}{\frac{1}{2}} = 0,2\text{M} \text{ (или } c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2\text{н.)}$$

Титр — масса вещества, г, содержащаяся в 1 мл раствора; обозначение: $T(X)$, г/мл:

$$T(X) = m(X)/V.$$

Титр связан с молярной и нормальной концентрацией уравнением

$$T(X) = \frac{C(X)M(X)}{1000} = \frac{C(f_{\text{эKB}}(X)X)M(f_{\text{эKB}}(X)X)}{1000}.$$

Титр является частным случаем *массовой концентрации* — массы вещества, г в 1 л раствора:

$$a(X) = T(X) \cdot 1000 = \frac{m(X) \cdot 1000}{V}, \text{ г/л.}$$

В последнее время понятие «*титр*» часто заменяют *нормировочным коэффициентом*.

Титр раствора по определяемому веществу — масса определяемого компонента X, г, реагирующая (эквивалентная) с 1 мл раствора титранта А. Он показывает число граммов определяемого вещества X, реагирующее с веществом А, содержащимся в 1 мл раствора титранта. В западной литературе его называют *титриметрическим эквивалентом*.

$$T(A/X) = m(X)/V(A).$$

Пример. $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}) = 0,0025$ показывает, что 1 мл раствора H_2SO_4 реагирует с 0,0025 г NaOH.

Титр по определяемому веществу связан с молярной и нормальной концентрацией титранта А следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} T(A/X) &= \frac{C(A)M(f_{\text{эKB}}(X)X)}{1000f_{\text{эKB}}(A)} = \frac{z(A)C(A)M(f_{\text{эKB}}(X))}{1000} = \\ &= \frac{C(f_{\text{эKB}}(A)A)M(f_{\text{эKB}}(X)X)}{1000}, \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

Данный способ выражения концентрации используют, если титрант применяют для определения только одного вещества. В других случаях целесообразно пользоваться молярными концентрациями растворов.

Таблица 2.1. Специфические способы выражения концентраций в производственной практике

Соответствующее число	Определение: масса	Расчетная формула	Назначение
Иодное число (Ич)	I_2 , г, взаимодействующего с 100 г органического продукта	$1,269(V_2 - V_1)/[m(X)]$	Определение числа двойных и тройных связей. $K = Ич/M(I_2)$
Бромное число (Бч)	Br_2 , г, взаимодействующего со 100 г органического продукта	$0,799(V_2 - V_1)/[m(X)]$	То же. $K = Ич/M(Br_2)$
Число омыления (Оч)	КОН, мг, взаимодействующего со свободными кислотами или сложными эфирами, содержащимися в 1 г продукта	$28,05(V_2 - V_1)m(X)$	Определение суммы кислотных и сложноэфирных группировок. $K = Оч/[1\ 000M(KOH)]$
Кислотное число (Кч)	КОН, мг, взаимодействующего со свободными кислотными группами (например, $COOH$), содержащимися в 1 г продукта	$5,61 V_1/[m(X)]$	Определение числа кислотных групп. $K = Оч/[1\ 000M(KOH)]$
Эфирное число (Эч)	КОН, мг, затраченного на омыление сложных эфиров, содержащихся в 1 г продукта	$28,05(V_2 - V_1)/[m(X)]$	Определение числа сложноэфирных групп. $K = Эч/[1\ 000M(KOH)]$

Примечание. V_1 и V_2 — объемы раствора титранта, добавленные соответственно к «холостой» и анализируемой пробам.

Поправочный коэффициент — число, показывающее, во сколько раз практическая концентрация (навеска) больше или меньше заданной (расчетной, теоретической).

$$k = \frac{\text{Практическая концентрация}}{\text{Расчетная концентрация}} = \frac{\text{Взятая навеска}}{\text{Расчетная навеска}}$$

Пример. Необходимо приготовить 100 мл 0,1 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Фактор эквивалентности $f_{\text{эв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1/2$.

Расчет показывает, что следует взять навеску, равную 0,6304 г. Если взяли 0,6310 г, то поправочный коэффициент $k = 0,6310/0,6304 = 1,0010$.

Обычно записывают теоретическую расчетную концентрацию, а рядом указывают поправочный коэффициент. Для приведенного примера:

$$C(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,1\text{M}(k = 1,0010).$$

Этот способ выражения концентрации удобен при серийных определениях. Его широко применяют в производственном контроле, в цеховых и заводских лабораториях.

Специфические способы выражения концентраций используют на производстве. Как правило, они показывают массу определенного вещества, вступившего во взаимодействие с определенной массой соответствующего технического продукта (смесей). Выражают их или числом граммов вещества, реагирующих со 100 г технического продукта, или числом миллиграммов этого вещества, реагирующих с 1 г этого продукта. В первом случае масса вещества составляет 0,1 массы, взятого во втором случае. Называют эти способы выражения концентрации «соответствующим числом» (табл. 2.1).

2.1.2. Доля вещества в растворе, способы ее представления

Это представление состава раствора, применимое к любым по агрегатному состоянию объектам, в долях единицы или процентах.

Массовая доля — отношение массы соответствующего компонента в растворе к общей массе этого раствора:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{раствор})} \quad \text{или} \quad \omega(X) = \frac{m(X)100\%}{m(\text{раствор})}$$

Если известны массы компонентов бинарного раствора — растворенного вещества $m(X)$ и растворителя $m(S)$, то массовую долю вещества рассчитывают по формуле

$$\omega(X) = m(X) / [m(X) + m(S)].$$

Массовая доля связана с молярной и нормальной концентрациями зависимостью:

$$\omega(X) = \frac{C(X)M(X)}{1000\rho} = \frac{C(f_{\text{экв}}(X)X)M(f_{\text{экв}}(X)X)}{1000\rho}, \text{ доли единицы,}$$

или

$$\omega(X) = \frac{C(X)M(X)}{10\rho} = \frac{C(f_{\text{экв}}(X)X)M(f_{\text{экв}}(X)X)}{10\rho}, \%$$

где ρ — плотность раствора.

Концентрации в очень разбавленных растворах выражают отношением числа частей соответствующего компонента к числу частей матрицы. Например, одна часть компонента в одном миллионе частей матрицы — часть на миллион (миллионная доля) —

$$\text{млн}^{-1}: \left(\frac{1 \cdot 100\%}{1\,000\,000} = 10^{-4}\% \right).$$

Единицы измерения концентраций таких растворов, а также их обозначения приведены в табл. 2.2.

Наряду с указанным способом представления концентрации используют другой, в основе которого лежат обозначения типа

Таблица 2.2. Форма представления концентрации сильно разбавленных растворов

Обозначение ¹	1/...	Единицы измерения ²
млн ⁻¹ (ppm)	10 ⁶ (миллион)	1 · 10 ⁻⁶ = 10 ⁻⁴ % (мкг/г, мг/кг)
млрд ⁻¹ (ppb)	10 ⁹ (миллиард)	1 · 10 ⁻⁹ = 10 ⁻⁷ % (нг/г, мкг/кг)
трлн ⁻¹ (ppt)	10 ¹² (триллион)	1 · 10 ⁻¹² = 10 ⁻¹⁰ % (пг/г, нг/кг)
квдрл ⁻¹ (ppq)	10 ¹⁵ (квадриллион)	1 · 10 ⁻¹⁵ = 10 ⁻¹³ % (фг/г, пг/кг)

¹ ppm — part per (одна на) million, ppb — ... billion, ppt — ... trillion, ppq — ... quadrillion.

² мкг — микрограмм (10⁻⁶ г), нг — нанограмм (10⁻⁹ г), пг — пикограмм (10⁻¹² г), фг — фемтограмм (10⁻¹⁵ г), аг — аттограмм (10⁻¹⁸ г).

«масса/масса» (мкг/г, мг/кг), «объем/объем» или «масса/объем» (мкг/л, мг/л).

Рассмотренный способ представления, по существу, является массовой долей. Поскольку концентрация вещества в растворе очень мала, то можно считать, что масса матрицы равна массе раствора. Отличие от общепринятого способа заключается только в форме представления (обозначении и единицах).

Пример. Содержание токсичного вещества в растворе 20 мкг/л. Выразить его содержание в массовой доле и единицах ppb.

Так как раствор очень разбавленный, его плотность считают равной 1 г/см³. Тогда массовая доля вещества в растворе:

$$\omega = \frac{20 \cdot 10^{-6}}{10^3 \cdot 1} = 2 \cdot 10^{-8}$$

или

$$2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^9 = 20 \text{ мкг/кг} = 20 \cdot 10^{-9} \text{ или } 20 \text{ млрд}^{-1} = 20 \text{ ppb.}$$

Объемная доля — отношение объема соответствующего компонента в растворе (системе) к общему объему этого раствора (системы) — используется, главным образом, для характеристики состава газовых смесей, например воздуха:

$$\varphi(X_i) = \frac{V(X_i)}{V(\text{раствор})}, \text{ или } \varphi(X_i) = \frac{V(X_i)100\%}{V(\text{раствор})}.$$

Молярная доля — отношение количества соответствующего компонента в растворе к общему количеству компонентов этого раствора:

$$\alpha(X_i) = \frac{n(X_i)}{n_{\text{общ}}}, \text{ или } \alpha(X_i) = \frac{n(X_i)100\%}{n_{\text{общ}}}.$$

Пример. Рассчитать массовую и молярную долю гидроксида калия в растворе, полученном растворением 5,61 г его в 50,00 мл воды. $M(\text{KOH}) = 56,11$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,01$.

$$\omega(\text{KOH})\% = \frac{m(\text{KOH})100\%}{m(\text{KOH}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5,61 \cdot 100\%}{5,61 + 50,00} = 10,09\%;$$

$$\alpha(\text{KOH}) = \frac{n(\text{KOH})}{n(\text{KOH}) + n(\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{m(\text{KOH})/M(\text{KOH})}{m(\text{KOH})/M(\text{KOH}) + m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{5,61/56,11}{5,61/56,11 + 50,00/18,01} = 0,0348 \text{ или } 3,48 \%$$

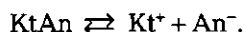
2.1.3. Электролитическая диссоциация

Процесс распада молекул вещества на ионы под действием молекул растворителя называют *электролитической диссоциацией*. В результате взаимодействия молекул вещества и растворителя в растворе образуются гидратированные положительно и отрицательно заряженные ионы (рис. 2.1). Этому способствует высокая диэлектрическая проницаемость воды ($\epsilon = 81$). Процесс диссоциации можно представить уравнением:



где Kt и An — обозначают катион и анион соответственно, имеющие заряд +1 и -1.

Обычно уравнение диссоциации вещества записывают в упрощенной форме, опуская молекулы воды:



Вещества, которые при растворении образуют ионы и тем самым придают раствору способность проводить электрический ток,

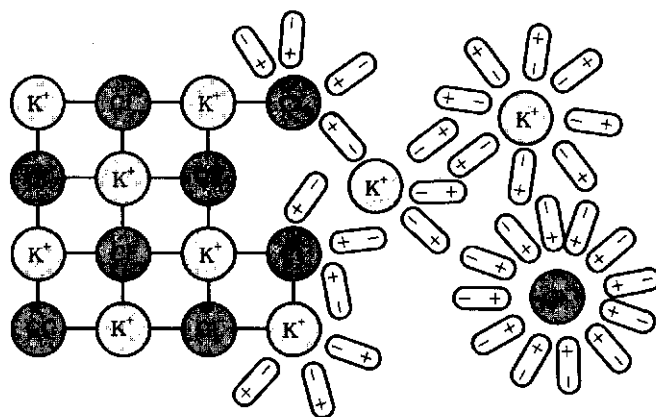


Рис. 2.1. Схема растворения соли с ионной кристаллической решеткой

называют *электролитами*. Электролиты, которые распадаются с образованием одинаковых чисел положительных и отрицательных ионов, называют симметричными ($KtAn$), разных — асимметричными (Kt_nAn_m). Если в раствор электролита опустить электроды, подключенные к источнику постоянного тока, то положительно заряженные ионы (катионы) перемещаются в сторону отрицательно заряженного электрода (*катода*), а отрицательно заряженные (анионы) — в сторону положительно заряженного электрода (*анода*).

Диссоциация — процесс обратимый. Противоположно заряженные ионы, встречаясь, притягиваясь один к другому, образуют молекулы. Для каждого вещества устанавливается в растворе определенное состояние равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами. Для одних веществ это равновесие сдвинуто в сторону образования ионов (такие вещества называют *сильными электролитами*), для других указанное равновесие наступает при диссоциации на ионы небольшой части их молекул (вещества подобного типа называют *слабыми электролитами*).

Способность вещества распадаться на ионы под действием молекул растворителя характеризуют величиной степени электролитической диссоциации или константы диссоциации.

Степень электролитической диссоциации — число, показывающее, какая часть всех растворенных молекул вещества распадается на ионы. Под всеми растворенными молекулами понимают суммарное число диссоциированных и недиссоциированных, т.е. первоначально введенных в раствор молекул. Ее выражают в долях единицы или в процентах. Величина изменяется от 0 до 1 (до 100 %):

$$\alpha = \frac{\text{Число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{Общее число растворенных молекул}}$$

Величина степени диссоциации в данном растворителе зависит от природы и концентрации растворенного вещества и температуры. Чем меньше концентрация вещества, тем больше степень его диссоциации. В сильно разбавленных растворах всех электролитов она близка к 1. Зависимость степени диссоциации от концентрации делает ее неоднозначной характеристикой способности электролита диссоциировать. Некоторым выходом из этой ситуации является договоренность между химиками оценивать величину степени диссоциации и соответственно способность диссоциировать, используя 0,1н. раствор электролита. В соответствии с этой договоренностью электролит условно считают *сильным*, если сте-

пень его диссоциации больше 30 %, слабым, если $\alpha < 3\%$ и средним по силе, если $3 < \alpha < 30\%$.

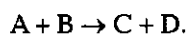
К сильным электролитам принадлежат вещества с кристаллической решеткой ионного типа и не образующие в растворе ионных пар. Примером таких веществ являются гидроксиды и соли щелочных и щелочноземельных элементов, а также хлороводородная, азотная, серная, хлорная кислоты. Слабые электролиты характеризуются наличием в растворе недиссоциированных молекул или ионных пар.

Примерами электролитов этого типа являются многие многоосновные органические и минеральные кислоты; органические основания (пиридин, анилин, уротропин), гидроксид аммония; некоторые соли (HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$) и т. д. Электролиты средней силы занимают промежуточное положение между двумя указанными группами. К ним принадлежат сернистая, плавиковая, ортофосфорная, щавелевая, винная, янтарная, лимонная, молочные кислоты, гидроксид магния и т. д.

2.2. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Закон действующих масс открыли в 1864 г. норвежские ученые К. Гульдберг (1836—1902) и П. Вааге (1833—1900). Это фундаментальный закон химии. Он является теоретической основой многих методов анализа, поскольку устанавливает связь между скоростью и молярными концентрациями («действующими массами» в устаревшей терминологии) веществ, участвующими в обратимой химической реакции. Формулируется он следующим образом: *скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Рассмотрим систему, в которой присутствуют взаимодействующие вещества А и В. Между ними идет прямая реакция



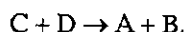
Скорость этой реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$v_1 = k_1[\text{A}][\text{B}].$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности, равный скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/л и называемый константой скорости реакции (в нашем случае k_1 —

константа скорости прямой реакции); $[A]$, $[B]$ — молярные концентрации веществ А и В.

В результате обратной реакции образуются исходные вещества:



Скорость этой обратной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций образовавшихся веществ при прямой химической реакции, т. е. С и D:

$$v_2 = k_2[C][D],$$

где k_2 — константа скорости обратной реакции; $[C]$ и $[D]$ — молярные концентрации веществ С и D.

При достижении определенных концентраций веществ А, В, С и D, скорости прямой и обратной реакций уравниваются — наступает *химическое равновесие* (рис. 2.2). Это равновесие имеет динамический характер.

Прямая и обратная реакции не прекращаются. Однако концентрации веществ остаются постоянными вследствие равенства скоростей этих реакций. Уравнение такой обратимой реакции можно представить в виде:



При равновесии $v_1 = v_2$, поэтому $k_1[A][B] = k_2[C][D]$. Поскольку k_1 и k_2 для участвующих в реакции веществ при неизменной температуре — постоянные величины, то и отношение их — величина постоянная.

Обычно эту величину обозначают K и называют *константой равновесия химической реакции*.

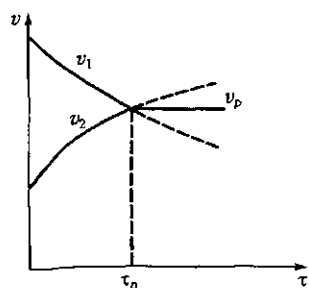


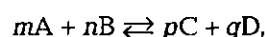
Рис. 2.2. Изменение скоростей прямой v_1 и обратной v_2 химических реакций. Установление состояния химического равновесия:

v_p — скорость химической реакции и τ_p — момент времени, соответствующие состоянию равновесия

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Это уравнение является следствием закона действия масс в применении к химическому равновесию. Его можно сформулировать так: *при обратимых реакциях равновесие наступает, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций вступающих в реакцию веществ становится равным некоторой постоянной для данной химической реакции величине, называемой константой химического равновесия.*

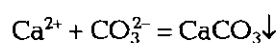
Если в уравнении реакции имеются стехиометрические коэффициенты, например, m , n , p , q :



то выражение для константы равновесия данной реакции принимает вид

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

При составлении уравнений для констант равновесия учитывают только вещества (атомы, ионы, молекулы, радикалы), которые находятся в реакционном объеме. Если реагирующие или образующиеся вещества уходят из реакционного объема (выпадают в осадок, выделяются в виде газа), то их не учитывают в уравнении константы равновесия, подразумевая, что они эффективно входят в K . Например, константа равновесия для реакции образования труднорастворимого карбоната кальция



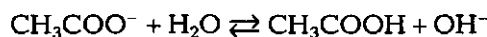
имеет вид:

$$K^* = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]_{тв}} \rightarrow K = K^* [CaCO_3] = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}].$$

Аналогично поступают при участии в реакции растворителя.

Предполагая, что концентрация растворенного вещества значительно меньше концентрации растворителя, возможно пренебречь изменением концентрации растворителя в процессе реакции. Тогда его концентрацию считают постоянной и включают в значение константы равновесия.

Например, в водном растворе при реакции гидролиза ацетата натрия:



$$K^* = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow K = K^* [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Иногда для удобства вместо величины K используют ее отрицательный десятичный логарифм — так называемую p -функцию. В таких обозначениях $pK = -\lg K$.

Константа химического равновесия K не зависит от концентрации реагирующих веществ и остается постоянной при постоянной температуре, с изменением которой ее значение изменяется. Увеличение концентраций исходных веществ приводит к увеличению выхода продуктов реакции, сдвигу равновесия в сторону их образования, т.е. вправо. Величина K при этом остается постоянной вследствие сдвига равновесия системы. Этот сдвиг происходит до тех пор, пока концентрации веществ в системе не будут соответствовать величине K . Аналогично увеличение концентрации продуктов реакции, например путем их введения в систему, вызывает сдвиг равновесия в сторону исходных веществ, т.е. влево. После каждого изменения концентраций участников обратимой химической реакции система приобретает новое состояние равновесия.

Характер влияния изменения температуры на константу равновесия определяется тепловым эффектом химической реакции. Повышение температуры вызывает ее уменьшение, если она протекает с выделением тепла, и увеличение — с поглощением тепла. Температурная зависимость может иметь экстремум. Например, вначале возрастать, а затем, с некоторой температуры, уменьшаться. Такой характер зависимости от температуры характерен для диссоциации уксусной кислоты, максимальная диссоциация которой происходит при 22,5 °С. Если в реакции участвуют газы, то значение K будет также зависеть от давления в системе.

Смещение химического равновесия при изменении условий подчиняется правилу, известному под названием *принципа Ле Шателье* (А. Ле Шателье, 1850—1936). В соответствии с этим принципом изменение одного из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия (концентрации, температуры, давления), вызывает сдвиг равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия уменьшается. На-

пример, выведение из системы вещества, выпадающего в осадок, способствует его образованию; добавление одного из реагирующих веществ способствует протеканию реакции, в которой это вещество участвует. Этот принцип применим к любым системам, находящимся в состоянии динамического равновесия.

Знание константы равновесия химической реакции позволяет:

- предсказать направление ее протекания при существующих условиях, сделать вывод о преобладании прямой или обратной реакции в системе: при $K > 1$ числитель (произведение концентраций продуктов реакции) больше знаменателя (произведения концентраций исходных веществ) преобладает прямая реакция, при $K < 1$ — обратная;
- рассчитать степень протекания (выход) реакции, найти отношение количества вещества, образовавшегося в результате ее протекания в данных условиях, к количеству вещества, которое должно было бы образоваться при условии ее протекания до конца;
- рассчитать концентрацию каждого из участников реакции в условиях равновесия при известных начальных концентрациях;
- оценить влияние на равновесие изменения концентрации каждого из реагирующих веществ, т. е. управлять направлением сдвига равновесия;
- оценить применимость химической реакции для целей анализа. Например, для количественного анализа применимы только реакции, константа равновесия которых $K > 1 \cdot 10^8$.

2.3. ГОМОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Равновесия, устанавливающиеся в однофазной однородной системе, называют *гомогенными*. К этим системам относятся газовые смеси, растворы (без осадков), смеси частично или полностью растворимых одна в другой жидкостей, жидкие кристаллы. Физические и химические свойства во всех точках таких систем одинаковы. Реакции в них протекают во всем объеме.

Растворы. Вода как растворитель, ее автопротолиз

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух или нескольких компонентов (индивидуальных веществ), относи-

тельные количества которых могут изменяться в широких пределах. Компонентами всякого раствора является растворенное вещество и растворитель. Достаточно часто бывает трудно решить, какой из компонентов раствора выполняет ту или иную роль. При образовании раствора из двух смешивающихся жидкостей растворителем считают воду, присутствующую в большем количестве. Однако это иногда не распространяется на растворы электролитов. Например, серная кислота в воде рассматривается как растворенное вещество независимо от ее концентрации. При образовании раствора путем растворения твердого или газообразного вещества растворителем обычно считают вещество, агрегатное состояние которого не изменяется и прибавление которого к раствору возможно в любых количествах без нарушения его гомогенности. Понятия «растворитель» и «растворенное вещество» не применяют по отношению к твердым растворам и газовым смесям, независимо от того, в каких соотношениях находятся в них компоненты.

Отметим некоторые особенности, характерные для растворов. Растворы, образование которых не сопровождается взаимодействием их компонентов и отклонением свойств от простой суммы характеристик растворяемого вещества и растворителя (аддитивности), принято называть *идеальными*. Наиболее близки к идеальным растворам либо те, в которых молекулы растворителя практически не взаимодействуют с молекулами растворенного вещества, либо те, в которых концентрация растворенного вещества чрезвычайно мала.

Многие их характеристики, например объем, плотность, вязкость, теплоемкость не являются простой суммой соответствующих величин для растворителя и растворенного вещества, т. е. не аддитивны. Но они, как и механические смеси, не подчиняются закону постоянства состава и закону кратных отношений. Однако во многих случаях растворяемое вещество и растворитель смешиваются ограниченно, т. е. существует состояние насыщения. Принимая во внимание указанные сложности и противоречия, следует рассматривать растворы как гомогенные системы, состоящие из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия, соотношения между которыми могут изменяться в определенных пределах. В сущности растворы — это многокомпонентные однофазные системы переменного состава.

Природа продуктов взаимодействия растворенного вещества и растворителя в значительной мере определяется природой исходных компонентов, а также внешними условиями. В конечном сче-

те это могут быть частицы, образующиеся в результате протекания реакций присоединения (сольватации), ионизации и диссоциации, ассоциации и обменного взаимодействия. Продуктами присоединения могут быть сольватированные ионы, ионные пары, молекулы, ассоциаты; обменного взаимодействия — продукты сольволиза. Например, продукты взаимодействия при растворении в воде FeCl_3 : ионы $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, H_3O^+ , $\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а уксусной кислоты: H_3O^+ , $\text{CH}_3\text{COO}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$. Между взаимодействующими частицами и продуктами их взаимодействия существует динамическое равновесие.

Процесс растворения вещества в растворителе сложен и многоступенчат. Условно его можно представить в виде следующей схемы. Вначале происходит разрыв связей между составляющими вещество частицами (атомами, ионами, молекулами) и разрушение его первоначальной структуры, например кристаллической решетки. На это затрачивается энергия, происходит поглощение тепла (эндотермический процесс). Образовавшиеся частицы распределяются по всему объему за счет диффузии. Частицы взаимодействуют с молекулами растворителя с образованием сольватов. Такое взаимодействие сопровождается выделением тепла (экзотермический процесс). Общий характер теплового эффекта процесса растворения определяется как алгебраическая сумма тепловых эффектов. Если количество энергии, затраченное на стадии разрушения первоначальной структуры, больше, чем выделившееся на стадии взаимодействия образовавшихся частиц с молекулами растворителя, то суммарный эффект растворения будет отрицательным, т. е. сопровождаться поглощением тепла. В противном случае суммарный эффект будет положительным, т. е. сопровождаться выделением тепла. В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание при эндотермическом процессе растворения приводит к увеличению, а при экзотермическом процессе — к уменьшению растворимости вещества.

Большую часть систем, с которыми приходится иметь дело в аналитической химии, представляют водные растворы. Поэтому рассмотрим свойства воды как растворителя и поведение растворенных в ней веществ.

Химический состав молекулы воды чрезвычайно прост. Однако эта простота исключительно обманчива. Связано это, прежде всего, с достаточно большим дипольным моментом ее молекулы, одновременным присутствием в молекуле воды легкодоступных свободных электронных пар, способных принимать участие в образо-

вании донорно-акцепторных связей, а также весьма подвижных атомов водорода, принимающих участие в образовании водородных связей. Указанные факторы приводят к тому, что молекулы воды отличает чрезвычайная способность к разным взаимодействиям, в том числе к диполь-дипольному, ион-дипольному и донорно-акцепторному образованию водородных связей между собой и компонентами раствора, имеющими сильно электроотрицательные атомы (F, O, N, Cl).

В результате вода практически не существует в виде отдельных молекул. В жидком состоянии каждая молекула воды находится в окружении приблизительно четырех соседних молекул, образуя почти правильный тетраэдр (рис. 2.3).

При этом связи между молекулами направлены по линии O—H от одной молекулы к атому кислорода другой. Из нескольких таких «ассоциатов» образуются агрегаты с достаточно упорядоченным расположением молекул воды, соответствующим определенному типу кристаллической структуры. Такие агрегаты не отличаются устойчивостью, они разрушаются в одних местах и образуются в других, но присутствуют постоянно. Единой точки зрения на их природу нет. Некоторые исследователи считают их мерцающими скоплениями (кластерами), другие — структурами, подобными льду, или смесью агрегатов со структурой льда и кварца.

В отличие от твердого тела отмеченная в воде упорядоченность постепенно исчезает с увеличением расстояния от рассматриваемой молекулы. В целом для воды, как и для ряда других жидкостей, характерен ближний порядок при отсутствии дальнего. Ясно одно: в воде межмолекулярные водородные связи приводят к существенному структурному ее упорядочению.

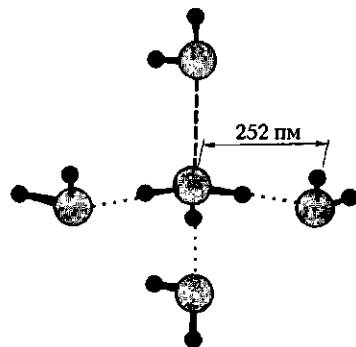
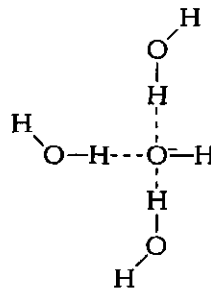
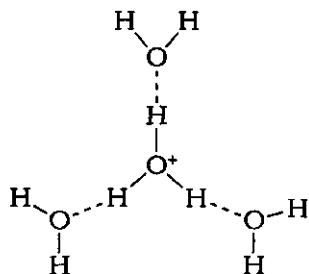


Рис. 2.3. Ближайшее окружение молекулы воды в жидком состоянии

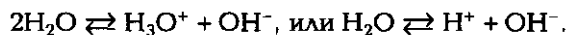
Вода обладает некоторой электропроводностью. Появление ионов, вызывающих электропроводность, является следствием ионизации отдельных молекул воды. Вполне возможно, что тепловое движение молекул внутри упорядоченных структур приводит к ослаблению и разрыву одной из связей O—H. После разрыва происходят присоединение протона и гидроксид-группы к молекуле воды за счет превращения ранее существовавшей водородной

связи в донорно-акцепторную и образование соответствующих гидратированных ионов оксония H_3O^+ и гидроксид-иона $\text{H}_3\text{O}_2^- \times (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-)$. Наиболее устойчивы из них в случае иона оксония H_3O_4^+ и H_7O_3^- .

0,8-0,9



Электролитическую диссоциацию воды представляют уравнением



Процессы образования ионов за счет переноса протона при участии только молекул растворителя называют *самоионизацией* или *автопротолизом* растворителя. Их, как и всякие равновесия, в соответствии с законом действия масс характеризуют константой

$$K^* = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16} \text{ при } t = 25^\circ\text{C} (298 \text{ K}).$$

Объединяя две постоянные: K и $[\text{H}_2\text{O}]$, получаем новую постоянную величину — *константу автопротолиза* или *ионное произведение* воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K[\text{H}_2\text{O}] = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,346 = 1,03 \cdot 10^{-14},$$

$$\text{где } [\text{H}_2\text{O}] = \frac{m(\text{H}_2\text{O})_{25^\circ\text{C}}}{M[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{997,07}{18,0153} = 55,346 \text{ моль/л.}$$

Постоянство значения ионного произведения воды означает, что при любом изменении концентрации ионов гидроксония и гидроксида их произведение при каждой данной температуре остается неизменным. Это возможно, но только если увеличение концентрации одного из них вызывает соответствующее уменьшение концентрации другого. Например, добавление к воде сильной

одноосновной кислоты до 0,01М концентрации приводит к тому, что концентрация гидроксид-ионов уменьшается при 25 °С (298 К) до 10^{-12} моль/л

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Из уравнения автопротолиза видно, что ионы гидроксония и гидроксида образуются в равных количествах. Следовательно, при отсутствии в воде посторонних веществ их концентрации будут равны:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Константу автопротолиза для удобства представляют в виде р-функции константы автопротолиза, т.е. ее отрицательного десятичного логарифма:

$$pK_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg 1,0 \cdot 10^{-14} = 14.$$

Концентрацию протонов и ионов гидроксида также представляют в виде их р-функций. Соответственно, водородный показатель: $p\text{H} = -\lg[\text{H}^+]$; гидроксидный показатель: $p\text{OH} = -\lg[\text{OH}^-]$.

Сумма водородного и гидроксидного показателей в воде постоянна и равна показателю константы автопротолиза. При 298 К:

$$pK_{\text{H}_2\text{O}} = p\text{H} + p\text{OH} = 14.$$

С повышением температуры значения степени и константы диссоциации увеличиваются.

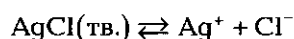
2.4. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ «РАСТВОР—ОСАДОК»

Реакции осаждения труднорастворимых соединений и их растворения широко применяют в аналитической химии для обнаружения ионов и их разделения. Кроме того, их используют для количественных определений в гравиметрии и титриметрии.

В этих реакциях устанавливается равновесие между кристаллами малорастворимого в воде сильного электролита и его ионами в растворе. Система, состоящая из насыщенного раствора и осадка, называется гетерогенной (неоднородной) системой. Равновесия в таких системах и будут рассмотрены подробнее.

2.4.1. Произведение растворимости

В насыщенном водном растворе малорастворимого в воде сильного электролита устанавливается равновесие между кристаллами твердого вещества (осадком) и его ионами, находящимися в растворе. Например,



В этом случае идут два противоположных процесса. Ионы серебра и хлорид-ионы, из которых построены кристаллы хлорида серебра, диполями воды отрываются от поверхности осадка и переходят в раствор в виде гидратированных ионов, которые сталкиваются с поверхностью осадка и осаждаются на нем.

Выражение, отражающее приведенное равновесие, имеет вид:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_S(\text{AgCl}),$$

где $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ — равновесные концентрации соответствующих ионов в насыщенном растворе, моль/л; $K_S(\text{AgCl})$ — произведение растворимости хлорида серебра.

Таким образом, *произведение растворимости* — произведение молярных концентраций катионов и анионов малорастворимого сильного электролита в его насыщенном растворе при данной температуре. Его обозначают символом K_S , указывая в скобках формулу соединения. Величина K_S для каждого малорастворимого соединения постоянна при постоянной температуре и не зависит от концентрации ионов. При написании выражения для произведения растворимости необходимо учитывать, что концентрация каждого иона входит в него в степени, равной числу этих ионов в молекуле. Например,

$$K_S(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}];$$

$$K_S(\text{PbF}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2;$$

$$K_S(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-];$$

$$K_S(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Для малорастворимого электролита с формулой M_gA_h :

$$K_S(M_gA_h) = [M^{h+}]^g[A^{g-}]^h.$$

Использование произведения растворимости позволяет сделать важные для аналитического процесса выводы и провести необходимые расчеты.

В насыщенном растворе малорастворимого соединения произведение концентраций ионов в растворе равно произведению растворимости. Например, для соединения МА:

$$[M^+][A^-] = K_S(MA).$$

Для этого же соединения, если произведение концентраций его ионов в растворе меньше произведения растворимости, т.е. $[M^+][A^-] < K_S(MA)$, раствор не насыщен. Осадок при этом не образуется.

Если произведение концентраций ионов в растворе будет больше произведения растворимости, т.е. $[M^+][A^-] > K_S(MA)$, из раствора будет выпадать осадок. При этом концентрация одного из ионов малорастворимого электролита может быть больше концентрации другого иона.

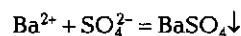
Итак, свойство насыщенного раствора сохранять постоянным произведение концентраций ионов в соответствующих степенях называют правилом произведения растворимости.

Отметим, что произведениями растворимости можно пользоваться для соединений электролитов, концентрации которых в растворе не превышают 0,01 моль/л.

Правило произведения растворимости позволяет обосновать условия осаждения осадков, вычислить их растворимость и т.д.

Пример. Выпадет ли осадок сульфата бария при смешении одинаковых объемов 0,002М растворов сульфата натрия (Na_2SO_4) и хлорида бария ($BaCl_2$)?

Решение. Запишем уравнение химической реакции в краткой ионной форме:



После смешения растворов сильных электролитов концентрации ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} :

$$[Ba^{2+}] = \frac{C_0(Ba^{2+})}{2} = \frac{0,002}{2} = 0,001 \text{ моль/л,}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{C_0(SO_4^{2-})}{2} = \frac{0,002}{2} = 0,001 \text{ моль/л,}$$

где $C_0(Ba^{2+})$ и $C_0(SO_4^{2-})$ — концентрации ионов до смешения растворов.

Произведение этих концентраций: $C_0(Ba^{2+})C_0(SO_4^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-6}$, а $K_S(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Поскольку $1 \cdot 10^{-6} > K_S(BaSO_4)$, то сульфат бария выпадет в осадок.

2.4.2. Вычисления растворимости по величине произведения растворимости и произведения растворимости по известной растворимости

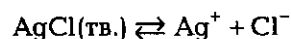
По опытным данным о растворимости малорастворимых электролитов рассчитывают их произведения растворимости. Обратная задача — вычисляют растворимость на основании табличных данных о произведениях растворимости. При этом необходимо помнить, что растворимость веществ может быть выражена в разных единицах (моль/л; мг/мл; мг/л), а в K_S входят концентрации ионов в моль/л.

Вычисления, связанные с образованием и растворением осадков, выполняют по следующей схеме:

- составляют уравнение диссоциации электролитов, образующих ионы, участвующие в реакции осаждения;
- составляют ионные сокращенные уравнения образования осадков;
- записывают выражение произведения растворимости в соответствии с ионным уравнением, описывающим образование осадка, и находят значение K_S по таблицам;
- вычисляют равновесные концентрации ионов, моль/л;
- вычисляют растворимость или K_S .

Вычисление растворимости в воде по величине K_S

Обозначим растворимость малорастворимого соединения S . Возьмем в качестве примера осадок $AgCl$. Растворим S молей $AgCl$ в воде с образованием 1 л насыщенного раствора. Запишем уравнение реакции, отражающее равновесие между осадком $AgCl$ и раствором:



Как видно из приведенного уравнения, молярные концентрации Ag^+ и Cl^- численно равны растворимости $AgCl$:

$$[Ag^+] = S \text{ и } [Cl^-] = S.$$

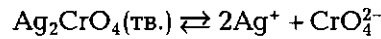
Подставляя значения равновесных концентраций ионов Ag^+ и Cl^- в $K_S(AgCl)$, получим:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s(\text{AgCl}) = S^2,$$

$$S = \sqrt{K_s(\text{AgCl})}.$$

Таким образом, растворимость малорастворимой соли в чистой воде зависит от произведения растворимости. Это позволяет сравнивать растворимости, моль/л, разных соединений по K_s , если соль образована симметричными электролитами, например, BaSO_4 , ZnS , AgI и т.д.

Если абсолютные величины зарядов ионов не одинаковы, то, как и следует ожидать, растворимость также зависит от произведения растворимости. Однако уравнения для вычисления растворимости в этом случае несколько усложняются. Например, для хромата серебра Ag_2CrO_4 запишем уравнение реакции равновесия между осадком Ag_2CrO_4 и раствором:



Обозначив S , моль/л, растворимость Ag_2CrO_4 , получим:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = S; [\text{Ag}^+] = 2S,$$

тогда

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 S = 4S^3,$$

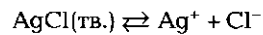
$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}}.$$

В общем случае растворимость, моль/л, малорастворимого электролита M_mA_n

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s(\text{M}_m\text{A}_n)}{m^m n^n}}.$$

Пример 1. Вычислить растворимость хлорида серебра в молях и миллиграммах на литр в чистой воде при 20°C , если известно, что при этой температуре $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Уравнение, описывающее равновесие в растворе:



Произведение растворимости для AgCl :

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Выразим растворимость AgCl в молях на литр:

$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{K_S(\text{AgCl})} = \sqrt{1,28 \cdot 10^{-10}} = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

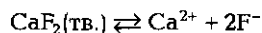
Вычислим растворимость AgCl в миллиграммах на литр:

$$\begin{aligned} m_{\text{AgCl}} &= n(\text{AgCl}) \cdot M(\text{AgCl}); \\ M(\text{AgCl}) &= 143,3 \text{ г/моль}, n(\text{AgCl}) = S_{\text{AgCl}}; \\ m_{\text{AgCl}} &= 1,13 \cdot 10^{-5} \cdot 143,3 = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ г/л} = 1,91 \text{ мг/л.} \end{aligned}$$

Итак, 1 л насыщенного при 20°C раствора хлорида серебра содержит $1,13 \cdot 10^{-5}$ моль/л или 1,91 мг/л этой соли.

Пример 2. Произведение растворимости CaF_2 при 25°C равно $4,0 \cdot 10^{-11}$. Найти растворимость этой соли, г/л, в чистой воде при той же температуре.

Решение. Уравнение реакции:



Произведение растворимости

$$K_S(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2.$$

Найдем растворимость S_{CaF_2} , моль/л:

$$[\text{Ca}^{2+}] = S, [\text{F}^-] = 2S;$$

тогда $K_S(\text{CaF}_2) = S(2S)^2 = 4S^3$ и

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_S(\text{CaF}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Растворимость CaF_2 , мг/л:

$$\begin{aligned} Zm_{\text{CaF}_2} &= SM(\text{CaF}_2), \\ M(\text{CaF}_2) &= 78,08 \text{ г/моль}, \\ m_{\text{CaF}_2} &= 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 78,08 = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ г/л} = 16,8 \text{ мг/л.} \end{aligned}$$

Таким образом, растворимость фторида кальция в чистой воде составляет 16,8 мг/л.

Вычисление K_S по растворимости малорастворимого соединения

Пример. Вычислить произведение растворимости MgCO_3 при 20°C , если в 1 л насыщенного раствора при этой температуре содержится 0,533 г MgCO_3 .

Решение. Уравнение равновесия:



Произведение растворимости

$$K_S(\text{MgCO}_3) = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}].$$

Растворимость

$$S_{\text{MgCO}_3} = \frac{m_{\text{MgCO}_3}}{M(\text{MgCO}_3)} = \frac{0,533}{84,32} = 6,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

где m_{MgCO_3} — растворимость MgCO_3 , г/л.

Равновесные концентрации ионов Mg^{2+} и CO_3^{2-} $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S$.
Тогда

$$K_S(\text{MgCO}_3) = [\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S^2 = (6,32 \cdot 10^{-3})^2 = 3,99 \cdot 10^{-5}.$$

2.4.3. Влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита

В насыщенном растворе малорастворимого электролита увеличение концентрации одного из ионов, входящих в состав этого соединения, вызывает выпадение осадка. Это можно показать на следующем опыте. Растворяют в 100 мл горячей воды 5—7 г CaSO_4 . После охлаждения полученного раствора до комнатной температуры из него выпадает избыток соли. Раствор отделяют от осадка фильтрованием. Затем одинаковые порции прозрачного раствора помещают в три стакана. Добавляют по 5 мл 0,1M раствора: в первый — CaCl_2 , во второй — Na_2SO_4 , в третий — NaNO_3 . Через некоторое время в первом и втором стаканах растворы мутнеют, что свидетельствует об образовании нерастворенного вещества. В третьем раствор остается прозрачным. Как объяснить наблюдаемое явление? Отметим, что в каждый из стаканов был помещен насыщенный раствор CaSO_4 , и концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} были равны растворимости CaSO_4 . В первый и второй стаканы были добавлены электролиты с одноименным ионом. Это привело к увеличению концентрации ионов Ca^{2+} в первом случае и ионов SO_4^{2-} во втором. Следовательно, осадок выпадает потому, что ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} присутствуют в растворе в концентрациях больших, чем необходимо для достижения произведения растворимости, т.е.

$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] > K_S(CaSO_4)$. В третьем стакане, куда был добавлен раствор, не содержащий одноименного иона, жидкость осталась прозрачной.

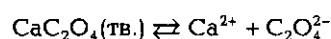
Таким образом, добавление электролитов, содержащих одноименные общие ионы с растворенным веществом, приводит к уменьшению растворимости этого вещества.

Вычисление растворимости малорастворимого электролита в присутствии одноименного иона

Покажем, что растворимость малорастворимых соединений уменьшается в присутствии электролита, содержащего одноименный ион.

Пример. Оценим растворимость оксалата кальция в присутствии оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Сравним растворимость этой соли в чистой воде с растворимостью в 0,1М растворе $(NH_4)_2C_2O_4$. Произведение растворимости CaC_2O_4 равно $2,3 \cdot 10^{-9}$ (при 20 °С).

Решение. Определим растворимость CaC_2O_4 в чистой воде:



$$K_S(CaC_2O_4) = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}], [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = S,$$

$$S_1 = \sqrt{K_S(CaC_2O_4)} = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Вычислим растворимость CaC_2O_4 в 0,1М растворе $(NH_4)_2C_2O_4$, учитывая влияние на растворимость только одноименного иона.

Обозначим S растворимость CaC_2O_4 , моль/л. Тогда $[Ca^{2+}] = S$. Концентрация $C_2O_4^{2-}$ в растворе является суммой концентраций этих ионов, образующихся при диссоциации CaC_2O_4 и $(NH_4)_2C_2O_4$ и равна $S_1 + 0,1$. Так как растворимость CaC_2O_4 весьма незначительна ($4,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л), то этой величиной можно пренебречь и принять $[C_2O_4^{2-}] = 0,1$ моль/л. Тогда

$$K_S(CaC_2O_4) = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = S \cdot 0,1;$$

$$S = \frac{K_S(CaC_2O_4)}{0,1} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Итак, растворимость CaC_2O_4 в 0,1М растворе $(NH_4)_2C_2O_4$ меньше, чем в чистой воде в $(4,8 \cdot 10^{-5}) / (2,3 \cdot 10^{-8}) = 2100$ раз.

2.4.4. Солевой эффект

Увеличение растворимости малорастворимого электролита в присутствии другого, хорошо растворимого электролита, не содержащего одноименный ион, называется *солевым эффектом*.

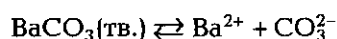
Посторонние ионы влияют на взаимодействие ионов осадка, что способствует его растворению. Например, если в раствор над осадком AgCl ввести посторонний электролит Na₂SO₄, то ионы Ag⁺ и Cl⁻ будут окружены оболочками из ионов соответственно SO₄²⁻ и Na⁺, которые ослабляют их взаимодействие, что в свою очередь приводит к растворению осадка AgCl.

2.4.5. Влияние концентрации ионов водорода на растворимость (растворение осадка в кислотах)

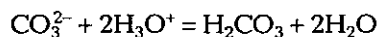
Действие какой-либо кислоты на малорастворимые соли сильных кислот (например BaSO₄, AgCl) аналогично действию сильных электролитов, не имеющих одноименных ионов, т.е. солевому эффекту и приводит к увеличению растворимости соли.

Малорастворимые соли слабых кислот растворяются в присутствии более сильных кислот.

При взаимодействии аниона слабой кислоты с ионами водорода сильной кислоты образуется малодиссоциированная слабая кислота. Например, при действии на осадок BaCO₃ сильной кислоты равновесие между осадком и ионами:



сдвигается вправо вследствие образования угольной кислоты:



Образовавшаяся угольная кислота разлагается и выделяется CO₂. Концентрация ионов CO₃²⁻ уменьшается и осадок BaCO₃ растворяется.

Действие кислоты на осадок зависит от произведения растворимости малорастворимого соединения и от константы кислотности слабой кислоты (K_a). Чем больше K_s малорастворимого соединения и меньше K_a , тем сильнее растворяющее действие прибавленной кислоты на осадок. Например, все карбонаты растворимы в слабых кислотах, большинство фосфатов растворимы в сильных кислотах.

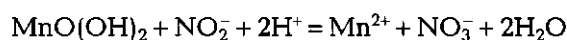
2.4.6. Влияние окислительно-восстановительных реакций на растворимость

Растворение осадков очень часто связано с протеканием окислительно-восстановительных процессов. Такие сульфиды, как CoS, CuS, NiS и другие, нерастворимые в хлороводородной или серной кислотах, легко растворяются при нагревании в азотной кислоте. Например, CuS — согласно уравнению:



Сущность процесса растворения заключается в том, что отдаваемые в раствор S^{2-} -ионы восстанавливаются до S^0 , вследствие чего концентрация S^{2-} -ионов в растворе уменьшается, а Cu^{2+} возрастает и осадок CuS растворяется.

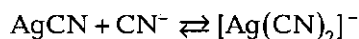
Часто для растворения осадка восстанавливают какой-либо элемент, входящий в состав осадка. Например, осадок гидроксида марганца(IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$ не растворяется в серной кислоте. Прибавление NO_2^- -ионов приводит к растворению $\text{MnO}(\text{OH})_2$ за счет восстановления Mn(IV) до Mn(II):



На практике обычно применяют комбинированные способы растворения. Например, азотная кислота может одновременно воздействовать как сильная кислота и как сильный окислитель. В неорганическом анализе для растворения часто используется «царская водка» — смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот в соотношении 3 : 1. Смесь этих кислот действует как сильный окислитель, сильная кислота и комплексообразующий реагент за счет хлорид-ионов.

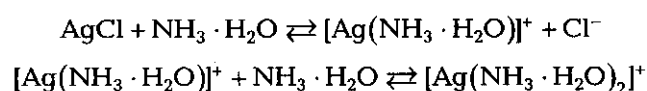
2.4.7. Влияние реакций комплексообразования на растворимость

В некоторых случаях при добавлении электролита с одноименным ионом растворимость осадка не только не уменьшается, а наоборот, увеличивается вследствие реакций комплексообразования. Примером служит растворение осадка AgCN в растворе KCN по уравнению:

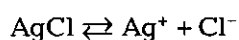


Малорастворимые соединения часто растворяются в реактивах, содержащих ионы или молекулы, способные образовывать комплексные соединения с ионами малорастворимого соединения.

Например, растворение осадка AgCl будет происходить в водном растворе аммиака:



Процессы комплексообразования уменьшают равновесную концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе малорастворимого соединения хлорида серебра. Равновесие в системе раствор — осадок



смещается вправо и вызывает растворение осадка. Если прибавить достаточное количество растворителя (в данном случае аммиака), то весь осадок растворится.

2.4.8. Влияние растворителя на растворимость

При постоянных давлении и температуре растворимость вещества определяется свойствами вещества, а также свойствами и природой растворителя. Многие вещества, хорошо растворимые в воде, плохо растворимы в ряде органических растворителей, и наоборот.

Растворители существенно разнятся по свойствам и растворяющей способности.

Как правило, полярные вещества растворяются в полярных растворителях, а неполярные — в неполярных. Многие соли неорганических кислот и другие полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях (воде, низших спиртах и т.д.) и малорастворимы в неполярных — бензоле, тетрахлориде углерода и т.д. Соединения с органическими анионами растворяются в неполярных растворителях лучше, чем в воде. Резкой границы не существует, так как не все вещества типично полярны или неполярны.

Введение неводного растворителя в водный раствор обычно понижает растворимость неорганических соединений. Это используется для уменьшения растворимости и количественного выделения соединений из раствора. Например, в 100 мл воды при

20 °С растворяется 2,7 г KClO_4 , а в 100 мл 97%-го этилового спирта — 0,0094 г. Поэтому для выделения осадка в исследуемый водный раствор вводят этиловый спирт.

2.4.9. Влияние температуры

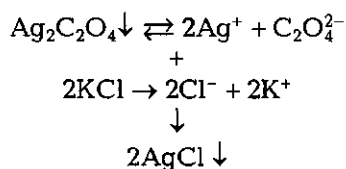
Если процесс растворения вещества в воде сопровождается поглощением тепла, то с повышением температуры растворимость его увеличивается. Большинство осадков, с которыми встречаются в аналитической химии, принадлежат к этому типу, т. е. их растворимость в горячих растворах больше, чем в холодных. Так, растворимость хлорида свинца 10,9 г/л при комнатной температуре и 33,4 г/л при 100 °С.

Даже если растворимость осадка незначительно повышается с ростом температуры, например, как у сульфата бария: с 0,003 г/л при 25 °С до 0,004 г/л при 100 °С, осаждение следует вести из охлажденных растворов.

2.4.10. Превращение одних малорастворимых соединений в другие

В аналитической химии часто применяются реакции, в которых одно малорастворимое соединение при действии соответствующего реагента превращается в другое малорастворимое соединение. Например, при взаимодействии $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с ионами Cl^- (в KCl , NaCl) образуется AgCl .

Процесс превращения объясняется следующим образом. Раствор над осадком $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержит Ag^+ -ионы, взаимодействующие с Cl^- -ионами при добавлении NaCl . Так как AgCl менее растворим, чем $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, концентрация Ag^+ -ионов в растворе начинает превышать $K_s(\text{AgCl})$ и хлорид серебра выпадает в осадок. Вследствие удаления ионов серебра из раствора он становится ненасыщенным относительно $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, и этот осадок растворяется. Освободившиеся Ag^+ -ионы взаимодействуют с Cl^- -ионами и т. д. Все процессы можно представить в виде схемы:



При достаточном количестве реагента KCl произойдет полное превращение $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в AgCl , в чем легко убедиться на опыте. При взаимодействии растворов AgNO_3 и K_2CrO_4 образуется осадок Ag_2CrO_4 красно-кирпичного цвета. При добавлении избытка KCl и перемешивании осадок становится белым вследствие образования AgCl .

Рассмотрим возможность перевода осадка BaSO_4 в BaCO_3 , $K_2(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $K_S(\text{BaCO}_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$, поэтому кажется, что осуществить такое превращение невозможно. Однако осадок BaCO_3 образуется, если $K_S(\text{BaCO}_3)$ будет превышено, т. е.

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_S(\text{BaCO}_3) \text{ и } [\text{Ba}^{2+}] > K_S(\text{BaCO}_3)/[\text{CO}_3^{2-}].$$

Концентрация ионов бария определяется в данных условиях растворимостью сульфата бария:

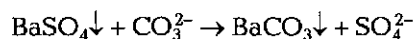
$$[\text{Ba}^{2+}] = K_S(\text{BaSO}_4)/[\text{SO}_4^{2-}].$$

Превращение сульфата бария в карбонат бария должно происходить при условии:

$$\frac{K_2(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{K_S(\text{BaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]} \text{ или } \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{K_S(\text{BaCO}_3)}{K_2(\text{BaSO}_4)} = \frac{5,1 \cdot 10^{-9}}{1 \cdot 10^{-10}} > 50.$$

Следовательно, чтобы осуществить превращение сульфата бария в карбонат бария, необходимо, чтобы концентрация CO_3^{2-} в 50 раз превышала концентрацию SO_4^{2-} . Поскольку $[\text{SO}_4^{2-}]$ в растворе мала ($\sim 10^{-5}$ моль/л), это условие выполнимо.

Однако рассматриваемая реакция до конца не идет, так как из уравнения



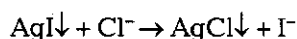
ясно, что по мере протекания реакции концентрация CO_3^{2-} уменьшается, а SO_4^{2-} увеличивается. Когда их соотношение станет равным 50, наступит равновесие и превращение BaSO_4 в BaCO_3 прекратится. Если слить жидкость с осадка и подействовать на него новой порцией ионов CO_3^{2-} , снова начнется превращение BaSO_4 в BaCO_3 . Повторяя эту процедуру несколько раз, можно полностью перевести осадок BaSO_4 в BaCO_3 .

Практически, перевод менее растворимого соединения в более растворимое возможен, если величины K_S разнятся не более чем на два порядка величины (в нашем примере в 50 раз). Такое превращение происходит с трудом и только при неоднократной обработке осаждающим реагентом доходит до конца.

Если K_S двух соединений разнятся на несколько порядков, то перевод одного соединения в другое практически невозможен. Например,

$$K_S(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10} \gg K_S(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

и реакция



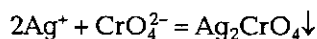
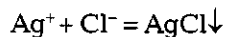
практически не идет даже при многократной обработке осадка AgI раствором KCl.

Процесс превращения одних малорастворимых соединений в другие часто используют в качественном анализе для разделения ионов, особенно при их дробном обнаружении.

2.5. ДРОБНОЕ ОСАЖДЕНИЕ

В аналитической практике нередки случаи, когда реагент образует малорастворимые соединения с несколькими ионами, находящимися в растворе. Так действуют групповые реагенты. На основании правила произведения растворимости можно выяснить, как происходит осаждение в таких случаях.

Допустим, к смеси KCl и K_2CrO_4 , в которой концентрация $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,1$ моль/л, прибавляют раствор AgNO_3 . При этом могут проходить реакции:



В первую очередь будет осаждаться то малорастворимое соединение, для которого раньше (т. е. при меньшей концентрации Ag^+) будет достигнуто K_S . Значение концентраций Ag^+ , требующихся для начала осаждения AgCl и Ag_2CrO_4 можно вычислить из произведений растворимости:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = \frac{K_S(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt{\frac{K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, первым будет осаждаться AgCl, для которого K_S будет достигнуто раньше, чем для Ag_2CrO_4 .

Пользуясь правилом произведения растворимости, можно рассчитать, когда начнет выпадать осадок Ag_2CrO_4 . Произведение концентраций $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ в процессе осаждения остается постоянным, равным $K_s(\text{AgCl})$.

По мере осаждения Cl^- концентрация Ag^+ в растворе возрастает и наступает момент, когда окажется достигнутым произведение растворимости Ag_2CrO_4 , и в осадок начнут выпадать обе соли. Это произойдет, когда концентрация ионов Ag^+ , необходимых для осаждения AgCl

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = K_s(\text{AgCl})/[\text{Cl}^-]$$

станет равной концентрации Ag^+ , требующейся для образования осадка Ag_2CrO_4 :

$$[\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/[\text{CrO}_4^{2-}]},$$

т. е.

$$K_s(\text{AgCl})/[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/[\text{CrO}_4^{2-}]}$$

Преобразуя эти выражения, получим

$$\frac{\sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\sqrt{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}}{K_s(\text{AgCl})} = \frac{\sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}}}{1,78 \cdot 10^{-10}} = 5,89 \cdot 10^3.$$

Так как концентрация CrO_4^{2-} -ионов в растворе по условию равна 0,1 моль/л, можно определить концентрацию Cl^- для начала осаждения Ag_2CrO_4 :

$$\frac{\sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{\sqrt{0,1}}{[\text{Cl}^-]} = 5,8 \cdot 10^3,$$

откуда

$$[\text{Cl}^-] = 0,32/(5,89 \cdot 10^3) = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, осаждение CrO_4^{2-} -ионов начнется только после того, как ионы Cl^- будут почти полностью удалены из раствора, т. е. выпадет осадок хлорида серебра. Отсюда ясно, что осаждение ионов из смеси происходит в той последовательности, в которой достигаются произведения растворимости малорастворимых соединений, образующихся при действии данного реагента. Такое осаждение называется *гробным*. При нем в первую очередь осаждается наименее растворимое из образующихся при реакции соединения, затем следующее по растворимости и т. д.

Принцип дробного осаждения широко используется в качественном анализе, в осадочной хроматографии.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие способы выражения концентрации растворов вам известны?
2. Что понимают под определением «массовая и объемная доля»?
3. Дайте определение эквивалента, фактора эквивалентности, молярной массы эквивалента вещества.
4. Что обозначает понятие «титр раствора по определяемому веществу»?
5. Какой процесс называют электролитической диссоциацией?
6. Дайте определение степени электролитической диссоциации.
7. Какие вещества называют слабыми, средней силы и сильными электролитами?
8. Как формулируется закон действующих масс?
9. Что определяет константа равновесия химической реакции, от каких факторов она зависит?
10. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
11. Какие факторы вызывают автопротолиз воды?
12. Как определяется водородный показатель и какова его связь с гидроксидным показателем?
13. Что называется произведением растворимости?
14. Сформулируйте правило произведения растворимости.
15. Сформулируйте условия образования и растворения осадков.
16. Какие факторы влияют на растворимость соединений?
17. Одинакова ли растворимость PbF_2 и $BaCO_3$, если их $K_S = 7 \cdot 10^{-9}$ одинаковы?
18. Объясните влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого соединения.
19. Дайте определение термина «солевой эффект». Объясните механизм его действия.
20. Каковы причины растворения малорастворимых соединений в кислотах?
21. Каков будет состав осадка при действии на смесь ионов Ba^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} , раствора, содержащего ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и $C_2O_4^{2-}$ в равных концентрациях?
22. Как изменится растворимость $AgBr$ при добавлении в раствор:
а) 0,1М раствора KNO_3 ; б) 0,1М раствора KBr ?
23. Почему $CaCO_3$ легко растворяется в разбавленной уксусной кислоте, а CaC_2O_4 не растворяется?

24. Почему карбонат бария растворим в хлороводородной и уксусной кислотах, а сульфат бария в этих кислотах нерастворим?
25. Чем объяснить, что CaC_2O_4 в HCl растворяется, а в CH_3COOH не растворяется?
26. Почему гидроксид алюминия растворяется в растворе фторида натрия?
27. Почему сульфиды кобальта и никеля не растворяются в хлороводородной кислоте и растворяются в азотной кислоте?
28. Приведите примеры влияния природы растворителя на растворимость малорастворимых соединений.
29. Как перевести менее растворимое соединение в более растворимое?
30. Объясните, почему при действии на осадок AgBr KI образуется осадок, а при действии KCl не образуется.
31. Что понимают под термином «дробное осаждение»?
32. В какой последовательности будет происходить выпадение осадка серебра из раствора, содержащего хлорид-, бромид- и иодид-ионы в равных концентрациях?
33. На раствор, содержащий Ba^{2+} и Ca^{2+} в равных концентрациях, действуют раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. В какой последовательности будут осаждаться катионы?

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

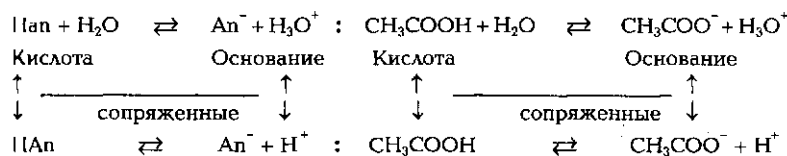
18358

Это — реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, комплексообразования и осаждения.

Единой базы для классификации применяемых в аналитической химии реакций не существует. Обычно их рассматривают по практической значимости. Из таких реакций легче всего характеризуются кислотно-основные, которые связаны с переносом протона от донора к акцептору. Многие кислотно-основные свойства веществ и протекающие с их участием реакции в водных растворах удовлетворительно объясняются на основании протолитической теории Й.Бренстеда (1879—1947) и Т.Лоури (1874—1936), предложенной в 1928—1929 гг., согласно которой *кислоты — вещества, способные отщеплять протоны (доноры), а основания — вещества, способные их присоединять (акцепторы)*.

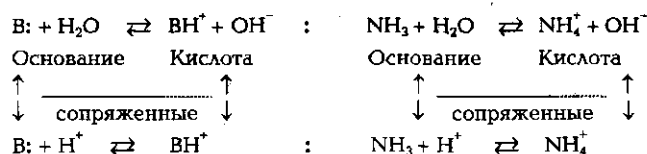
Отдавая протон, кислота образует частицу (молекулу, ион), которая является основанием. Кислоту и образовавшееся таким образом основание называют сопряженными.

Пример.



Присоединяя протон, основание образует частицу, которая проявляет свойства кислоты. Основание и образовавшаяся из него кислота также являются сопряженными.

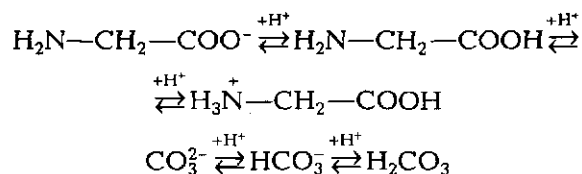
Пример.



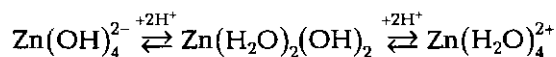
Знак «:» показывает неподеленную электронную пару, к которой и присоединяется протон.

Кислотами и основаниями могут быть как нейтральные молекулы, так и ионы — катионы или анионы.

Вещества, способные вести себя в растворах и как кислота, и как основание, называют амфотерными (греч. *amphoterous* — и тот и другой) или амфолитами. Самым простым представителем этой группы веществ является вода, которая может и присоединять, и отдавать протон. К этой же группе относятся вещества, содержащие одновременно кислотные и основные группировки, например, аминокислоты, аминифенолы, катионные и анионные полифункциональные кислоты и основания (HC_2O_4^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , N_2H_5^+):



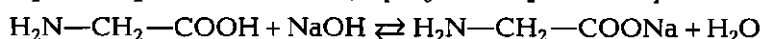
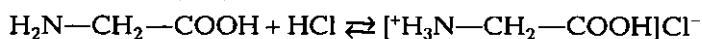
К этим же веществам относятся гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$, гидроксиды металлов подгрупп IIIA — VIA, а также IB — VIIIB, VIII Периодической системы Д.И. Менделеева. Например, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Ge}(\text{OH})_4$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Так,



Если в растворе амфотерного соединения присутствует более сильный донор протонов, то оно присоединяет их и проявляет свойства основания. В присутствии же сильного акцептора протонов (основания) амфотерное соединение отщепляет протоны и показывает свойства кислоты.

Например, аминокислота в присутствии HCl выполняет роль основания, так как $K_a(\text{HCl}) \gg K_a(\text{R}-\text{COOH})$, а в присутствии

NaOH — роль кислоты, так как $K_b(\text{NaOH}) \gg K_b(\text{R—NH}_2)$. K_a и K_b — константы диссоциации кислоты и основания соответственно:

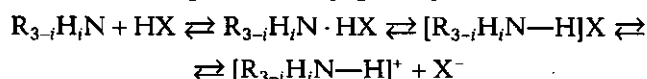
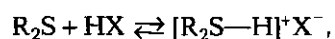
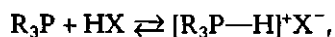


Кислотные и основные свойства проявляют как неорганические, так и органические соединения. Из неорганических соединений в водных растворах кислотными свойствами обладают бескислородные соединения типа H_2X , где $\text{X} = \text{S, Se и Te}$ (халькогеноводородные кислоты); HX , где $\text{X} = \text{F, Cl, Br и I}$ (галогеноводородные кислоты), NCS^- и CN^- (псевдогалогеноводородные кислоты); комплексные кислоты типа H_nXF_m , где $\text{X} = \text{B}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{P}^{5+}$, или H_nXCl_m , где $\text{X} = \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Pt}^{4+}$; кислородсодержащие соединения типа $(\text{HO})_n\text{XO}_m$, а также продукты их неполной нейтрализации (кислые соли — $\text{NaHCO}_3, \text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{Na}_2\text{HPO}_4$ и т. п.). Из органических соединений к кислотам относят все вещества, имеющие в своем составе подвижный протон.

Из неорганических соединений основными свойствами обладают гидроксиды типичных металлов $\text{Me}(\text{OH})_m$, а также продукты их неполной нейтрализации (основные соли — $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4, \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$). К ним относятся также соли, имеющие в своем составе катион типичного металла и анион слабой кислоты ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{CH}_3\text{COONa}$).

Достаточно сильные основные свойства проявляют так называемые «ониевые» соединения типа R_4XOH (аммониевые основания — R_4NOH , фосфониевые основания — R_4POH , арсониевые основания — R_4AsOH) и некоторые другие.

Из органических соединений основаниями являются те, в которых имеются атомы с неподеленной парой электронов. Носителем такой электронной пары могут быть атомы C, P, N, S, O , входящие в состав молекулы или иона. Соответственно их называют $\text{C}^-, \text{P}^-, \text{N}^-, \text{S}^-, \text{O}$ -основаниями. Примерами C -оснований являются литийорганические соединения типа CH_3Li , P -оснований — фосфины R_3P ; S -оснований — сульфиды R_2S ; N -оснований — амины разной степени замещенности $\text{R}_{3-i}\text{H}_i\text{N}$; O -оснований — простые эфиры $\text{RR}'\text{O}$; карбонильные соединения — кетоны $\text{R—CO—R}'$, альдегиды — RCHO :



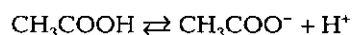
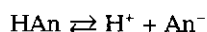
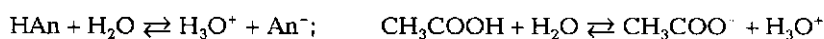
Ярко выраженными основными свойствами обладают алко-
ляты щелочных металлов:



3.1. КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ И ОСНОВНОСТИ

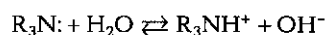
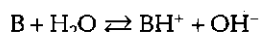
В растворах кислоты и основания взаимодействуют с молекула-
ми растворителя. Конечной стадией взаимодействия является дис-
социация — распад на ионы. В случае сильных кислот и оснований
равновесие сдвинуто практически полностью вправо. Слабые кис-
лоты и основания диссоциируют неполностью. Константа указан-
ного равновесия является, по существу, константой диссоциации
кислоты или основания. В случае кислот ее называют *константой*
кислотности, а в случае оснований — *константой основности*.
Их обозначают соответственно K_a и K_b .

Пример.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

Константы кислотности и основности для удобства представля-
ют в виде показателей констант pK , которые являются их отрица-
тельными десятичными логарифмами:

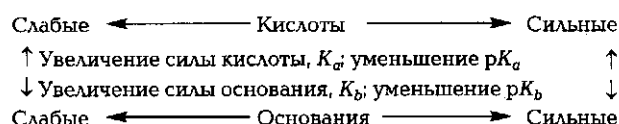
$$pK_a = -\lg K_a; \quad pK_b = -\lg K_b$$

Для характеристики оснований иногда применяют вместо кон-
станты кислотности (основности) константу реакции присоеди-
нения протона, называемую *константой протонирования* K_H . Она
является величиной обратной K_a сопряженной кислоты. Чем силь-
нее протон связывается с основанием, тем слабее образующаяся
кислота, меньше ее K_a и больше K_H .

В каждом растворителе для каждой сопряженной пары кислота—основание произведение константы кислотности и константы основности равно константе автопротолиза (ионному произведению) этого растворителя:

$$K_a K_b = K_w; \quad pK_a + pK_b = pK_w$$

Общий характер зависимости между силой, значениями констант диссоциации и их показателями передает следующая схема:



Сила простых бескислородных кислот возрастает справа налево в периодах и сверху вниз в группах таблицы Д. И. Менделеева (табл. 3.1). Существует достаточно определенная связь между силой и структурой неорганических кислородсодержащих кислот типа $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ (табл. 3.2). Сила кислот этого типа определяется наличием негидроксильных атомов кислорода в молекуле кислоты. Число гидроксильных групп мало или совсем не влияет на силу кислоты.

Если все атомы кислорода в молекуле кислоты связаны с атомами водорода ($m = 0$), то первая константа кислотной диссоциации очень мала ($< 10^{-7}$) и кислота очень слабая. Примеры кислот этого типа: борная H_3BO_3 , мышьяковистая H_3AsO_3 , хлорноватистая HClO .

Таблица 3.1. Изменение силы простых бескислородных кислот ($t = 25^\circ \text{C}$), образованных элементами IVA—VIIA групп Периодической системы

IVA группа		VA группа		VIA группа		VIIA группа	
Кислота	pK_{a1}	Кислота	pK_{a1}	Кислота	pK_{a1}	Кислота	pK_{a1}
CH_4	46	NH_3	35	H_2O	16	HF	-3,2
		PH_3	27	H_2S	8	HCl	-7
				H_2Se	4	HBr	-8
				H_2Te	3	HI	-10

Таблица 3.2. Сила неорганических кислородсодержащих кислот (t = 25 °C)

I группа, m = 0 X(OH) _n K _{a1} ≤ 10 ⁻⁷ очень слабая		II группа, m = 1 XO(OH) _n K _{a1} ≈ 10 ⁻² слабая, средняя		III группа, m = 2 XO ₂ (OH) _n K _{a1} ≈ 10 ² сильная		IV группа, m = 3 XO ₃ (OH) _n K _{a1} ≈ 10 ⁵ ... 10 ⁸ очень сильная	
Кислота	pK _{a1}	Кислота	pK _{a1}	Кислота	pK _{a1}	Кислота	pK _{a1}
H ₆ TeO ₆	7,61	H ₅ IO ₆	3,0	H ₂ SO ₄	(-3)	HClO ₄	(-8)
H ₄ GeO ₄	9,10	H ₃ PO ₄	2,15	H ₂ SeO ₄	(-1,3)		
H ₃ BO ₃	9,15	H ₃ PO ₃	1,51	HNO ₃	(-1,64)		
H ₃ AsO ₃	9,23	H ₃ AsO ₄	2,25	HClO ₃	(-1)		
HClO	7,53	H ₂ SO ₃	1,85	HIO ₃	(-1,4)		
HBrO	8,70	H ₂ CO ₃	3,70				
HIO	10,64	HClO ₂	1,97				
		HNO ₂	3,29				

Если присутствует один негидроксильный атом кислорода (m = 1), то кислота является слабой или, в лучшем случае, средней по силе. Значение первой константы кислотной диссоциации для таких кислот 10⁻²—10⁻³. К ним относятся азотистая HNO₂, ортофосфорная H₃PO₄, сернистая H₂SO₃ кислоты.

При наличии двух негидроксильных атомов кислорода (m = 2) кислота является сильной. Первая константа кислотной диссоциации для нее равна ~10², вторая — 10⁻³. Примеры кислот этой группы: азотная, серная, хлорноватая HClO₃.

При наличии трех негидроксильных атомов кислорода кислота является очень сильной (m = 3). Это хлорная кислота HClO₄, марганцовая HMnO₄, ренийевая HReO₄.

Изложенные положения относятся только к первой ступени диссоциации неорганических кислородсодержащих кислот с одним центральным атомом.

К последующим ступеням диссоциации кислот применимо правило — последовательные константы диссоциации многопротонных кислот соотносятся как 1 : 10⁻⁵ : 10⁻¹⁰.

Пример. Для ортофосфорной кислоты указанное соотношение K_{a1} : K_{a2} : K_{a3} = (7,1 · 10⁻³) : (6,2 · 10⁻⁸) : (5 · 10⁻¹³) = 1 : (0,87 · 10⁻⁵) : (0,7 · 10⁻¹⁰); для сернистой — K_{a1} : K_{a2} = (1,4 · 10⁻²) : (6,2 · 10⁻⁸) = 1 : (0,5 · 10⁻⁵).

3.1.1. Вычисление рН в водных растворах кислот и оснований

Водородный и гидроксильный показатели

Диссоциация кислот является источником ионов гидроксония H_3O^+ , а диссоциация оснований — ионов гидроксида OH^- . Их концентрация определяется концентрацией содержащихся в растворе кислот и оснований, растворителем и температурой. Концентрации ионов H_3O^+ и OH^- , как было показано в гл. 2, связаны постоянным значением их ионного произведения, которое для воды при 25°C равно 10^{-14} . Уменьшение концентрации H_3O^+ ведет к повышению концентрации ионов OH^- , и наоборот. Поэтому значение одной из этих концентраций достаточно для характеристики раствора. Обычно рассчитывают концентрацию ионов H_3O^+ , чтобы решить вопрос о характере среды, т. е. ее кислотности или основности:

$$C(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-]$$

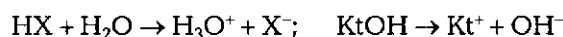
Если $C(\text{H}_3\text{O}^+) > C(\text{OH}^-)$, то раствор кислый. Когда же $C(\text{OH}^-) > C(\text{H}_3\text{O}^+)$, то раствор щелочной. Концентрация ионов гидроксония (гидроксида) в водном растворе может изменяться в очень широких пределах: порядок ее величины — $> 10^{15}$ раз. Поэтому более целесообразно представлять концентрацию данных ионов в логарифмической шкале в виде р-функции:

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}_3\text{O}^+); \quad \text{pOH} = -\lg C(\text{OH}^-); \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

В обычной лабораторной практике рН измеряют с погрешностью $\pm 0,02$, что соответствует погрешности в определении концентрации ионов водорода $\sim 5\%$. По этой же причине *не следует приводить значения рН раствора более чем с двумя цифрами после запятой.*

Растворы сильных кислот и оснований

При вычислении рН растворов сильных кислот и оснований ($K_{\text{дис}} > 10^{-2}$) исходят из предположения, что они полностью диссоциированы:



Поэтому считают, что в растворе сильной кислоты концентрация ионов H_3O^+ равна исходной молярной концентрации эквивалентных частиц этой кислоты.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{кисл}} = C(\text{HX}),$$

где HX — сильная кислота

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg C_{\text{кисл}} = -\lg C(\text{HX}).$$

Пример. Рассчитать pH водного раствора хлорной кислоты с концентрацией 0,05 моль/л.

Решение.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{кисл}} = C(\text{HClO}_4) = 0,05 \text{ M};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 0,05 = 1,3.$$

В растворе сильного одноосновного основания концентрация ионов OH^- равна исходной молярной концентрации эквивалентных частиц этого основания.

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}} = C(\text{KtOH}), \text{ где KtOH — сильное основание,}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{осн}} = -\lg C(\text{KtOH}); \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Пример. Рассчитать pH водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,032 моль/л.

Решение.

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}} = C(\text{NaOH}) = 0,032 \text{ M},$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,032 = 1,49, \quad \text{pH} = 14 - 1,49 = 12,51.$$

Если исходная концентрация кислоты или основания очень мала, $\approx 10^{-6} \dots 10^{-8} \text{ M}$, и сравнима с концентрацией ионов H_3O^+ или OH^- , образующихся при диссоциации воды, тогда общая концентрация ионов H_3O^+ или OH^- равна сумме концентраций ионов, образующихся при диссоциации кислоты или основания и воды:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C[\text{HX}] + [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = C(\text{HX}) + K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}_3\text{O}^+],$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{H}_3\text{O}^+]C(\text{HX}) - K_{\text{H}_2\text{O}} = 0.$$

Отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \left\{ C[\text{HX}] + \sqrt{C(\text{HX})^2 + 4K_{\text{H}_2\text{O}}} \right\} / 2,$$

$$[\text{OH}^-] = C(\text{KtOH}) + [\text{H}_3\text{O}^+] = C(\text{KtOH}) + K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{OH}^-],$$

$$[\text{OH}^-]^2 - [\text{OH}^-] \cdot C(\text{KtOH}) - K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,$$

$$[\text{OH}^-] = \left\{ C(\text{KtOH}) + \sqrt{C(\text{KtOH})^2 + 4K_{\text{H}_2\text{O}}} \right\} / 2.$$

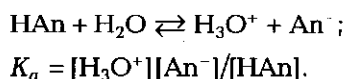
Пример. Рассчитать рН водного раствора хлорной кислоты концентрации $1 \cdot 10^{-7} \text{M}$.

Решение. Из квадратного уравнения для данного случая находим, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{M}$, а рН 6,79. Расчет по упрощенному уравнению дает рН 7. Это неправильный результат, так как раствор, содержащий кислоту, не может иметь такой же рН, как и раствор, не содержащий ее, т.е. нейтральный.

Полученный результат показывает, что при расчете $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и рН очень разбавленных растворов сильных кислот и оснований следует обязательно принимать во внимание автопротолиз воды.

Растворы слабых кислот и оснований

Слабые кислоты в водных растворах диссоциируют не полностью. Их диссоциация описывается следующими уравнениями:



Как следствие этого, концентрация ионов гидроксония в растворах таких кислот всегда меньше исходной молярной концентрации ее эквивалентных частиц. Их концентрация равна концентрации образовавшихся анионов An^- кислоты. Равновесная концентрация кислоты, т.е. ее оставшихся недиссоциированными молекул, HAn , равна разности общей ее концентрации и концентрации образовавшихся при диссоциации ионов водорода:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{An}^-]; \quad [\text{HAn}] = C(\text{HAn}) - [\text{H}_3\text{O}^+].$$

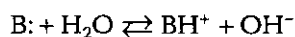
Подставляя указанные значения в выражение для константы кислотности, получим уравнение, которое после преобразований превращается в квадратное уравнение:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(\text{HAn}) - [\text{H}_3\text{O}^+]};$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C(\text{HAn}) = 0.$$

Положительный корень этого уравнения является значением $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в растворе слабой кислоты:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -0,5K_a + \sqrt{0,25K_a^2 + K_a C(\text{HAn})}.$$

Слабые основания в водных растворах диссоциируют не полностью. Их диссоциация описывается уравнениями:



$$K_b = [BH^+][OH^-]/[B].$$

Концентрация ионов гидроксида в растворах таких оснований всегда меньше исходной молярной концентрации его эквивалентных частиц. Их концентрация равна концентрации образующегося катиона BH^+ основания. Концентрация же оставшихся недиссоциированных молекул B равна разности общей его концентрации и концентрации образовавшихся при диссоциации ионов гидроксида:

$$[OH^-] = [BH^+]; \quad [B] = C(B) - [OH^-].$$

Подставляя указанные значения в выражение для константы основности и проводя преобразования, получим уравнение для расчета $[OH^-]$ в растворе слабого основания:

$$K_b = [OH^-]^2 / \{C(B) - [OH^-]\},$$

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_bC(B) = 0,$$

$$[OH^-] = -0,5K_b + \sqrt{0,25K_b^2 + K_bC(B)}.$$

Растворы многоосновных кислот и оснований

Многоосновные кислоты и основания в водном растворе диссоциируют ступенчато. Диссоциация по каждой последующей ступени происходит в меньшей степени, чем по предыдущей.

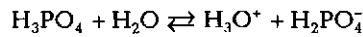
Каждую ступень диссоциации характеризуют собственной константой диссоциации, которая называется ступенчатой (последовательной) константой диссоциации. Число таких констант равно числу ступеней диссоциации. По величине они разнятся, иногда на несколько порядков. Как правило, учитывают только первые две ступени диссоциации. Диссоциацией и образованием H_3O^+ или OH^- на последующих ступенях пренебрегают.

Расчет рН многоосновных кислот и оснований рассмотрим на примере двухосновных кислот и двухкислотных оснований или, пользуясь современной терминологией, на примере двухпротонных кислот и оснований. Возьмем наиболее простой случай, когда по первой ступени кислота (основание) является сильной или средней силы, а по второй — слабой или очень слабой.

Пример. Рассчитать pH 0,01M раствора H_3PO_4 .

$$K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}, K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}, K_{a3} = 5,0 \cdot 10^{-13}.$$

Решение. H_3PO_4 — кислота средней силы по первой ступени и слабая по всем последующим ступеням. $K_{a1} : K_{a2} = 1,15 \cdot 10^5 > 10^4$. Учитываем диссоциацию только по первой ступени:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(\text{H}_3\text{PO}_4) - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

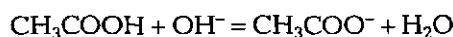
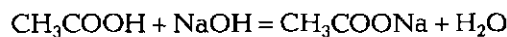
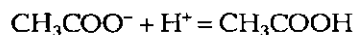
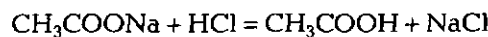
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -0,5K_{a1} + \sqrt{0,25K_{a1}^2 + K_{a1}C(\text{H}_3\text{PO}_4)}.$$

Подставляя соответствующие значения, получаем $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \cdot 10^{-2}$, pH 1,80.

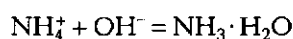
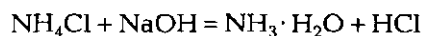
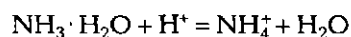
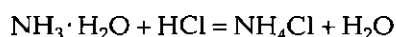
Буферные растворы

Особый интерес представляют смеси слабых кислот с сопряженными основаниями и слабых оснований с сопряженными кислотами, например CH_3COOH и CH_3COO^- , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ .

Смеси указанного типа обладают практически важным свойством: при добавлении к ним некоторого количества сильного основания или кислоты, изменение pH их растворов происходит в сравнительно узком интервале. Так появляются названия этих систем: буферная смесь, буферный раствор, буферная система (от англ. *buffer* — смягчать толчки). Например, при добавлении к смеси CH_3COOH и CH_3COONa сильной кислоты последняя взаимодействует с CH_3COONa . Вследствие этого в растворе вместо сильной кислоты появляется эквивалентное количество слабой уксусной кислоты. При добавлении же к этой смеси сильного основания происходит его взаимодействие с CH_3COOH , в результате появляется слабое основание — ацетат-ион CH_3COO^- :



Аналогичные процессы идут при добавлении указанных веществ к смеси основного характера, как, например, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl :



Для буферных растворов характерно сохранение значения рН при достаточно значительном разбавлении и концентрировании вследствие сохранения отношения концентраций компонентов буферной смеси. Однако, если при разбавлении концентрация последних приближается к значению $K_{a(b)}$, то рН начинает резко менять свое значение.

Следовательно, буферными являются растворы, поддерживающие практически постоянное значение рН при добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований, а также при разбавлении и концентрировании в системе.

Каждую буферную систему характеризуют значением рН, величиной интервала буферирования, величиной буферной емкости.

рН буферных растворов. Вывод расчетного уравнения проведем на примере сопряженной пары кислота—основание типа HA/A^- . Запишем выражение константы равновесия для каждого компонента пары и найдем из него значение рН:



$$K_p = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}, \quad K_p = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = \frac{[\text{HAn}][\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAn}]}{[\text{An}^-]}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \frac{[\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

В первом приближении для слабых кислот HAn и не очень разбавленных растворов можно считать, что концентрация недиссоциированных молекул кислоты $[\text{HAn}]$ равна их общей концентрации C_{HA} , а концентрация сопряженного основания $[\text{An}^-]$, т.е. анионов, — общей концентрации соли ($C_{\text{соли}}$). Подставляя указанные значения в приведенное выше уравнение, получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C(\text{HAn})}{C(\text{An}^-)}; \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C(\text{An}^-)}{C(\text{HAn})}$$

Добавление сильной кислоты и основания в определенных концентрационных пределах, так же, как разбавление и концентри-

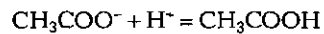
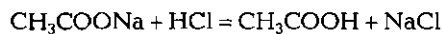
рование, приводит к незначительному изменению отношения $C(\text{An}^-)/C(\text{HAn})$ и pH. Эффект добавления кислоты и разбавления и алгоритм его расчета рассмотрен ниже.

Пример. Рассчитать pH раствора, содержащего 0,12М уксусной кислоты и 0,095М ацетата натрия. $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $pK_a = 4,76$. Как изменится значение pH при добавлении к 100 мл этого раствора, а также к 100 мл раствора уксусной кислоты и соли указанной концентрации: а) 10 мл 0,1М раствора HCl; б) разбавлении в три раза?

Решение. Поскольку уксусная кислота является слабой, то можно считать, что исходные и равновесные концентрации кислоты и ее соли, CH_3COONa равны. Тогда

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C(\text{An}^-)}{C(\text{HAn})} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} + \lg \frac{0,095}{0,12} = 4,66;$$

а) при добавлении HCl она взаимодействует с CH_3COONa . Как следствие, концентрация ацетата натрия уменьшается, а уксусной кислоты увеличивается, в результате соотношение их концентраций изменяется.



В исходном растворе содержится:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COOH}) V_{\text{буф}} = 0,12 \cdot 0,1 = 0,012\text{M};$$

$$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = C(\text{CH}_3\text{COONa}) V_{\text{буф}} = 0,095 \cdot 0,1 = 0,0095\text{M}.$$

Добавлено $n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) V(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001\text{M}$. На такое же количество молей содержание CH_3COONa уменьшилось, а CH_3COOH увеличилось. Следовательно, после добавления HCl в растворе:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,012 + 0,001 = 0,013\text{M};$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) / \{V_{\text{буф}} + V(\text{HCl})\} = 0,1182\text{M};$$

$$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,0095 - 0,001 = 0,0085\text{M};$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = n(\text{CH}_3\text{COONa}) / (V_{\text{буф}} + V(\text{HCl})) = 0,0773\text{M}.$$

Рассчитаем pH раствора:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C(\text{An}^-)}{C(\text{HAn})} = 4,76 + \lg \frac{0,0773}{0,1182} = 4,58.$$

Следовательно, pH изменился всего на $4,66 - 4,58 = 0,08$, т.е. менее чем на 2%.

Для сравнения можно указать, что если бы добавили HCl к 100 мл раствора CH_3COOH , то pH изменился бы от 2,84 до 1,04, а к 100 мл раствора CH_3COONa от 8,89 до 4,34;

б) после разбавления концентрация каждого компонента буферной системы уменьшилась в три раза, но их отношение осталось тем же, что и в исходной смеси. Значение рН сохраняет свое значение, но уменьшается ее буферная емкость. Разбавленный в три раза раствор кислоты имеет соответственно концентрацию 0,04М и рН 3,08, а соли соответственно 0,032М и 8,64.

Аналогично рассуждая, для сопряженной пары основание-кислота типа В/ВН⁺ (например, NH₃·H₂O/NH₄⁺) получим:

$$[\text{OH}^-] = K_b [\text{B}]/[\text{ВН}^+]; \quad \text{pOH}^- = \text{p}K_b + \lg \frac{C(\text{ВН}^+)}{C(\text{B})};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}^- = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C(\text{B})}{C(\text{ВН}^+)};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = K_a(\text{ВН}^+) \frac{C(\text{ВН}^+)}{C(\text{B})};$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{ВН}^+) + \lg \frac{C(\text{B})}{C(\text{ВН}^+)}.$$

Пример. Рассчитать рН раствора, содержащего 0,12М пиридина и 0,095М хлорида пиридиния; $K_b(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 1,5 \cdot 10^{-9}$.

Решение. $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_b + \lg(C(\text{B})/C(\text{ВН}^+)) = 14 - 8,82 + \lg(0,12/0,095) = 5,28$.

Интервал буферирования — интервал значений рН, в пределах которого наиболее эффективно проявляются буферные свойства составляющих буферной системы. Это означает, что существует область рН, в которой происходит относительно небольшое изменение величины рН при относительно большом изменении соотношения между составляющими сопряженной пары. Область нахождения этого интервала определяется величиной константы диссоциации и соотношением концентраций составляющих исходного буферного раствора.

Условно считают, что раствор обладает буферными свойствами, если при действии сильной кислоты или основания изменение рН не превышает ± 1 .

При $[\text{HAn}] = [\text{An}^-]$ или $[\text{B}] = [\text{ВН}^+]$ в исходном растворе этому изменению рН соответствует изменение $[\text{HAn}]/[\text{An}^-]$ или $[\text{B}]/[\text{ВН}^+]$ от 10:1 до 1:10, т.е. $\text{p}K_{a(b)} - 1 < \text{pH} < \text{p}K_{a(b)} + 1$. Указанный интервал изменения отношений концентраций составляющих обычно принимают за максимально допустимый для буферных растворов.

При большем изменении соотношения $[\text{HAn}]/[\text{An}^-]$ или $[\text{B}]/[\text{BH}^+]$ буферное действие системы теряется. Таким образом, область эффективного буферного действия, т. е. *интервал буферирования*, составляет $pK_{a(b)} \pm 1$.

Пример. Имеется раствор, содержащий CH_3COOH и CH_3COONa в соотношении 3 : 1. Чему будет равно это соотношение при изменении pH на единицу? $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Рассчитываем pH исходного раствора по уравнению

$$\text{pH} = pK_a + \lg \frac{C(\text{An}^-)}{C(\text{HAn})} = 4,76 + \lg \frac{1}{3} = 4,28.$$

Соотношение компонентов буферной системы вычисляем, используя уравнение для расчета концентрации ионов гидроксония. Из него следует, что $C(\text{HAn})/C(\text{An}^-) = [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a$. При уменьшении pH на единицу это отношение равно $10^{-3,28} : 1,74 \cdot 10^{-5} \approx 30 : 1$, а при увеличении на единицу — $10^{-5,28} : 1,74 \cdot 10^{-5} = 1 : 3$.

Таким образом, при изменении pH на ± 1 соотношение компонентов изменяется с 3 : 1 до 1 : 3 и 30 : 1. Для сравнения можно указать, что если в исходном буферном растворе указанное соотношение было равно 1 : 1, то после изменения pH на ± 1 оно составляло бы 1 : 10 и 10 : 1, т. е. изменялось бы в значительно более узком интервале значений.

Буферная емкость — количество молей-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое следует добавить к 1 л буферного раствора для изменения его pH на 1 :

$$\beta = -\Delta C(\text{HX})/\Delta(\text{pH}) \text{ или } \beta = \Delta C(\text{MeOH})/\Delta(\text{pH}),$$

где $\Delta C(\text{HX})$ и $\Delta C(\text{MeOH})$ — количества молей эквивалентов соответственно добавленной сильной кислоты и основания, вызвавшие изменение pH на $\Delta(\text{pH})$.

3.2. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Это — реакции, в результате которых образуются молекулы или ионы координационных (комплексных) соединений. В состав комплексного (координационного) соединения обычно входит центральный атом, называемый комплексообразователем, и ионы или молекулы, непосредственно связанные с комплексообразователем, называемые *лигандами*. Ион-комплексообразователь и лиганды образуют *внутреннюю координационную сферу* комплекса. У комплексных ионов имеется *внешняя координационная сфера*,

образованная ионами противоположного знака. При записи формулы координационного соединения внутреннюю координационную сферу заключают в квадратные скобки; атомы внешней сферы находятся за квадратными скобками. Пример: в молекуле хлорида диаминосеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ион Ag^+ является комплексообразователем, молекулы NH_3 — лигандами, ионы Cl^- образуют внешнюю сферу.

Комплексообразователями чаще всего являются положительно заряженные ионы металлов — Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , V^{3+} и др. Лигандами могут быть ионы типа CN^- , I^- , F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, молекулы, имеющие неподеленные электронные пары, — H_2O , NH_3 , CO , NO и ряд органических соединений.

Лиганды связаны с центральным атомом-комплексообразователем ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму (координационная связь). Лиганды обычно являются донорами электронных пар, а центральный атом — акцептором. Координационную связь иногда обозначают стрелкой (\rightarrow), направленной от донора к акцептору электронов. Число лигандов, координированных комплексообразователем, называют *координационным числом*.

Для большинства комплексообразователей координационные числа равны 2, 4, 6. Заряд комплексного иона равен сумме зарядов ионов, входящих во внутреннюю сферу. Так, для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ суммарный заряд (-3) равен сумме зарядов Fe^{3+} ($+3$) и 6CN^- (-6): $+3+(-6) = -3$. Если лигандом служат электронейтральные молекулы (H_2O , NH_3), заряд комплексного иона равен заряду иона-комплексообразователя.

3.2.1. Типы комплексных соединений

Комплексы, образованные ионами металлов и неорганическими лигандами, относят к неорганическим соединениям. В них имеется один атом комплексообразователя и несколько лигандов — неорганических молекул или ионов.

Наиболее часто в аналитической химии из неорганических комплексов используют аммиакаты (лиганд — NH_3) и ацидокомплексы (лиганды — Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- и другие анионы кислот). Например: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$.

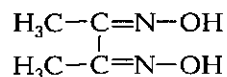
Комплексы с органическими лигандами относят к органическим комплексным соединениям. Среди них особое значение в

аналитической химии имеют хелатные (от греч. *chela* — клешня) комплексные соединения, в которых органический лиганд связан в двух своих частях с атомом металла-комплексообразователя. Органические лиганды вступают в комплексообразование с ионами металлов из-за наличия у них активных группировок, содержащих электроотрицательные атомы с неподеленными электронными парами: —ОН, —SH, —COOH, —NH₂ и др.

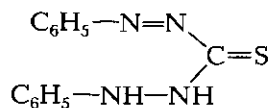
В хелатных соединениях комплексообразователь и лиганд образуют циклы, обеспечивающие высокую стабильность комплексов. Наибольшей стабильностью обладают комплексные соединения с пятью-шестью членами, меньшей — с семи- и восьмичленными циклами. Некоторые органические лиганды и их комплексы приведены ниже:

Лиганды:

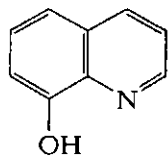
а) диметилглиоксим



б) дитизон

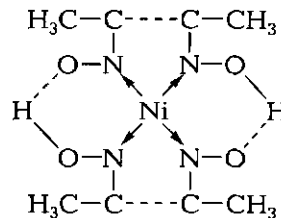


в) 8-оксихинолин

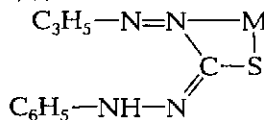


Комплексы:

а) диметилглиоксимат никеля



б) дитизонат металла



Многие ионы металлов образуют внутрикислотные соединения. Они широко применяются в химическом анализе. Многие из таких соединений плохо растворимы в воде, способны экстрагироваться в органические растворители, что используется для разделения ионов металлов. Хелатные соединения обычно имеют яркие характерные окраски, поэтому их используют как для обнаружения, так и для фотометрического определения металлов.

В заключение дадим два определения:

- 1) *дентатностью лиганда* называется число связей, образуемых им со всеми центральными атомами;
- 2) *полидентатным* называют лиганд, образующий несколько связей с центральным атомом, при этом хотя бы одна из них является донорно-акцепторной.

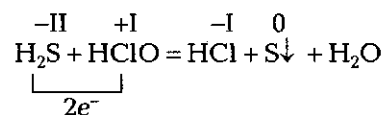
3.3. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

3.3.1. Основные понятия

Химические реакции, в результате которых изменяются *степени окисления* элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными. В этих реакциях происходит обмен (перенос) электронов от одних реагирующих частиц к другим. Степень окисления — условный заряд элемента в соединении, который вычисляется в предположении, что химические связи между элементами являются ионными. Заряды атомов кислорода принимают равными -2 , в пероксидных соединениях — равными -1 ; заряд элементов 1-й группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) $+1$; заряд атома водорода $+1$, а в гидридах металлов -1 . Эта система принятых допущений, дополненная законом сохранения условного заряда в химических реакциях, позволяет определять стехиометрические соотношения реагирующих веществ и является основой при составлении уравнений реакций окисления-восстановления. Принято обозначать степень окисления римской цифрой с указанием: «плюс», «минус». Часто при положительном значении степени окисления знак «плюс» опускается, но подразумевается.

Определим степень окисления атомов элементов в молекулах азотной (HNO_3), серной (H_2SO_4) кислот и ионе аммония (NH_4^+), учитывая, что алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле должна быть равна нулю. Степень окисления атомов водорода этих соединений равна $+1$, а кислорода -2 . Тогда, для атомов элементов $\text{H}^{\text{I}}\text{N}^{\text{V}}\text{O}_3^{-\text{II}}$, в $\text{H}_2^{\text{I}}\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4^{-\text{II}}$. Несложно вычислить, что в NH_4^+ степень окисления атома азота -3 .

В качестве примера окислительно-восстановительной реакции приведем уравнение реакции взаимодействия между H_2S и HClO :



В приведенной реакции происходит понижение степени окисления окислителя ($\text{Cl}^+ + 2e^- = \text{Cl}^-$) и повышение степени окисления восстановителя ($\text{S}^{2-} - 2e^- = \text{S}^0$). В этой реакции Cl^+ восстанавливается до Cl^- , а S^{2-} окисляется до S^0 . В приведенном примере HClO является окислителем, а H_2S — восстановителем.

Окисление — процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом. Вещество, участвующее в окислении, называется восстановителем. Восстановление — процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Вещество, участвующее в восстановлении, называется окислителем.

Окисление и восстановление — взаимосвязанные процессы, так как вещества могут отдавать электроны только в том случае, если в реакции участвует другое вещество, способное электроны принимать, что определяет закон сохранения заряда в химических реакциях.

Окислительные свойства могут проявлять как простые, так и сложные вещества. К типичным (сильным) окислителям относятся фтор, галогены, кислород, а также KClO_3 , HClO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 (конц.), MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 и др.

Восстановителями являются металлы, H_2 , C (графит), HCl (конц.), KI , KBr , H_2S , CO , FeSO_4 и др.

Есть вещества, способные проявлять и окислительные и восстановительные свойства. К ним относятся вещества, в состав которых входят атомы элементов в промежуточных степенях окисления. Под действием окислителей они могут повышать свою степень окисления, проявляя восстановительные свойства, а при реакциях с восстановителями — понижать степень окисления, проявляя окислительные свойства. К таким веществам относятся KNO_2 , H_2O_2 , SO_2 , Na_2SO_3 и др.

Практическое значение окислительно-восстановительных реакций чрезвычайно велико. Они лежат в основе многих таких важных промышленных процессов, как производство металлов, аммиака, серной и азотной кислот, широко используются в аналитической химии (во многих методах анализа).

Приведем некоторые примеры. Для определения ионов в качественном анализе используют окислительно-восстановительные реакции. Так, иодид- и бромид-ионы обнаруживают, окисляя их хлорной водой до свободных галогенов. Марганец выявляют по фиолетовой окраске ионов MnO_4^- , полученных при окислении.

Нередко анализируемый материал переводят в раствор действием концентрированной серной, азотной кислотами или смесью последней с хлороводородной кислотой.

В титриметрическом методе анализа реакции окисления-восстановления используют для количественного определения многих веществ. Так, содержание железа определяют, используя окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . Для определения окислителей применяют окислительно-восстановительные реакции с KI , SnCl_2 , CrCl_2 и др.

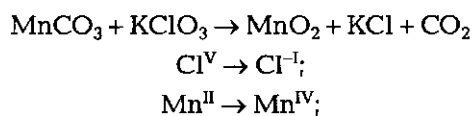
3.3.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Составляя уравнение окислительно-восстановительной реакции следует прежде всего установить функции реагентов (окислитель, восстановитель, среду). Затем — какие получаются продукты реакции. Как отмечалось, подбор коэффициентов в уравнении основан на том, что в результате реакций происходит не образование, не уничтожение зарядов, а только их перераспределение. Условие сохранения баланса зарядов выполняется, если суммарное повышение степеней окисления окисленных атомов равно общему понижению степеней окисления восстановленных атомов. Иными словами, число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

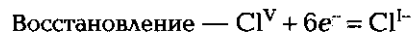
Для подбора коэффициентов в уравнениях реакций окисления-восстановления используют метод электронного или электронно-ионного баланса. Первый — для подбора коэффициентов в уравнениях реакций между газообразными, твердыми веществами или неэлектролитами. Иногда — и для окислительно-восстановительных реакций в растворах и с участием сильных электролитов, однако для последних реакций, как правило, применяют метод электронно-ионного баланса. Рассмотрим их на примерах.

Метод электронного баланса. Последовательность составления окислительно-восстановительной реакции складывается из следующих этапов:

- записывают формулы реагентов и продуктов реакции, находят элементы, повышающие и понижающие свои степени окисления и восстановления, и выписывают их отдельно, например:



- составляют схемы полуреакций восстановления и окисления, соблюдая законы сохранения числа атомов и зарядов:

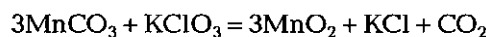


- подбирают (проведя слева от электронных уравнений черту) дополнительные множители (коэффициенты), уравнивая число отданных и принятых электронов в окислительном и восстановительном процессах:

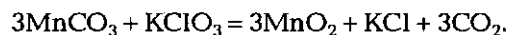
Дополнительные множители (коэффициенты):

$$\begin{cases} 1 & | & \text{Cl}^{\text{V}} \dots + 6e^- = \text{Cl}^{\text{I}^-} \\ 3 & | & \text{Mn}^{\text{II}} - 2e^- = \text{Mn}^{\text{IV}} \end{cases}$$

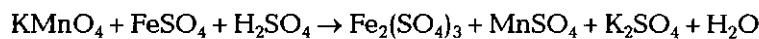
- по найденным множителям определяют стехиометрические коэффициенты для уравнения реакции (коэффициент 1 опускается, но подразумевается):



- уравнивают числа атомов элементов, не изменивших своих степеней окисления. Получают уравнение окислительно-восстановительной реакции:



Используем этот же прием для реакции:

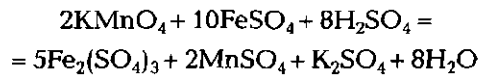


в которой Fe(II) окисляется до Fe(III), Mn(VII) восстанавливается до Mn(II), серная кислота выполняет роль среды.

Запишем схемы процессов окисления и восстановления, укажем слева возможные минимальные коэффициенты, уравнивающие числа «отданных» и «взятых» электронов:

$$\begin{cases} 5 & | & \text{Fe}^{\text{II}} - e^- = \text{Fe}^{\text{III}} \\ 1 & | & \text{Mn}^{\text{VII}} + 5e^- = \text{Mn}^{\text{II}} \end{cases}$$

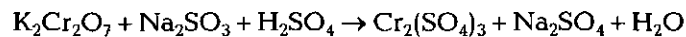
Учитывая, что при реакции образуется сульфат железа(III), в молекулу которого входят два иона Fe(III), удвоим коэффициенты 5 и 1 (слева будет 10FeSO_4 , справа — 2MnSO_4). Подставив их, найдем остальные коэффициенты: сначала 5 при $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 2 при KMnO_4 , затем 1 при K_2SO_4 , 8 при H_2SO_4 [по SO_4^{2-} : $(3 \cdot 5 + 2 + 1)$ справа, минус 10 слева] и, наконец, 8 при H_2O . Проверим правильность определения коэффициентов по кислороду: $4 \cdot 2$ (у 2KMnO_4 , слева) = 8 (у H_2O , справа). Окончательно получим



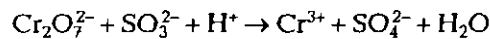
Метод электронно-ионного баланса используют для подбора коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах и с участием ионов сильных электролитов.

Рассмотрим последовательность действий, используемых в этом методе на примере реакции между растворами $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и Na_2SO_3 в кислой среде (в присутствии H_2SO_4).

Схема реакции в молекулярной форме



Запишем схему реакции в ионном виде, учитывая только те ионы (для сильных электролитов) или формульные единицы (для твердых, газообразных веществ и слабых электролитов), которые принимают участие в реакции в качестве окислителя, восстановителя или среды:

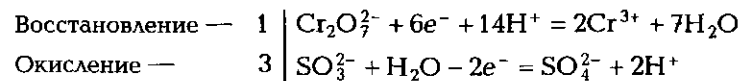


(здесь $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — окислитель, H^+ — кислотная среда, SO_3^{2-} — восстановитель).

Составим схемы превращения ионов окислителя и восстановителя:



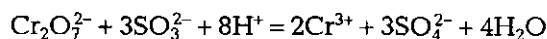
Составим электронно-ионные уравнения полуреакций восстановления и окисления, подберем дополнительные множители (коэффициенты):



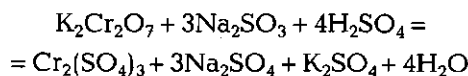
Рассмотрим подробнее превращения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в Cr^{3+} (см. полуреакцию восстановления). Чтобы число всех атомов слева и справа было одинаковым, необходимо удалить кислород из иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и связать в молекулы воды ионами водорода. Поскольку необходимо отнять семь атомов кислорода для их превращения в воду, требуется к ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ добавить 14H^+ . После уравнивания атомов всех элементов в полуреакции необходимо проверить баланс зарядов. В полуреакции восстановления алгебраическая сумма зарядов в левой части $-2 + (-6 + 14) = 6$ и в правой части $3 \cdot 2 = 6$. В полуреакции окисления SO_3^{2-} в SO_4^{2-} для баланса атомов кислорода

следует добавить к левой части уравнения еще один атом кислорода, который необходимо взять из молекулы воды. Тогда в правой части уравнения появится два иона водорода. Сумма зарядов слева $[-2 - (-2)]$ и справа $(-2 + 2)$ в уравнении полуреакции окисления окажутся равными нулю.

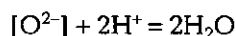
Суммируя уравнения полуреакций (с учетом коэффициентов), составляем ионное уравнение реакции:



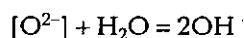
Составляем молекулярное уравнение реакции, учитывая найденные коэффициенты для веществ, отсутствующих в ионном уравнении, и проводим проверку (обычно по числу атомов кислорода и водорода). Окончательно получаем:



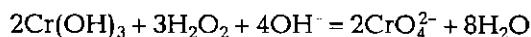
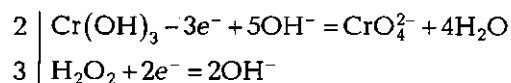
Отметим, что нередко окислитель и продукт его восстановления отличаются по содержанию кислорода (сравните $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} ; SO_3^{2-} и SO_4^{2-}). Поэтому при составлении уравнений полуреакций в них включают пары: $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ — для кислотной среды и $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ — для щелочной. Оксид-ионы $[\text{O}^{2-}]$, «потерянные» окислителем, не могут существовать в свободном виде в растворе. Они соединяются в кислотной среде с катионами H^+ :



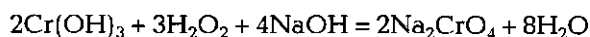
а в щелочной среде с молекулами H_2O :



Рассмотрим окисление гидроксида хрома(III) пероксидом водорода в щелочной среде:



Молекулярное уравнение этой реакции:

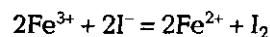


3.3.3. Окислительно-восстановительные потенциалы

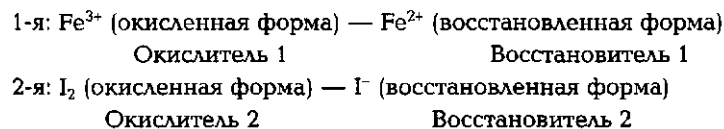
Окислители и восстановители различаются по способности принимать и отдавать электроны, т.е. по окислительной и восстановительной способности. Поясним это на примере. Поместим в три разные пробирки по одинаковому объему растворов с равными концентрациями $K_2Cr_2O_7$, KNO_2 и $Fe_2(SO_4)_3$ и добавим в каждую из них по 0,5 мл 1М H_2SO_4 и 5%-го KI . Через некоторое время во всех пробирках выделится иод. Следовательно, каждое из взятых веществ окисляет иодид-ионы до свободного иода. Повторим опыт, заменив иодид бромидом калия. Отметим, что только в пробирке с $K_2Cr_2O_7$ будет выделяться свободный бром. В других пробирках, содержащих $Fe_2(SO_4)_3$ и KNO_2 бром выделяться не будет, т.е. эти вещества не окисляют бромид-ионы. Следовательно, $K_2Cr_2O_7$ — более сильный окислитель, чем $Fe_2(SO_4)_3$ и KNO_2 . Если для реакции с указанными окислителями использовать KCl , то ни в одной из пробирок выделения свободного хлора не наблюдается. Таким образом, наиболее сильным восстановителем из галогенид-ионов является иодид-, а наиболее слабым — хлорид-ионы.

Окислительные свойства вещества зависят от способности молекул и ионов присоединять, восстановительные — отдавать электроны. В окислительно-восстановительных реакциях участвуют две окислительно-восстановительные пары, в каждой из которых имеется свой окислитель и свой восстановитель (т.е. своя окисленная и своя восстановленная форма). Покажем это на примерах.

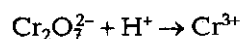
Напишем уравнение реакции окисления иодид-ионов ионами Fe^{3+} в сокращенном ионном виде:

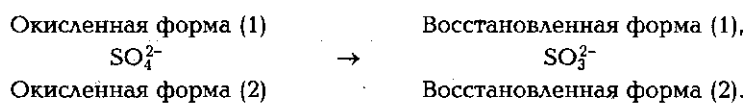


Окислительно-восстановительные пары в этой реакции составляют:



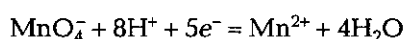
В рассмотренной реакции окисления сульфата натрия дихроматом калия в сернокислотной среде:





Перманганат-ион в сильноокислой среде превращается в ион Mn^{2+} .

Следовательно, окислительно-восстановительный процесс можно представить так:



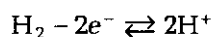
а окислительно-восстановительную пару — схематически: MnO_4^- , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$.

При таких обозначениях окислительно-восстановительных пар слева указывают окислитель. При участии ионов водорода или гидроксила их также указывают. Приведем еще несколько окислительно-восстановительных пар: Cl_2/Cl^- , Br_2/Br^- , I_2/I^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ и др.

Окислительно-восстановительную способность характеризует склонность данной окислительно-восстановительной пары к присоединению и отдаче электронов. Сильному окислителю соответствует слабый восстановитель, слабому окислителю — сильный восстановитель. Так, сильному окислителю Cl_2 соответствует слабый восстановитель Cl^- , слабый окислитель ион Fe^{3+} превращается в сильный восстановитель ион Fe^{2+} .

Количественно окислительно-восстановительная способность вещества оценивается по его окислительно-восстановительному потенциалу, который можно определить, измеряя э. д. с. гальванического элемента.

Гальванический элемент состоит (рис. 3.1) из двух полуэлементов (ячеек) 1 и 2, соединенных металлическим проводником или проводником ионов 3. Левый полуэлемент — так называемый стандартный водородный электрод — состоит из хорошо поглощающей газообразный водород платиновой пластины, покрытой мелким Pt-порошком, погруженной в водный раствор H_2SO_4 с концентрацией ионов H^+ 1 моль/л. Электрод омывается газообразным водородом под давлением 1 атм при 25 °С. Потенциал этого стандартного водородного электрода условно принят нулевым. На нем протекает обратимая реакция:



направление которой зависит от свойств окислительно-восстановительной пары, помещенной во вторую ячейку (полуэлемент).

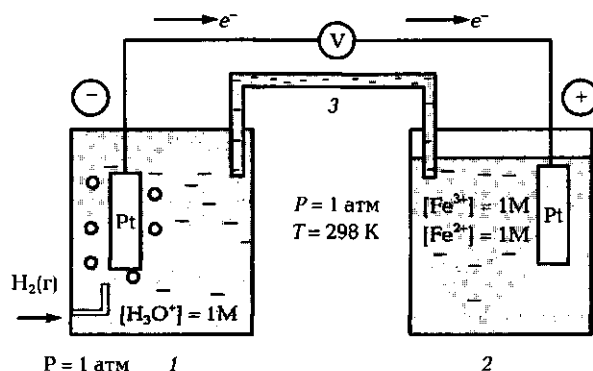


Рис. 3.1. Схема для измерения стандартного окислительно-восстановительного потенциала:

1 — стандартный водородный электрод; 2 — электрод с изучаемой полуреакцией (парой); 3 — токопроводящий электролит (мостик)

В приведенном на рис. 3.1 втором полуэлементе (электроре) Pt-пластина (индифферентный электрод) опущена в раствор, содержащий ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} , т.е. пару $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. На поверхности платины происходит обратимая реакция $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, в результате которой Pt-пластина заряжается положительно относительно раствора (т.е. часть электронов с платины идет на восстановление ионов Fe^{3+}). Поскольку на правом полуэлементе существует недостаток электронов, во внешней цепи потечет ток, а поток электронов будет направлен от левого электрода к правому.

Если концентрации ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} равны 1 моль/л, окислительно-восстановительный потенциал на платиновом электроде для данной окислительно-восстановительной пары называется стандартным потенциалом и обозначается символом $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$.

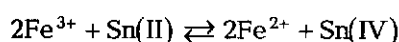
Таким образом, стандартным называют электродный потенциал полуреакции, измеренный относительно стандартного водородного электрода, при 1M концентрациях всех реагентов и продуктов.

Стандартные потенциалы измерены (или вычислены) для многих окислительно-восстановительных систем (пар) и приведены в таблицах. Их всегда относят к полуреакциям процесса восстановления. В прил. 5 приведены значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов некоторых систем (пар).

Очевидно, что чем более положительна величина окислительно-восстановительного потенциала, тем более сильным окислителем

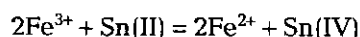
является окисленная форма данной пары и тем слабее восстановитель ее восстановленной формы. И, наоборот, чем отрицательнее величина окислительно-восстановительного потенциала, тем сильнее восстановитель (восстановленная форма).

По стандартным окислительно-восстановительным потенциалам можно определить направление окислительно-восстановительной реакции и полноту ее протекания. Окислительно-восстановительная реакция протекает в сторону образования более слабых окислителей и восстановителей, чем исходные. Представим, что в растворе одновременно находятся ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Sn(IV) , Sn(II) и необходимо решить, какая из двух возможных реакций



будет протекать.

Сравнивая $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77$ В и $E_{\text{Sn(IV)}/\text{Sn(II)}}^0 = +0,15$ В, можно сделать вывод, что Fe^{3+} будет более сильным окислителем, чем Sn(IV) и будет окислять Sn(II) . В данном случае будет идти реакция:



Отметим, что для нее $\Delta E^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn(IV)}/\text{Sn(II)}}^0 = 0,77 - 0,15 = 0,62 > 0$. Это справедливо и для многих других окислительно-восстановительных реакций.

Реакция окисления-восстановления протекает самопроизвольно, если разность потенциалов окислителя и восстановителя больше нуля.

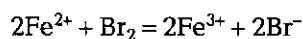
Определим, может ли Fe^{3+} окислять Br^- до Br_2 . Сравним

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77 \text{ В} \text{ и } E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = +1,09 \text{ В}.$$

Если предположить, что Fe^{3+} окисляет Br^- до Br_2 , то

$$\Delta E^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = 0,77 \text{ В} - 1,09 \text{ В} = -0,32 \text{ В} < 0,$$

т.е. направление реакции выбрано ошибочно. Очевидно, что пойдет обратный процесс, в котором окислителем будет Br_2 , а восстановителем — Fe^{2+} :



Приведенные заключения сделаны для случаев, когда концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л, т.е.

использовались стандартные окислительно-восстановительные потенциалы. Значение окислительно-восстановительного потенциала данной системы определяется не только величиной его стандартного потенциала (E^0), но и зависит от концентрации частиц окисленной и восстановленной формы. Если концентрации окисленной и восстановленной форм не равны, то окислительно-восстановительный потенциал оценивают по уравнению Нернста:

$$E_{\text{ок/вос}} = E_{\text{ок/вос}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C(\text{ок})}{C(\text{вос})},$$

где $E_{\text{ок/вос}}^0$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В; n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной полуреакции; 0,059 — численный коэффициент при 25 °С, В; $C(\text{ок})$ — концентрация окисленной формы, моль/л; $C(\text{вос})$ — концентрация восстановленной формы, моль/л.

Из приведенного уравнения следует, что при $C(\text{ок}) < C(\text{вос})$ потенциал становится больше стандартного, а при $C(\text{ок}) > C(\text{вос})$ — меньше.

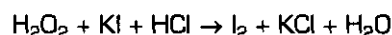
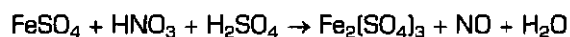
Для окислительно-восстановительной полуреакции $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ уравнение Нернста следует записать так:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{C(\text{Fe}^{3+})}{C(\text{Fe}^{2+})}.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие основные типы реакций используются в химическом анализе?
2. Дайте определение понятиям «кислота», «основание», сопряженная пара «основание—кислота».
3. Приведите примеры амфотерных электролитов.
4. Как определяется константа кислотности и основности?
5. Каков порядок величин соотношения констант диссоциации многопротонных кислот?
6. Как зависит константа диссоциации воды от температуры?
7. Чему равна концентрация ионов водорода и ионов гидроксида в растворе сильных одноосновных кислот и оснований?
8. Дайте определение понятия «буферный раствор».
9. Что характеризует буферную систему?
10. Что понимают под интервалом буферирования?
11. Как определяется буферная емкость раствора?

12. Дайте определение понятий «комплексообразователь», «лиганд».
13. Чем определяется дентантность лиганда? Приведите примеры моно- и полидентатных лигандов.
14. Приведите примеры реагентов, образующих комплексы, используемые в аналитической химии.
15. Раскройте понятие «желат».
16. Какие равновесия имеют место в растворах комплексных соединений?
17. Что такое ступенчатые и общие константы комплексного соединения?
18. Определите величину и знак заряда комплексных ионов x : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^x$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^x$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^x$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^x$, $[\text{PtCl}_6]^x$, если комплексообразователями являются Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pt^{4+} соответственно.
19. Определите заряд комплексообразователя в комплексных ионах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^+$, $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$.
20. Определите координационное число центрального атома в комплексных ионах $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^+$, $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$.
21. Выразите константы устойчивости комплексных ионов: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$.
22. Какой станет концентрация Zn^{2+} в 0,1М растворе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, если к раствору добавить 0,1М раствор аммиака?
23. Какие реакции относят к окислительно-восстановительным?
24. Что такое окисление? Приведите примеры.
25. Что такое восстановление? Приведите примеры.
26. Как изменяется степень окисления элементов при окислении и восстановлении? Приведите примеры.
27. Что характеризуют окислительно-восстановительные потенциалы?
28. Как можно определить направление окислительно-восстановительной реакции?
29. Какие факторы влияют на величину стандартного потенциала?
30. Как можно изменить направление окислительно-восстановительной реакции?
31. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций:



в молекулярной и ионной формах. Какие ионы или атомы окисляются, восстанавливаются?

32. Какие галогенид-ионы (Cl^- , Br^- , I^-) будут окисляться нитритом натрия?
33. Как изменится окислительно-восстановительный потенциал в растворе, содержащем KMnO_4 и MnSO_4 , при увеличении концентрации: MnSO_4 , KMnO_4 , изменении pH?
34. Можно ли действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде окислить: Fe^{2+} до Fe^{3+} , Mn^{2+} до MnO_4^- , SO_3^{2-} до SO_4^{2-} ?
35. Как влияет кислотность раствора на окислительно-восстановительный потенциал систем: MnO_4^- , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$?
36. Какой из металлов будет осаждаться из раствора, содержащего хлориды: железа(III), меди(II) и цинка(II), если в него опустить железную пластинку?

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Первоначальная задача при исследовании любого материала — его качественный анализ на содержание наиболее распространенных неорганических ионов, поскольку знание элементного состава исследуемого материала и степеней окисления присутствующих элементов во многом определяет его структуру и свойства. Задачи качественного химического анализа — обнаружение в исследуемом образце и идентификация строго определенных компонентов: химических элементов или ионов, функциональной группы или какого-либо конкретного химического вещества. Этот анализ осуществляется как с помощью химических реакций, так и в результате наблюдения некоторых физических свойств веществ. В ходе его также можно приблизительно оценить содержание этого вещества в образце: большое, малое, очень малое, следы.

Общий ответ на вопрос: из каких веществ состоит данный, подлежащий анализу, материал? — довольно сложная задача, поскольку только неорганических веществ известно около 1 млн, а органических — свыше 10 млн. Однако ее можно существенно упростить, если рассматривать на первом этапе только неорганические ионы, входящие в состав изучаемого вещества, причем ограничить их число только ионами наиболее распространенных элементов, не затрагивая редкие, рассеянные, радиоактивные и благородные элементы. Это мало отразится на ходе всего анализа, так как многочисленные ионы редких элементов содержатся в большинстве объектов в весьма небольших концентрациях. Да и по своим химическим свойствам многие из них схожи с более распространенными элементами (например, Rb с K, Ga с Al, Se с S и т.д.) и при необходимости могут быть обнаружены в соответствующих фракциях.

Однако и в этом случае качественный химический анализ вещества (как будет видно из дальнейшего изложения) довольно сложен, и ответ на вопрос: из чего состоит данное вещество? — может быть дан только на основании результатов серии физических и химических испытаний (для подтверждения выводов).

4.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ И РЕАКЦИИ. ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

В химическом анализе для выявления присутствия-отсутствия веществ (в дальнейшем — ионов) используют химические реакции. В ряде случаев (когда для определения каких-либо ионов не удастся выбрать достаточно чувствительную реакцию) проводят физические испытания, например спектральный анализ.

Для качественного химического анализа пригодна далеко не каждая химическая реакция, а лишь те из них, которые сопровождаются заметным, характерным для определенного вещества, изменением реакционной смеси — *аналитическим эффектом*. По появлению этого аналитического эффекта делается вывод о присутствии (или отсутствии) определенных конкретных ионов (веществ, элементов и т. д.).

Аналитическим эффектом может быть появление (или исчезновение) осадка, окраски, выделение газов, способность экстрагироваться несмешивающимся с водой растворителем, характерной окраской пламени при внесении в него испытуемой пробы и т. п. Все реакции, которые сопровождаются заметным изменением реакционной смеси, могут быть использованы для качественного анализа и в этом случае названы аналитическими. В их качестве могут быть взяты реакции разных типов, примеры — в табл. 4.1.

Кроме ярко выраженного аналитического эффекта аналитическая реакция, применяемая в качественном анализе, должна обладать высокой чувствительностью и характеризоваться достаточной селективностью.

Чувствительность аналитической реакции — ее способность показывать аналитический эффект при очень малых содержаниях определяемого вещества. Чувствительность реакции могут характеризовать:

- *открываемый минимум (ОМ)* — минимальное количество вещества, мкг, которое может быть открыто (выявлено) в минимальном объеме пробы (мкг в одной капле раствора);

Таблица 4.1. Примеры аналитических реакций

Реакции, процесс	Примеры уравнений реакции	Аналитический эффект	Примеры открываемых ионов и веществ
Осаждения	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$	Образование белого осадка	Ba^{2+} , SO_4^{2-}
Кислотно-основные	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ = \text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$	Выделение пузырьков газа	CO_3^{2-}
Окислительно-восстановительные	$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Образование темно-коричневого осадка	Mn^{2+}
Комплексообразования	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$	Появление красной окраски раствора	Fe^{3+}
Этерификации	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	Появление запаха груши	CH_3COOH
Экстракции	$\text{I}_2(\text{водн.}) + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{I}_2(\text{орг.})$	Фиолетовый экстракт	I_2

- *предел обнаружения* (ПрО) — минимальная концентрация (мкг/мл, мг/л, моль/л, % и т. д.) вещества, при которой аналитическая реакция дает положительный эффект;
- *произведение растворимости* образующегося осадка $K_S(M_aA_m)$ — произведение концентраций ионов $[M^{m+}]$ и $[A^{a-}]$, находящихся в равновесии с осадком M_aA_m . $K_S(M_aA_m) = [M^{m+}]^a \times [A^{a-}]^m$ (поскольку для вычисления $K_S(M_aA_m)$ используют концентрации, выраженные только в молях на литр, то размерность $K_S(M_aA_m)$ обычно не указывается).

Если содержание вещества в пробе меньше, чем ОМ и ПрО, то это вещество может остаться неоткрытым, и необходимо искать более чувствительную реакцию (с меньшим значением $K_S(M_aA_m)$) или прибегнуть к какому-либо способу концентрирования раствора (например, к упариванию, экстракции или сорбции), чтобы концентрация раствора превысила ПрО.

Селективность аналитической реакции — ее способность давать аналитический эффект с ограниченным числом веществ (наивысший случай селективности — специфичность, когда аналитический эффект возникает только при наличии одного единственного вещества).

Примеров специфических реакций крайне мало (реакция иода с крахмалом, нитропруссид натрия с сульфид-ионом). В большинстве случаев приходится применять селективные реакции, которые называются характерными или характеристическими, и дают аналитический эффект с несколькими, обычно двумя-пятью веществами. В этом случае, чтобы различить имеющиеся в анализируемом веществе ионы (т. е. исключить или уменьшить их взаимное мешающее влияние), приходится прибегать к их предварительному разделению на небольшие группы и использовать несколько аналитических реакций, каждая из которых реагирует с разным набором ионов.

При анализе простых смесей или поиске ограниченного числа компонентов обычно применяют *гробный метод анализа*. При его выполнении присутствие компонентов устанавливают в отдельных пробах с помощью небольшого числа характерных реакций.

Для более полного определения неорганических компонентов в исследуемом веществе чаще всего разделяют исходную смесь на несколько «аналитических групп», а затем для открытия каждого иона применяют несколько характеристических реакций. Такой способ — *систематический качественный анализ* — позволяет значительно увеличить количество получаемой аналитической информации и повысить ее надежность. Кроме того, если этим спо-

собом будут разделены мешающие вещества, то для открытия какого-либо иона можно воспользоваться менее селективной, но зато более чувствительной реакцией и обнаружить более низкие содержания искомого иона. Реактивы, используемые для разделения изучаемых ионов на аналитические группы, называют *групповыми реагентами*, а *реактивы* (и соответственно, *реакции*), применяемые для открытия отдельных ионов, — *характерными*.

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

4.2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ. ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Для успешного проведения качественного анализа и получения надежных данных необходимо выполнение ряда дополнительных условий.

Реактивы, используемые в анализе, должны быть достаточно высокой чистоты, чтобы имеющиеся в них примеси не внесли загрязнения, способные дать аналитические реакции, по причине которых могут быть сделаны неправильные выводы о присутствии не содержащихся в анализируемой пробе веществ. Поэтому содержание примесей в используемых реактивах должно быть ниже предела их обнаружения в условиях проведения качественного анализа. Промышленность выпускает реактивы следующих марок (в скобках указывается допустимое для данной марки содержание примесей): «ч» — чистый (до 5%); «чда» — чистый для анализа (1—2%); «хч» — химически чистый (менее 0,5%); «осч» — особо чистый (менее 0,1%). Реактивы марки «ч» можно применять только в исключительных случаях для неточных анализов после их предварительной проверки. Реактивы марки «чда» — для обычных анализов, а для очень точных анализов — реактивы более высокой чистоты. В других странах выпускаются реактивы марок «р.а.» «рго Analysis» (англ.), «pouг Analyse» (фр.), «fur Analyse» (нем.), которые пригодны для выполнения качественного анализа, однако чем выше чистота реактива, тем больше его цена, особенно для иностранных препаратов.

Особенность требований к выполнению качественного анализа и высокая ответственность за получаемые результаты заставляет особо тщательно подходить к проведению всех операций.

Вся посуда, используемая для анализа, должна быть совершенно чистой (правила ее подготовки изложены в «Практикуме по химическому анализу»). Следует избегать (за исключением специально предусмотренных случаев) добавления больших избытков реактивов (из-за опасности внесения нежелательных примесей).

Поскольку в систематическом качественном анализе используются операции разделения ионов на группы (чаще всего в виде осадков), то для ускорения отделения осадка от раствора, облегчения их промывания и предотвращения адсорбции удобнее работать с небольшими количествами вещества. Поэтому для качественного анализа обычно используют 20—100 мг вещества (*полумикрометод*), вместо фильтрования используют центрифугирование, для этого берут центрифужные пробирки небольшого объема (3—7 мл) с конической нижней частью, где после центрифугирования собирается и уплотняется осадок, что облегчает его отделение от раствора с помощью тонкой пипетки. В этих же пробирках проводят и реакции открытия присутствующих ионов.

Во избежание потерь времени на поиски нужного реактива и его дозирования на каждом рабочем месте устанавливают специальный штатив с 40—60 пробирками емкостью 10—20 мл, снабженными притертой пробкой со впаянной пипеткой или стеклянным шпателем. Эти пробирки содержат все необходимые для анализа растворы и твердые реагенты. Для более концентрированных растворов кислот, оснований, аммиака 6М, 4М и 2М концентрации предусмотрен отдельный штатив, чтобы предотвратить возможность порчи остальных реактивов. Кроме того, на рабочем месте должна быть водяная баня в виде термостойкого стакана с вкладышем для помещения пробирок. Метод химического полумикроанализа был разработан в нашей стране в 1950-х гг. академиком И. П. Алимариным с сотрудниками на кафедре аналитической химии МИТХТ им. М. В. Ломоносова и получил широкое распространение.

Качественный анализ требует от исследователя большого внимания не только из-за возможности сделать неправильный вывод о составе вещества, но и из-за опасности работы с растворами концентрированных кислот и оснований, горячими растворами, токсичными тяжелыми металлами, если в исследуемом растворе обнаружится их присутствие, работы с центрифугой и др. Поэтому к экспериментам в лаборатории качественного анализа допускаются лишь те, кто подробно изучил методы безопасной работы и безусловно выполняет все указания руководителя лаборатории.

Более подробно описание лаборатории качественного химического анализа, правила работы и техника выполнения различных операций приведены в соответствующем разделе «Практикума по химическому анализу».

4.3. МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Качественный анализ вещества — далеко не простая в каждом конкретном случае исследовательская задача, решение которой отличается от остальных, но в любом случае включает ряд обязательных этапов.

При постановке задачи для качественного анализа следует исходить из того, что не бывает «анализа вообще», а всегда для каждого конкретного случая ставится сугубо конкретная задача, даже если это — максимально полный качественный анализ. Некоторые наиболее типичные задачи качественного анализа приведены ниже:

- поиск ограниченного числа компонентов (обычно от одного до шести);
- определение главных компонентов, суммарное содержание которых составляет 80—90 %;
- определение второстепенных компонентов, сумма содержания которых составляет 5—10 %;
- определение следов, содержание которых составляет от 1 до 10^{-3} %;
- определение ультрамалых компонентов при их содержании менее 10^{-3} %;
- определение неорганических компонентов (катионов, анионов, элементов);
- определение органических компонентов (вещественный анализ, функциональный, элементный и т. п.).

В зависимости от поставленной задачи выбирается подходящий способ *полного качественного анализа*, его особенности и приемы. Этот выбор существенно облегчается при наличии априорной информации об исследуемом объекте, т. е. то, что известно о нем еще до начала проведения анализа. Эта информация во многом определяется происхождением объекта и материалом, из которого он состоит. Естественно, что их может быть великое множество (и в конечном итоге результат анализа определяется полученными экспериментальными данными), но знание состава однотипных объектов существенно облегчает выдвижение первичных предпо-

Таблица 4.2. Химические элементы, присутствующие в некоторых объектах анализа

Объект анализа	Тип объекта анализа	Главные компоненты
Горные породы и минералы	Силикатные	Si, Al, Ca, K, Na, Fe, Mn, ...
	Сульфидные	S, As, Sb, Fe, Zn, Pb, Cu, ...
	Оксидные	Fe, Mn, Si, Al, ...
	Осадочные карбонатные	Ca, Mg, Si, Al, ...
Биологические материалы	Растительные и животные материалы, пищевые продукты	Органические и неорганические вещества различных классов, содержащие C, O, N, P, S, K, Na, Ca, Mg и другие элементы в виде следов (Fe, Zn, Cu, ...)
Воды	Природные	Ионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-
	Сточные	То же, любые элементы и соединения
Металлы и сплавы	Черные	Fe, Mn, Cr, Ni, Co, ...
	Цветные	Cu, Zn, Sn, Pb, Al, Sb, Bi, ...
Нефтепродукты	Топливо, смазочные материалы, полимеры и т. п.	Углеводороды и их производные, Pb, V, Ni, S, N, P, ...
Продукты химической промышленности	Материалы в огромном ассортименте	Любые вещества и элементы

ложений о составе конкретного объекта. Некоторые наиболее часто встречающиеся объекты для аналитического исследования и элементы, для них типичные, приведены в табл. 4.2, согласно которой еще до опытов могут быть сделаны определенные предположения о качественном составе многих объектов анализа.

4.4. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ

4.4.1. Аналитическая классификация катионов

При анализе образцов, содержащих достаточно большое число видов разнообразных катионов, их взаимное мешающее действие не позволяет воспользоваться дробным методом анализа. В этом случае обращаются к систематическому ходу анализа, чтобы предварительно разделить эти ионы на более мелкие группы с помощью подходящих групповых реагентов, а затем определять отдельные виды катионов внутри каждой группы.

Здесь возникает другая проблема — проблема выбора подходящих реактивов для разделения ионов на группы, т.е. какие свойства катионов взять за основу для их разделения? Или, иными словами, какова должна быть аналитическая классификация катионов?

Теоретически базой для классификации катионов может служить Периодическая система элементов Менделеева, которая характеризуется четкой аналогией совокупных свойств элементов внутри каждой их группы.

Однако при огромной предсказательной и обобщающей способности периодического закона нельзя требовать в каждом конкретном случае оптимального выбора аналитических групп. Это очевидно, поскольку многие элементы Периодической системы характеризуются набором степеней окисления, радикально изменяющим его поведение в растворе, например, превращение катиона в анион, его растворимость или комплексообразующую способность.

Иллюстрацией этого могут служить пары: $Mn^{2+} — MnO_4^-$, $Cr^{3+} — Cr_2O_7^{2-}$, $S^{2-} — SO_4^{2-}$ и др.

При этом часто внутри группы элементов в Периодической системе элементов Менделеева сходство химических свойств элементов гораздо меньше, чем у диагональных соседей в таблице. В этом можно убедиться, попарно сравнивая свойства у $Li — Na — Mg$ или $Be — B — Al$ и т.д.

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

В каждом отдельном случае, исходя из определенных частных соображений, выбирают свойства катионов для распределения их на группы.

В результате созданы разные классификации катионов и, как следствие этого, разные схемы анализа: кислотно-основная, сероводородная, аммиачно-фосфатная, тиоацетамидная, бифталатная и др.

Каждая из этих схем анализа обладает определенными достоинствами и недостатками, но в конечном итоге при тщательном выполнении все они дают правильные результаты.

Нами приводится кислотно-основная схема качественного анализа катионов. Это дает возможность учащимся использовать на практике сходство и различие кислотно-основных свойств разных ионов, являющихся базовыми в характеристике химических свойств элементов, сократить использование токсического сероводорода, избежать введения в растворы веществ, которые в дальнейшем ходе систематического анализа трудно отделяются (фосфаты, бораты и др.).

В основу кислотно-основной схемы анализа положено разное отношение катионов к действию на них разных кислот и оснований, в частности, HCl, H₂SO₄, NaOH, NH₄OH. В соответствии с их действием выделены шесть групп катионов:

- I группа: Na⁺, K⁺, NH₄⁺. Эти катионы в большинстве случаев образуют хорошо растворимые соли и группового реагента не имеют;
- II группа: Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺. Эти катионы образуют малорастворимые хлориды. Групповым реагентом является раствор хлористоводородной кислоты. Среди хлоридов этих катионов наибольшее значение произведения растворимости у PbCl₂ (1,6 · 10⁻⁵), поэтому часть ионов Pb²⁺ остается в растворе и в ходе систематического качественного анализа попадает в III группу катионов;
- III группа: Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺. Эти катионы образуют малорастворимые сульфаты. Групповой реагент — раствор серной кислоты. Из сульфатов катионов этой группы наибольшей растворимостью обладает сульфат кальция (произведение растворимости — 2,5 · 10⁻⁵). Для снижения растворимости рекомендуется добавлять равный объем этилового спирта;
- IV группа: Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, As(III), As(V), Sn(II), Sn(IV). Эти катионы образуют амфотерные гидроксиды или растворимые соли кислородсодержащих кислот и поэтому хорошо растворяются в избытке щелочей. Групповым реагентом для этой группы служит раствор гидроксида натрия;

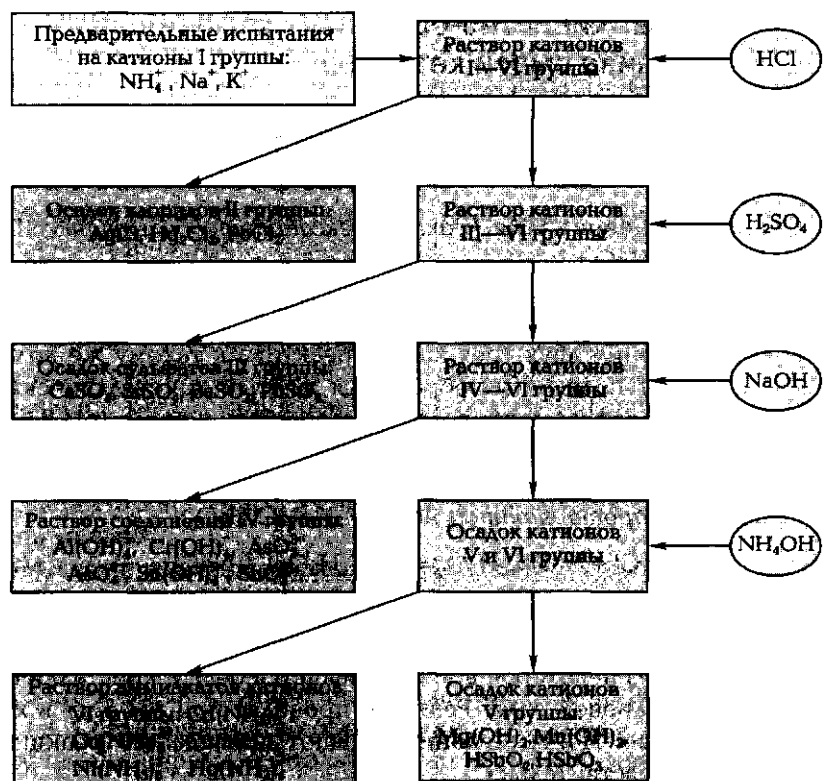


Рис. 4.1. Схема разделения катионов на аналитические группы

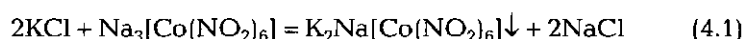
- V группа: Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb(III) , Sb(V) . Эти катионы характеризуются образованием малорастворимых гидроксидов или кислородсодержащих кислот. Групповым реагентом является гидроксид натрия;
- VI группа: Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} . Эти катионы характеризуются существованием прочных растворимых в воде аммиакатов, в результате образования которых нерастворимые гидроксиды переходят в раствор. Групповой реагент — раствор аммиака.

В соответствии с этой классификацией систематический ход качественного анализа смеси катионов может быть представлен следующей схемой (рис. 4.1). В результате получается шесть фракций раствора, содержащих катионы только своей аналитической группы. На следующей стадии анализа каждый катион может быть определен внутри группы с помощью характерных реакций.

4.4.2. Кислотно-основная схема проведения анализа смеси катионов

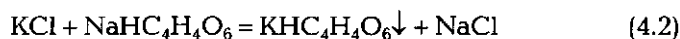
Аналитические реакции катионов I аналитической группы (Na^+ , K^+ , NH_4^+)

Реакции катионов калия. Реакция с гексанитрокобальтатом(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



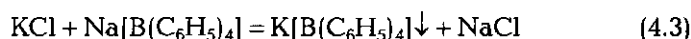
При добавлении двух-трех капель реактива к такому же количеству раствора соли калия образуется желтый кристаллический осадок. Реакцию следует проводить в слабокислой среде (рН 3... 5) в отсутствие ионов аммония, сильных окислителей и восстановителей.

Реакция с гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$:



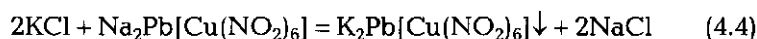
К двум-трем каплям исследуемого раствора добавляют раствор реактива, затем следует потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Через некоторое время появляется белый кристаллический осадок калиевой соли. Реакцию проводят при рН 5... 7 в холодном растворе. Ионы аммония мешают проведению реакции. Реакция малочувствительна.

Реакция с тетрафенилборатом натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$:



При смешении растворов образуется объемистый мелкокристаллический осадок белого цвета нерастворимый в разбавленных кислотах. Реакция весьма чувствительна. Ионы аммония мешают проведению реакции.

Микрокристаллоскопическая реакция с гексанитрокупратом натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:

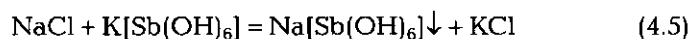


Реакцию проводят на предметном стекле: каплю исследуемого раствора подсушите на водяной бане и добавьте каплю раствора тройного нитрита. В присутствии ионов калия под микроскопом видны характерные черные кубические кристаллы $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ (рис. 4.2).

Окрашивание пламени соединениями калия: проба проводится в пламени газовой горелки. Для этого небольшую порцию исследуе-

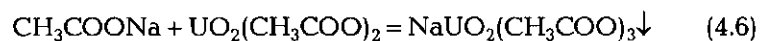
мого раствора или твердого вещества на чистой нихромовой или алюминиевой проволоке вносят в пламя горелки. В присутствии соединений калия пламя окрашивается в фиолетовый цвет. Соединения натрия мешают проведению опыта. Для устранения его влияния пламя горелки следует рассматривать через синий стеклянный фильтр (кобальтовое стекло).

Реакции ионов натрия. Реакция с гексагидроксантимонатом(V) калия — $K[Sb(OH)_6]$:



После добавления раствора реактива к исследуемому раствору следует потереть стеклянной палочкой стенки пробирки. При этом образуется белый кристаллический осадок натриевой соли. Его следует отличать от аморфного осадка метасурьмяной кислоты ($HSbO_3$), которая может выпасть в осадок при $pH < 7$. Реакция малочувствительна. Ионы аммония и ионы других аналитических групп мешают.

Реакция с ураниацетатом $UO_2(CH_3COO)_2$:



В присутствии ионов натрия в нейтральной среде образуется лимонно-желтый крупнокристаллический осадок. Реакция специфична. Соединение легко образует пересыщенные растворы, поэтому осадок образуется только через несколько минут. Если про-

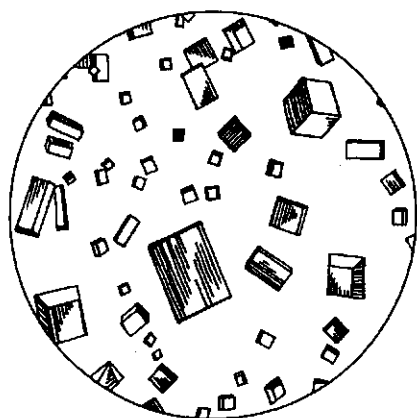


Рис. 4.2. Кристаллы $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

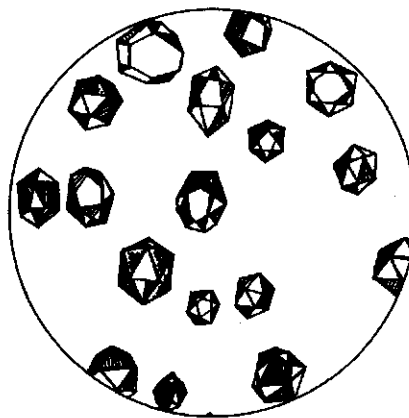
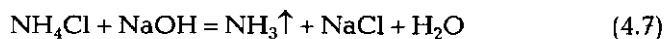


Рис. 4.3. Кристаллы $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$

водить реакцию в присутствии ионов Zn^{2+} или Mg^{2+} , то она идет быстро с образованием желтых осадков тройных солей, например, $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ соответственно. При наблюдении кристаллов в микроскоп видны правильные тетраэдры и октаэдры (рис. 4.3). Полученные осадки обладают сильной люминесценцией в УФ-свете.

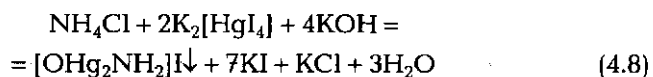
Окрашивание пламени соединениями натрия: проба проводится в пламени газовой горелки. Для этого небольшую порцию исследуемого раствора или твердого вещества с помощью чистой никромовой или алюминиевой проволоки вносят в пламя горелки. В присутствии соединений натрия пламя окрашивается в ярко-желтый цвет. Проба очень чувствительна, поэтому для предотвращения ошибки следует проверить чистоту всех инструментов.

Реакции ионов аммония. Реакции с едкими щелочами NaOH и KOH:



Едкие щелочи при нагревании выделяют из растворов солей аммония газообразный аммиак, который может быть обнаружен не только по характерному запаху, но и другими способами, например, с помощью влажной фильтровальной бумаги, пропитанной раствором фенолфталеина. В присутствии газообразного аммиака индикаторная бумага краснеет.

Действие реактива Несслера $\{K_2[HgI_4] + KOH\}$:



В присутствии солей аммония образуется характерный красноватый осадок. Малые количества солей аммония дают желто-оранжевое или желтое окрашивание. Реакция очень чувствительна. Возможно пожелтение раствора от действия аммиака, содержащегося в воздухе. Реакции мешают катионы, образующие окрашенные гидроксиды.

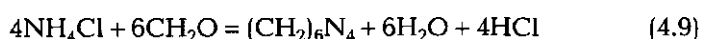
Отношение ионов аммония к действию реагентов на K^+ :

все реагенты на ион калия в присутствии NH_4^+ показывают эффекты, не отличимые по виду от действия иона K^+ .

Анализ смеси катионов I группы. Анализируемый образец — раствор или легкорастворимая в воде соль (малая растворимость соли свидетельствует о более сложном составе анализируемого образца). Анализ смеси катионов можно выполнять дробным методом. Сначала необходимо проверить присутствие ионов натрия. Для этого исследуют раствор с уранилацетатом в присутствии со-

лей цинка [уравнение (4.6)]. Выпадение кристаллического лимонно-желтого осадка с частицами характерной октаэдрической и тетрагональной формами (при наблюдении под микроскопом) указывает на присутствие ионов натрия, а люминесценция полученного соединения в УФ-свете однозначно доказывает их присутствие.

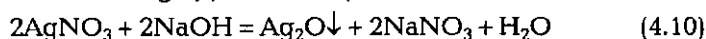
В случае отсутствия указанных эффектов необходимо сделать пробу на окрашивание пламени. Отсутствие желтого окрашивания пламени подтверждает отсутствие ионов натрия в смеси. Далее необходимо проверить присутствие иона аммония. Для этого отдельную пробу образца обрабатывают концентрированным раствором щелочи и определяют присутствие газообразного аммиака с помощью влажной фенолфталеиновой индикаторной бумажной полоски [уравнение (4.7)]. При отрицательной реакции проводят более чувствительную пробу с реактивом Несслера [уравнение (4.8)]. Если установлено присутствие иона аммония в пробе, то перед проведением реакций на ион калия аммоний необходимо удалить. Это можно сделать двумя способами. Согласно первому пробу следует упарить досуха, а затем прокалить. Все соли аммония термически нестойки и при повышенной температуре разлагаются с потерей аммиака. По второму способу соли аммония можно связать (замаскировать), добавляя к смеси раствор формальдегида. При этом образуется органическое соединение гексаметилентетрамин (уротропин):



После удаления солей аммония растворяют сухой остаток в дистиллированной воде или доводят реакцию раствора до слабокислой. После этого выполняют пробу на присутствие ионов калия с гексанитрокобальтатом(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ [уравнение (4.1)]. Появление желтого осадка свидетельствует о наличии в анализируемой смеси ионов калия. При отрицательном результате следует провести пробу с более чувствительным реагентом — тетрафенилборатом натрия $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ [уравнение (4.3)]. Появление белого осадка в этом случае свидетельствует о наличии ионов калия в растворе, но более низкой концентрации.

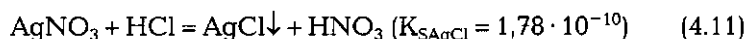
Аналитические реакции катионов II аналитической группы (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+})

Реакции катионов Ag^+ . Действие щелочей:



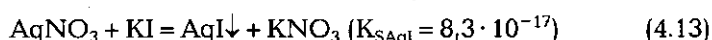
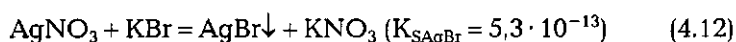
Образуется бурый осадок оксида серебра, получающийся в результате распада неустойчивого гидроксида в момент образования. Осадок растворяется в избытке водного раствора аммиака.

Реакция с хлористоводородной кислотой:



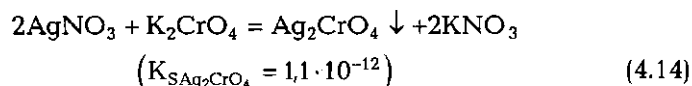
Выпадает белый творожистый осадок, темнеющий на свету (в результате частичного восстановления до Ag^0). Осадок хорошо растворим в растворе аммиака и тиосульфата натрия с образованием комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ соответственно.

Реакции с бромид- и иодид-ионами:



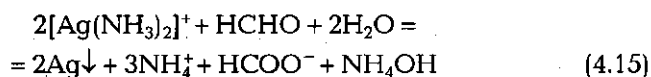
В результате этих реакций получают слабо- (AgBr) и ярко-желтый (AgI) осадки. AgBr незначительно растворяется в аммиачном растворе, но хорошо растворим в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; AgI — нерастворим в аммиаке и слабо растворим в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, что легко объясняется различиями в их произведениях растворимости.

Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 :



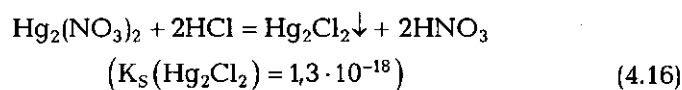
выполняется строго в нейтральной среде. В результате образуется красно-бурый осадок. Ионы Pb^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Bi^{3+} мешают проведению реакции, поскольку также образуют окрашенные осадки с хромат-ионом.

Реакция восстановления ионов Ag^+ формальдегидом:



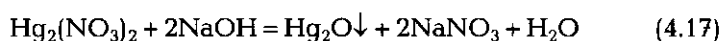
В совершенно чистую пробирку добавляют исследуемый раствор, затем столько же раствора аммиака и несколько капель разбавленного формальдегида. При нагревании пробирки на водяной бане, на стенках пробирки образуется зеркальный налет металлического серебра. Реакцию можно также проводить на листе фильтровальной бумаги. В этом случае появляется черное пятно. Проведению реакции мешают ионы ртути и сильные окислители.

Реакции катионов $[\text{Hg}_2]^{2+}$. *Реакция с хлористоводородной кислотой и хлоридами:*



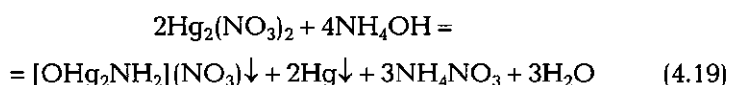
При добавлении растворов HCl или растворимых хлоридов образуется белый осадок (Hg₂Cl₂) хлорида ртути(I) (каломель). Нерастворимые хлориды образуют также ионы серебра и свинца.

Действие щелочей:



В результате реакции наблюдается образование черного осадка.

Действие водного раствора аммиака:



В результате реакций наблюдается образование черного осадка.

Реакции катионов Pb²⁺. Реакция с хлористоводородной кислотой и растворимыми хлоридами:

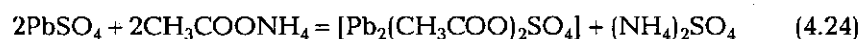
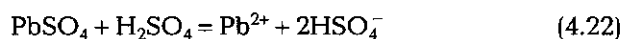


При добавлении раствора HCl или растворимого хлорида выпадает белый кристаллический осадок хлорида свинца, который легко растворяется при нагревании на водяной бане, а при охлаждении раствора вновь выпадает.

Реакция с серной кислотой (и сульфатами):



Реакцию проводят при pH < 7. Выпадает белый осадок PbSO₄, растворяющийся в концентрированной H₂SO₄, едких щелочах, ацетате аммония:



Реакция с хроматом калия K₂CrO₄:



Реакция проводится в слабокислой среде (в присутствии CН₃COOH). Образуется желтый осадок, растворимый в сильных

кислотах и щелочах. Реакции мешают Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} и восстановители.

Реакция с иодидом калия KI:



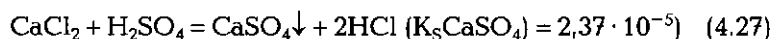
Выпадающий желтый осадок растворяется в горячей воде. После медленного охлаждения раствора образуются блестящие золотисто-желтые кристаллы.

Анализ смеси катионов II группы. При анализе смеси катионов II группы, содержащей ионы Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Pb^{2+} , последовательно выполняют следующие операции:

- осаждение катионов в виде нерастворимых хлоридов $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 [уравнения (4.20), (4.11) и (4.16) соответственно];
- отделение ионов свинца нагреванием осадка с горячей водой и последующим его обнаружением в растворе реакциями с хроматом калия (в виде желтого осадка $PbCrO_4$) и с серной кислотой (в виде белого осадка $PbSO_4$) [уравнения (4.25) и (4.21) соответственно];
- отделение ионов серебра действием раствора аммиака (в виде растворимого комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$) с последующим его обнаружением реакциями с HNO_3 или KI [см уравнение (4.13)];
- открытие ионов ртути(I) {в присутствии ионов $[Hg_2]^{2+}$ в исходной смеси под действием раствора аммиака образуется осадок Hg (черный) и $HgNH_2Cl$ (белый) [уравнения (4.18) и (4.19)]}. Осадок обрабатывают смесью HCl и HNO_3 , затем образовавшиеся в растворе ионы Hg^{2+} открывают характеристическими реакциями, например, с KI и последующим добавлением аммиака в сильно щелочной среде (реакция Несслера) [см. уравнения (4.149)—(4.151)].

Аналитические реакции катионов III аналитической группы (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+})

Реакции катионов Ca^{2+} . *Реакция с серной кислотой:*

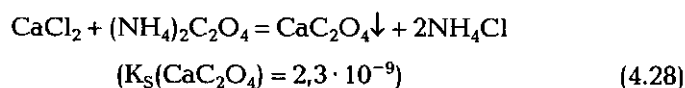


Белый осадок выпадает только в сравнительно концентрированных растворах. Эту реакцию лучше выполнять в микрокристаллоскопическом варианте. Для этого на предметное стекло помещают по капле исследуемого раствора и разбавленной H_2SO_4 и слегка упаривают до появления каемки по краям капли. После охлаждения раствора наблюдают под микроскопом характерные собранные в пучки игольчатые кристаллы гипса — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (рис. 4.4).



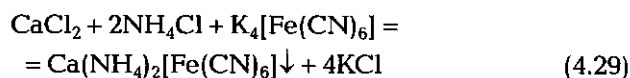
Рис. 4.4. Кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



В результате реакции образуется белый мелкокристаллический осадок. Аналогичные осадки получаются с ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} . Сильные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 и др.) мешают проведению реакции.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия (желтой кровяной солью) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Реакцию проводят в присутствии аммонийного буферного раствора (pH 9), при этом образуется белый кристаллический осадок, нерастворимый в уксусной кислоте (отличие от Sr^{2+}).

Реакция с карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

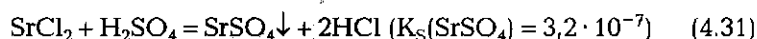


В результате реакции образуется белый мелкокристаллический осадок. Похожие осадки образуют ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} . Осадок легко растворим в уксусной кислоте. Оптимальное значение pH 9,2. При pH > 10,4 начинается осаждение $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

Окрашивание пламени: соли кальция окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

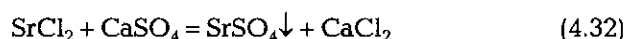
Реакции катионов Sr²⁺. Осаждение сульфата стронция SrSO₄:

а) реакция с серной кислотой и растворимыми сульфатами



Выпадающий мелкокристаллический осадок нерастворим в кислотах. Аналогичный осадок образует ион Ba²⁺;

б) реакция с гипсовой водой (водным раствором CaSO₄):



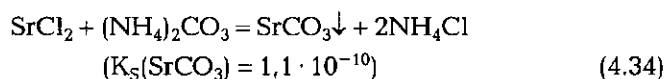
Образуется осадок SrSO₄ в виде легкой мути, поскольку растворимость сульфата стронция значительно меньше, чем сульфата кальция.

Реакция с оксалатом аммония (NH₄)₂C₂O₄:



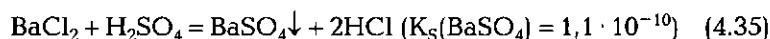
Образуется белый осадок, растворимый в кислотах. Реакции мешают Ca²⁺, Ba²⁺, сильные окислители.

Реакция с карбонатом аммония (NH₄)₂CO₃:



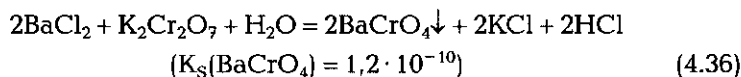
Образуется белый осадок, растворимый в кислотах. Реакции мешают Ca²⁺, Ba²⁺. *Окрашивание пламени:* соли стронция окрашивают пламя в характерный яркий карминово-красный цвет.

Реакции катионов Ba²⁺. Реакция с серной кислотой и растворимыми сульфатами:

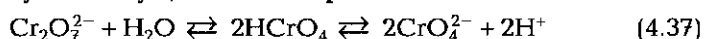


Образуется белый кристаллический осадок белого цвета, нерастворимый в кислотах. Перевод в раствор BaSO₄ возможен путем превращения его в BaCO₃, который затем растворяют в кислоте. Практически это превращение выполняют нагреванием BaSO₄ с насыщенным раствором Na₂CO₃.

Реакция с дихроматом калия K₂Cr₂O₇:

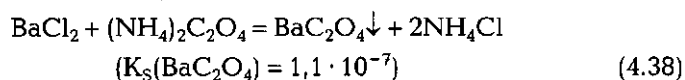


Образуется желтый кристаллический осадок BaCrO₄, растворимый в сильных кислотах, но нерастворимый в разбавленной уксусной кислоте (pH > 2,7). Образование BaCrO₄ возможно, поскольку в результате существования равновесия



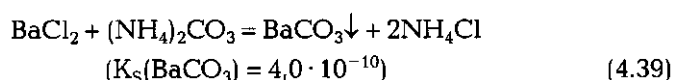
образуются ионы CrO_4^{2-} , концентрация которых при $\text{pH} > 2,7$ становится достаточной для достижения $K_S(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ($[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1\text{M}$ при $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-5}\text{M}$).

Реакция с оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



Образуется белый осадок, растворимый в сильных кислотах, а при нагревании — в уксусной кислоте.

Реакция с карбонатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



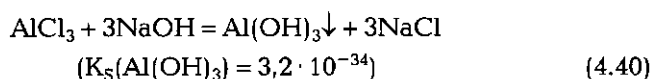
Образуется белый осадок, растворимый в кислотах с выделением пузырьков газа CO_2 . *Окрашивание пламени:* летучие соли бария (хлориды, нитраты) окрашивают бесцветное пламя в желто-зеленый цвет.

Анализ смеси ионов III группы. При анализе смеси катионов III группы, содержащей Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} , последовательно выполняют следующие операции:

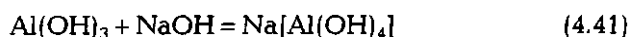
- осаждение сульфатов групповым реагентом H_2SO_4 (для достижения полноты осаждения CaSO_4 следует добавлять равный объем $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [см. (4.27), (4.31), (4.35)];
- перевод сульфатов в карбонаты многократной обработкой осадка избытком карбоната натрия при нагревании;
- перевод ионов свинца в сульфид добавлением Na_2S ;
- растворение осадка карбонатов в уксусной кислоте;
- открытие и отделение ионов бария в виде BaCrO_4 (с помощью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$) [см. уравнение (4.36)];
- растворение карбонатов и отделение сульфата стронция добавлением $\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при нагревании;
- открытие ионов кальция в виде CaC_2O_4 с помощью оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ [уравнение (4.28)].

Аналитические реакции катионов IV аналитической группы (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As(III) , As(IV) , Sn(II) , Sn(IV))

Реакции катионов Al^{3+} . *Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH :*

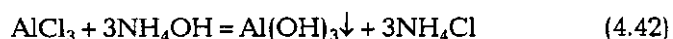


Осторожное прибавление щелочи (до pH 5) приводит к образованию аморфного белого осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$, который при дальнейшем добавлении щелочи (pH >10) полностью растворяется:



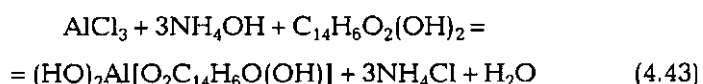
что характеризует его как амфотерный гидроксид.

Реакция с гидроксидом аммония:



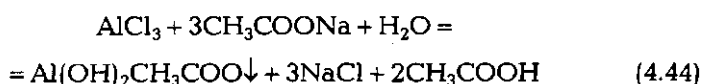
Образуется белый аморфный осадок, малорастворимый в избытке реагента.

Реакция с ализарином (1,2-диоксиантрахинон) $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$:



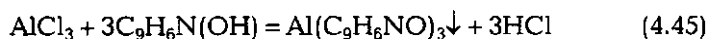
Образуется ярко-красный осадок («ализарин-алюминиевый лак»), нерастворимый в разбавленной уксусной кислоте. Похожие реакции показывают также ионы Cr^{3+} и Fe^{3+} . Реакцию можно также выполнять на полоске фильтровальной бумаги.

Реакция с ацетатом натрия:



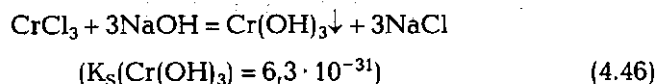
При кипячении раствора солей алюминия с ацетатом натрия образуется белый хлопьевидный осадок основных солей. Протекание этой реакции становится возможным вследствие образования ацетатной буферной смеси (pH 4...5) и частичного гидролиза ионов алюминия(3+).

Реакция с 8-оксихинолином $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})$:



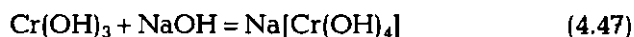
В присутствии ацетатного буферного раствора наблюдается образование кристаллического желто-зеленого осадка, растворимого в минеральных кислотах. Реакция весьма чувствительна, но мало-селективна.

Реакции катионов Cr^{3+} . *Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH:*



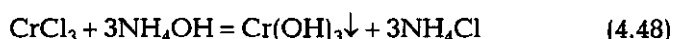
Осторожное прибавление щелочи (до pH 5) приводит к образованию аморфного осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-зеленого цвета. Гидроксид

хрома(III) обладает амфотерными свойствами и при дальнейшем добавлении щелочи (pH >10) осадок полностью растворяется:



с образованием изумрудно-зеленого раствора.

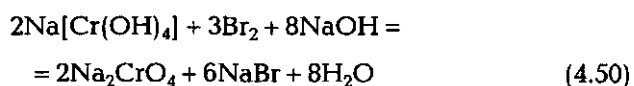
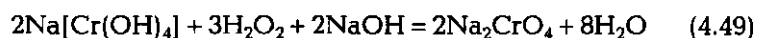
Реакция с гидроксидом аммония:



При pH 6 достигается осаждение осадка Cr(OH)_3 . Этот осадок выпадает также при действии солей слабых кислот (Na_2CO_3 , Na_2S и др.).

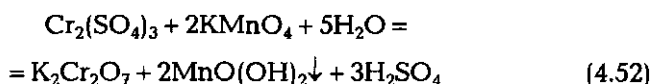
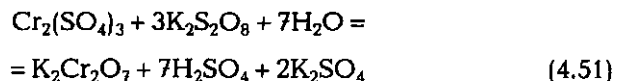
Окисление Cr(III) до Cr(VI):

а) в щелочной среде Cr(III) существует в виде ионов $[\text{Cr(OH)}_4]^-$, тогда



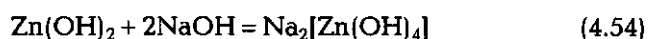
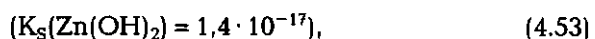
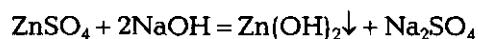
В результате реакций наблюдается переход ярко-зеленой окраски в желтую;

б) в кислой среде



В результате реакции появляется оранжевое окрашивание раствора вследствие образования иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2+}$. В случае реакции с перманганатом калия наблюдается исчезновение фиолетовой окраски KMnO_4 и появление темно-коричневого осадка MnO(OH)_2 . Реакции мешает присутствие HCl и других восстановителей.

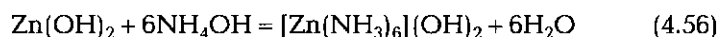
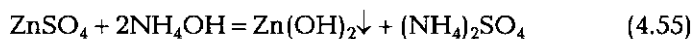
Реакции катионов Zn^{2+} . Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH :



Медленное прибавление щелочи приводит к образованию аморфного белого осадка Zn(OH)_2 . Гидроксид цинка при дальней-

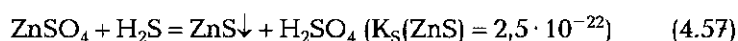
шем добавлении щелочи полностью растворяется, что характеризует его как амфотерный гидроксид.

Реакция с гидроксидом аммония NH₄OH:



Гидроксид цинка, получающийся при осторожном добавлении аммиака, легко растворяется с образованием бесцветного раствора комплексного аммиаката.

Реакция с сероводородом H₂S:



При pH > 2 образуется белый осадок ZnS. При pH 2 реакции не мешают Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺. Мешают окислители, а также Cd²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Hg²⁺.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия (желтой кровяной солью) K₄[Fe(CN)₆]:

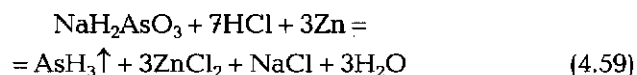


В нейтральной среде образуется белый осадок. Ионы алюминия и хрома реакции не мешают. Окислители должны отсутствовать.

Реакции ионов As(III) и As(V). В растворах соединения мышьяка(III и V) находятся главным образом в виде анионов мышьяковой (H₃AsO₄) и мышьяковистой (HAsO₂ или H₃AsO₃) кислот. В результате протекания окислительно-восстановительных реакций As(III) и As(V) могут легко взаимно превращаться. Кроме того, при подкислении растворов, содержащих соединения As(III), образуются катионы As³⁺, присутствие которых может быть обнаружено с помощью некоторых реакций. Поскольку растворы многих катионов переходных элементов из-за протекания реакций гидролиза имеют достаточно кислую среду, то целесообразно рассматривать соединения мышьяка вместе с катионами. Все соединения мышьяка сильно ядовиты.

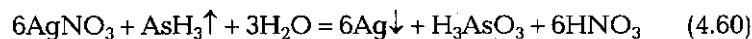
Реакция восстановления до мышьяковистого водорода (арсина) AsH₃:

а) в кислой среде



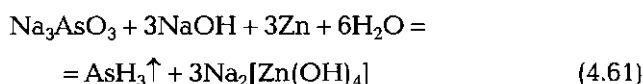
Аналогичную реакцию дают ионы мышьяка(V). Чтобы зафиксировать выделение арсина, накрывают пробирку с исследуемым раствором листом фильтровальной бумаги, смоченным водным

раствором AgNO_3 . В присутствии мышьяка бумага быстро чернеет вследствие восстановления ионов серебра до металла под действием выделяющегося мышьяковистого водорода:



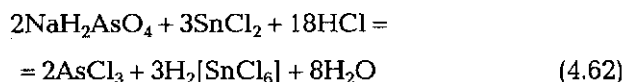
Реакции мешают сульфиды и соединения сурьмы:

б) в щелочной среде



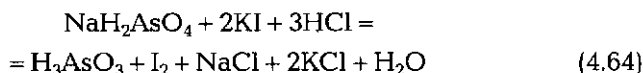
Ионы AsO_4^{3-} и соединения сурьмы в щелочной среде не восстанавливаются.

Восстановление до элементарного мышьяка:



Реакцию проводят в концентрированной HCl . В присутствии мышьяка наблюдается выпадение черного осадка или побурение раствора. Соединения ртути маскируют реакцию.

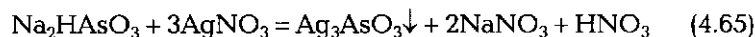
Реакция восстановления As(V) до As(III) :



Раствор приобретает коричневую окраску. Чувствительность реакции повышается при экстрагировании выделяющегося иода органическим растворителем (толуолом, тетрахлоридом углерода и т.п.).

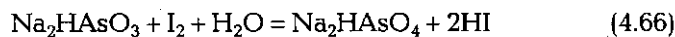
Реакции арсенит-ионов:

а) с нитратом серебра AgNO_3 .



Образуется желтый осадок, растворимый в азотной кислоте и в растворе аммиака;

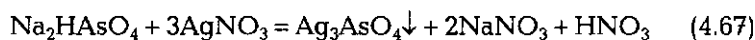
б) с иодом I_2



Реакцию проводят в присутствии NaHCO_3 . В присутствии арсенит-ионов наблюдается обесцвечивание коричневой окраски раствора иода.

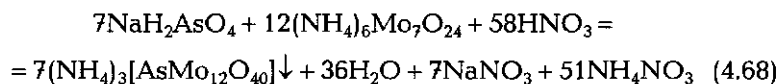
Реакции арсенат-ионов:

а) с нитратом серебра AgNO_3



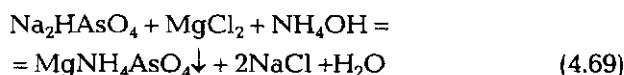
Образуется шоколадно-бурый осадок (в отличие от Ag_3AsO_3), растворимый в азотной кислоте и растворе аммиака;

б) с парамolibдатом аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$



Реакцию проводят в азотнокислой среде при нагревании и добавлении твердого NH_4NO_3 . В присутствии ионов AsO_4^{3-} выпадает желтый кристаллический осадок. Осадок нерастворим в кислотах, но легко растворяется в щелочах и аммиаке. Аналогичные реакции ионов фосфорной и кремниевой кислот. Ранее считалось, что в реакцию вступает молибдат аммония — $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Современные исследования показали, что в водных растворах молибдат аммония не существует, а превращается в результате реакций гидролиза и полимеризации молибдат-иона (с частичной потерей аммиака) в разные полимолибдаты, одним из устойчивых представителей которых является парамolibдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

Реакция с магниезальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$):



Выпадает белый кристаллический осадок, кристаллы которых похожи на кристаллы $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4.5).

Реакции ионов Sn(II) и Sn(IV). В водных растворах соединения Sn(II) и Sn(IV) подвергаются сильному гидролизу. Только в сильно-кислых растворах соединения олова(II) образуют катионы Sn^{2+} , а соединения олова(IV) в этих условиях образуют комплексные анионы, например $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Соединения олова(II) являются сильными восстановителями.

Восстановительные свойства Sn(II):

а) восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+}



Эффект реакции проявляется в исчезновении характерных реакций иона Fe^{3+} и появлении реакций на ион Fe^{2+} ;

б) восстановление фосфоромолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$

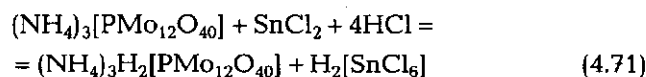




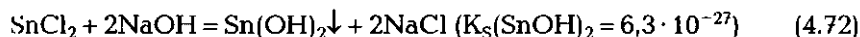
Рис. 4.5. Кристаллы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

В присутствии $SnCl_2$ раствор над осадком окрашивается в темно-синий цвет. Аналогичную реакцию показывают другие восстановители.

Олово(II) восстанавливает также соединения $Hg(I)$, $Hg(II)$, $Bi(III)$ до металлической ртути и висмута соответственно. Эти реакции применяются для их обнаружения.

Реакции ионов олова Sn(II):

а) с едкими щелочами $NaOH$ и KOH и аммиаком NH_4OH



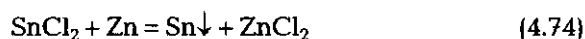
Образующийся белый осадок амфотерен, т. е. легко растворяется в избытке кислот и щелочей. Однако $Sn(OH)_2$ нерастворим в избытке NH_4OH ;

б) с сероводородом H_2S



Образуется осадок бурого цвета, не растворимый в $(NH_4)_2S$;

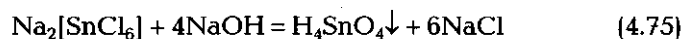
в) с металлическим цинком

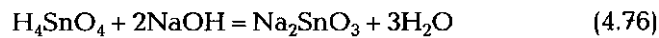


На поверхности гранул цинка наблюдается появление серого губчатого слоя металлического олова.

Реакции ионов олова Sn(IV):

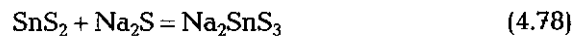
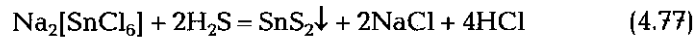
а) с едкой щелочью $NaOH$ (и, аналогично, KOH , NH_4OH)





Образуется белый студенистый осадок ортооловянной кислоты, растворимой в избытке щелочи с образованием станнатов;

б) с сероводородом H_2S



Образуется желтый осадок, хорошо растворимый в сульфиде натрия с образованием соли тииоловянной кислоты.

Восстановление Sn(IV) до Sn(II):



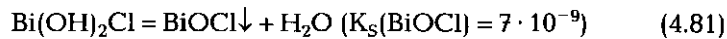
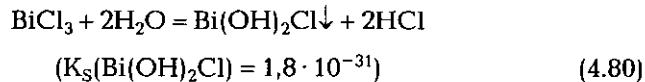
Эффект реакции проявляется в появлении характерных реакций на Sn(II).

Анализ смеси ионов IV аналитической группы. Групповым реагентом на катионы IV аналитической группы являются 2М растворы NaOH или KOH. При анализе смеси катионов IV аналитической группы, содержащей Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As(III), As(IV), Sn(II), Sn(IV), последовательно выполняют следующие операции:

- получение гидроксидов катионов IV аналитической группы, их растворение в избытке щелочи и окисление. К исходному раствору прибавляют при нагревании смесь NaOH и H_2O_2 . При этом в раствор переходят ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, CrO_4^{2-} , SnO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ [уравнения (4.40), (4.41), (4.48), (4.49), (4.53), (4.54), (4.75), (4.76)];
- осаждение гидроксидов олова и алюминия. Для этого раствор нагревают с NH_4Cl . Образуется осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а в растворе остаются $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} ;
- растворение осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Sn}(\text{OH})_4$ и обнаружение ионов алюминия и олова. После отделения осадка центрифугированием его растворяют действием HCl и в полученном растворе обнаруживают ионы алюминия и олова характеристическими реакциями (4.43), (4.45), (4.74), (4.77), (4.79);
- цинк осаждают из раствора $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} . Осаждение проводят действием Na_2CO_3 при нагревании. Образующийся осадок основной соли цинка $[\text{Zn}(\text{OH})]_2\text{CO}_3$ отделяют центрифугированием, растворяют в HCl, а затем определяют с помощью его характеристических реакций (4.57), (4.58);
- хром и мышьяк в оставшемся растворе CrO_4^{2-} и AsO_4^{3-} выявляют с помощью характеристических реакций (4.51), (4.52), (4.59), (4.61), (4.68), (4.69).

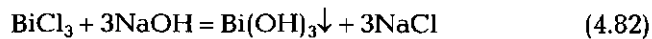
**Аналитические реакции катионов
V аналитической группы (Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ,
 Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb(V))**

Реакции катионов Bi^{3+} . Реакции гидролиза (разбавление водой):



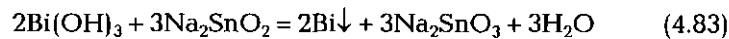
При разбавлении раствора образуется белый осадок хлорида висмутила BiOCl .

Реакция с едкой щелочью NaOH (аналогично с KOH и NH_4OH):



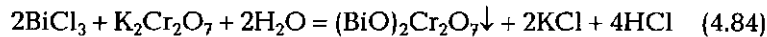
Образуется белый осадок гидроксида висмута, растворимый в кислотах, но не растворимый в щелочах.

Восстановление станином натрия Na_2SnO_2 :



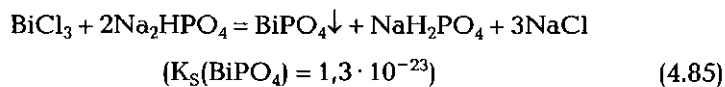
Выпадает черный осадок металлического висмута. Реакции мешают ионы ртути, серебра, меди.

Реакция с дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



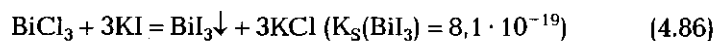
Выпадает желтый осадок, растворимый в уксусной кислоте, не растворимый в щелочах.

Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 :



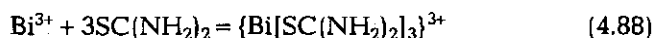
Образуется белый кристаллический осадок, не растворимый в разбавленной азотной кислоте.

Реакция с иодидом калия KI :



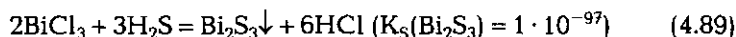
Выпадает черный осадок BiI_3 , растворимый в избытке реактива с образованием комплексных ионов $[\text{BiI}_4]^-$, окрашенных в оранжевый цвет.

Реакция с тиомочевинной $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$:



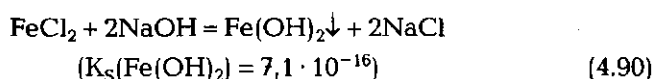
Образуется растворимый комплекс $\{\text{Bi}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3\}$, окрашенный в яркий желтый цвет.

Реакция с сероводородом H_2S :



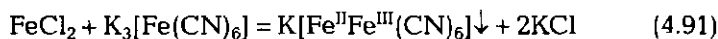
Образуется осадок сульфида висмута Bi_2S_3 черного цвета.

Реакции катионов Fe^{2+} . *Реакция с едкими щелочами, гидроксидом аммония (на примере NaOH):*



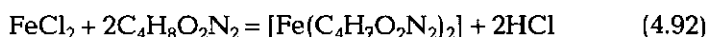
Образуется аморфный осадок гидроксида железа(II) грязно-зеленого цвета. Осадок растворим в кислотах, но не растворим в избытке щелочи. На воздухе осадок постепенно окисляется до гидроксида железа(III) красно-бурого цвета.

Реакция с гексацианоферратом(III) калия (красной кровяной солью) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



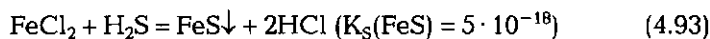
Образуется синий осадок смешанновалентного соединения. По ранним представлениям считалось, что этому осадку соответствует формула турнбулевой сини $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Современные исследования показали идентичность турнбулевой сини и берлинской лазури [см. уравнение (4.96)].

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$:



Образуется окрашенное в красный цвет растворимое комплексное соединение $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$. В присутствии ионов Ni^{2+} также образуется осадок ярко-розового цвета.

Реакция с сероводородом H_2S :



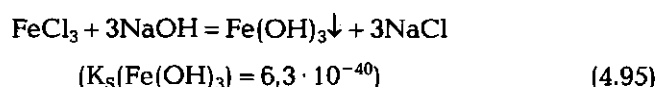
Образуется осадок сульфида железа FeS черного цвета. Осадок растворяется в разбавленной HCl с выделением H_2S .

Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} :



Образуется осадок гидроксида железа(III) красно-бурого цвета.

Реакции катионов Fe^{3+} . *Реакция с едкими щелочами NaOH , KOH и гидроксидом аммония NH_4OH :*



Выпадает аморфный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ красно-бурого цвета. Осадок растворим в кислотах.

Реакция с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



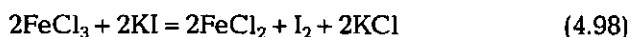
В слабокислой среде образуется темно-синий осадок — берлинская лазурь. Ранее считалось, что этому осадку соответствовала формула $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Реакция с роданидом аммония NH_4SCN или калия KSCN :



Полученный раствор имеет интенсивную кроваво-красную окраску. В зависимости от концентраций реагирующих веществ и их соотношения получают комплексы разного состава от $[\text{FeSCN}]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$.

Реакция окисления-восстановления:



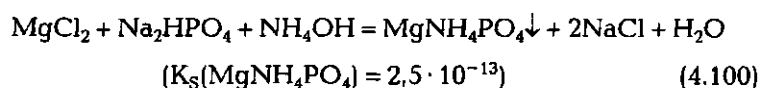
Раствор окрашивается в желтый цвет вследствие выделения иода, образующего с избытком реактива окрашенный растворимый комплекс — KI_3 .

Реакции катионов Mg^{2+} . *Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH :*



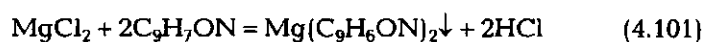
Выпадает белый аморфный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, легко растворимый в кислотах.

Реакция с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 :



Реакция проводится в слабощелочной среде (небольшой избыток NH_4OH). Образуется белый кристаллический осадок двойного фосфата магния и аммония $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, легко растворимого в кислотах (форму кристаллов осадка см. на рис. 4.5). Аналогичную реакцию дает также ион HAlO_4^- .

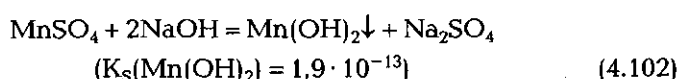
Реакция с оксихинолином $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$:



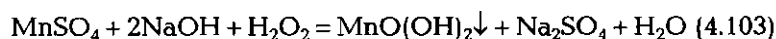
В щелочной среде (рН 8...13) образуется кристаллический желто-зеленый осадок.

Реакция с *p*-нитробензолазорезорцином (магнезон I) или с *p*-нитробензолазо- α -нафтолом (магнезон II). В щелочной среде магнезон в присутствии ионов магния образует адсорбционное соединение синего цвета. Ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} не мешают этой реакции.

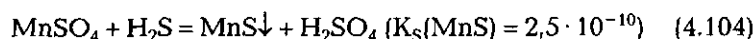
Реакции катионов Mn^{2+} . Реакция с едкими щелочами NaOH и KOH:



Получается аморфный бледно-розовый осадок $Mn(OH)_2$, буреющий на воздухе вследствие его окисления до $MnO(OH)_2$ кислородом воздуха. В присутствии перекиси водорода или другого окислителя темно-бурый осадок $MnO(OH)_2$ образуется сразу:



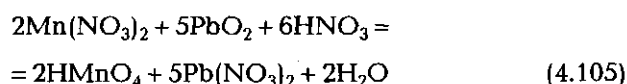
Реакция с сероводородом H_2S :



Образуется осадок сульфида марганца MnS телесного цвета.

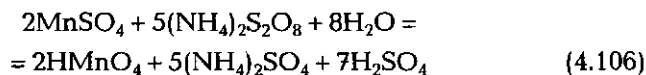
Окисление Mn^{2+} до MnO_4^- :

а) диоксидом свинца PbO_2



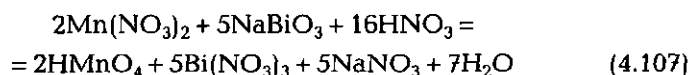
Реакцию проводят при нагревании. В присутствии в исходной смеси ионов Mn^{2+} раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет;

б) персульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$



Реакцию проводят при нагревании в присутствии катализатора — ионов Ag^+ . В результате реакции раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет. Восстановители мешают проведению реакции и должны быть предварительно удалены;

в) висмутатом натрия $NaBiO_3$

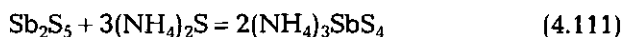
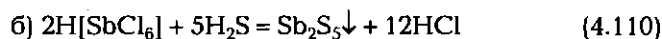
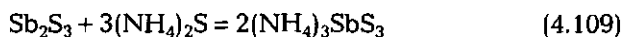
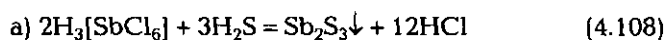


Реакция идет на холоду. В результате получается марганцовая кислота HMnO_4 фиолетово-красного цвета.

Реакции ионов Sb(III) и Sb(V). Подобно соединениям мышьяка соединения сурьмы в водных растворах в основном образуют анионы сурьмяных кислот или входят в состав комплексных анионов, например, в растворах хлористоводородной кислоты Sb(III) и Sb(IV) образуют комплексные ионы $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ и $[\text{SbCl}_6]^-$. В виде катионов соединения сурьмы могут существовать в растворах концентрированных некомплексующих кислот. С сероводородом в сильноокислых растворах соединения сурьмы образуют сульфиды, в составе которых сурьма находится в форме катионов. Поэтому сурьму принято рассматривать в ходе качественного анализа совместно с катионами.

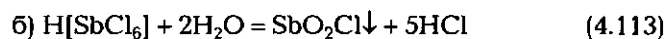
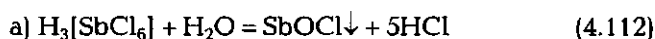
Общие реакции обнаружения Sb(III) и Sb(V)

Реакции с сероводородом H_2S :



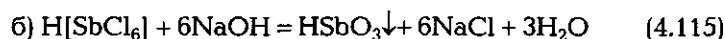
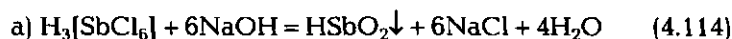
В результате действия сероводорода образуются оранжево-красные осадки сульфидов сурьмы Sb_2S_3 и Sb_2S_5 . Получающиеся осадки растворимы в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S и NaOH с образованием тиосолей и оксо тиосолей. Но в отличие от As_2S_3 и As_2S_5 осадки Sb_2S_3 и Sb_2S_5 не растворяются в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Действие воды (гидролиз):



В результате разбавления образуются белые осадки основных солей SbOCl и SbO_2Cl , которые растворяются при нагревании с избытком как HCl , так и NaOH .

Действие едких щелочей и гидроксига аммония:



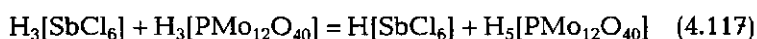
Образуются белые осадки метасурьмянистой HSbO_2 и метасурьмяной HSbO_3 кислот, растворимые в сильных кислотах и щелочах.

Восстановление металлами (олово, железо, цинк):



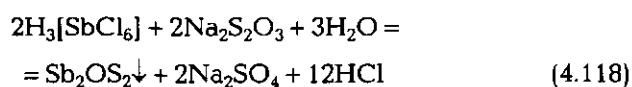
Реакцию проводят с кусочком оловянной фольги или железной пластинкой, покрытой слоем металлического олова. В присутствии соединений сурьмы на поверхности олова возникает черное пятно осадка сурьмы. Присутствие соединений олова реакции не мешает.

Реакции ионов Sb(III): реакция с фосфоромолибденовой кислотой $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$:



В результате восстановления желтой фосфоромолибденовой кислоты соединениями сурьмы(III) образуется темно-синяя восстановленная форма фосфоромолибденовой кислоты (гетерополин, содержащая молибден в степени окисления +5 и +6).

Реакция с тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



В слабокислой среде образуется красный осадок сульфоксида сурьмы Sb_2OS_2 . Большой избыток кислоты мешает из-за разложения реагента.

Реакции ионов Sb(V): реакция с иодистоводородной кислотой HI:



Наблюдается появление желтой окраски в результате выделения иода.

Реакция с органическими красителями (метиловым фиолетовым, родамином Б): к капле исследуемого раствора прибавить избыток (3—5 капель) концентрированной HCl, затем каплю раствора органического красителя (родамина Б или метилового фиолетового). В присутствии Sb(V) розовая окраска родамина Б сменяется на сине-фиолетовую. При проведении реакции с метиловым фиолетовым возникает тонкая фиолетовая суспензия труднорастворимого соединения красителя с $[\text{SbCl}_6]^-$.

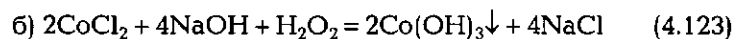
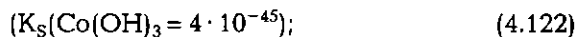
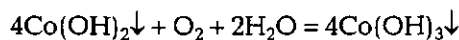
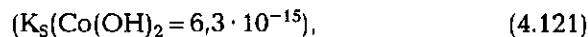
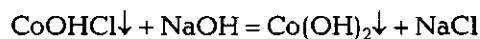
Анализ смеси ионов V аналитической группы. Групповым реагентом на катионы V аналитической группы является водный раствор аммиака. При анализе смеси катионов IV аналитической группы, содержащей Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb(III) , последовательно выполняют следующие операции:

- предварительные испытания на присутствие ионов Fe^{2+} с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и на Fe^{3+} с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и KSCN [см. уравнения (4.91), (4.96) и (4.97)];

- отделение и открытие ионов сурьмы проводят нагреванием исследуемого раствора с азотной кислотой. Сурьма в виде метасурьмяной кислоты HSbO_3 при этом переводится в осадок. После отделения осадка от раствора его растворяют в концентрированной HCl , а затем проводят характеристические реакции на ионы сурьмы [уравнения (4.108) — (4.111), (4.116) — (4.119)];
- выделение гидроксидов (для удаления излишка посторонних солей) проводится смесью гидроксида натрия и пероксида водорода; при нагревании образуются $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$;
- частичное растворение осадка в азотной кислоте. При этом катионы Bi^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} переходят в раствор, а $\text{MnO}(\text{OH})_2$ остается в осадке. Для растворения $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и обнаружения ионов Mn^{2+} к осадку добавляют пероксид водорода, нагревают до кипения, затем открывают Mn^{2+} реакциями с PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или с KBiO_3 [уравнения (4.105) — (4.107)];
- отделение Bi^{3+} и Fe^{3+} от ионов Mg^{2+} . К раствору прибавляют аммиак и немного кристаллического NH_4Cl . В раствор переходит MgCl_2 , в котором открывают присутствие ионов Mg^{2+} характеристическими реакциями [уравнения (4.100), (4.101)] и с магнием;
- растворение осадка и обнаружение ионов Bi^{3+} . Для этого к осадку добавляют азотную кислоту и после его растворения открывают в нем Bi^{3+} характеристическими реакциями (4.83) — (4.89).

Аналитические реакции катионов VI аналитической группы (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+})

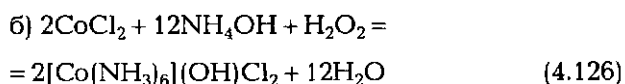
Реакции катионов Co^{2+} . Реакции с едкими щелочами (на примере NaOH):



При действии щелочей на растворы солей кобальта(II) сначала образуется синий осадок основной соли CoOHCl . При дальней-

шем прибавлении щелочи, нагревании или длительном выдерживании синий осадок превращается в гидроксид кобальта(II) розового цвета $\text{Co}(\text{OH})_2$, который при стоянии на воздухе постепенно окисляется до $\text{Co}(\text{OH})_3$ темно-бурого цвета. Если на растворы солей кобальта(II) подействовать смесью щелочи и пероксида водорода, то темно-бурый осадок $\text{Co}(\text{OH})_3$ выпадает сразу.

Реакции с гидроксидом аммония:



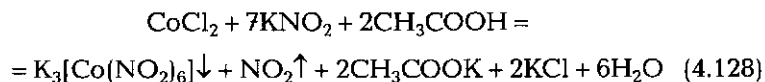
Небольшой избыток NH_4OH дает с солями кобальта(II) синий осадок основных солей. При дальнейшем добавлении NH_4OH или NH_4Cl осадок растворяется с образованием комплексного соединения грязно-желтого цвета $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. При стоянии на воздухе или при добавлении перекиси водорода раствор приобретает розовую окраску вследствие образования окисленного комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Реакция с роданидом аммония NH_4SCN :



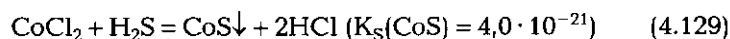
Реакцию проводят с избытком реагента. При этом образуется ярко-синий раствор комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Для увеличения чувствительности реакции экстрагируют комплекс изоамиловым спиртом или его смесью с диэтиловым эфиром. Реакции мешает Fe^{3+} . Для его маскирования прибавляют NH_4F или NaF , связывая Fe^{3+} в бесцветный комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Реакция с нитритом калия KNO_2 :

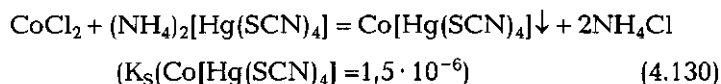


При добавлении избытка KNO_2 происходит окисление Co^{2+} до Co^{3+} с последующим образованием желтого кристаллического осадка комплексного соединения $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Реакции не мешают ионы Ni^{2+} , и она может быть использована для разделения Ni^{2+} и Co^{2+} .

Реакция с сероводородом H_2S :

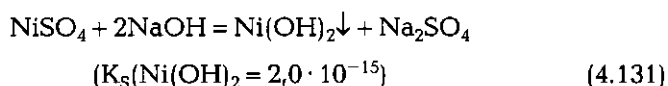


В результате образуется черный осадок сульфида кобальта CoS.
Реакция с тетрароданомеркуриатом аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$:



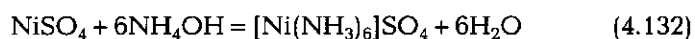
Образуются ярко-синие кристаллы $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$. Реакцию рекомендуют проводить на предметном стекле микроскопа. Ходу ее мешает только ион Fe^{3+} , который легко маскируется NaF.

Реакции катионов Ni^{2+} . *Реакция с едкими щелочами (на примере NaOH):*



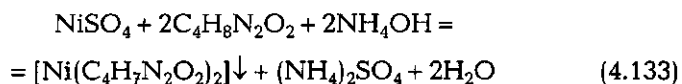
Образуется аморфный зеленый осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах, аммиаке и солях аммония.

Реакция с гидроксидом аммония NH_4OH :



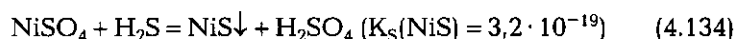
Наблюдается синее окрашивание раствора в результате образования комплексного аммиаката $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.

Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева) $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$:



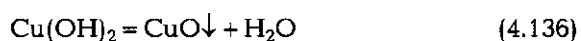
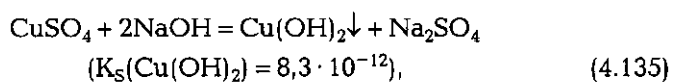
При проведении реакции в слабоаммиачной среде образуется характерный красный осадок диметилглиоксимата никеля $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]$. Реакция очень чувствительна. В присутствии ионов Fe^{2+} появляется красное окрашивание раствора. Для его устранения Fe^{2+} окисляют до Fe^{3+} пероксидом водорода, а Fe^{3+} , чтобы избежать образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$, маскируют добавлением NaF.

Реакция с сероводородом H_2S :



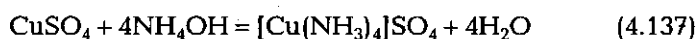
Образуется черный осадок NiS.

Реакции катионов Cu^{2+} . *Реакция с едкими щелочами:*

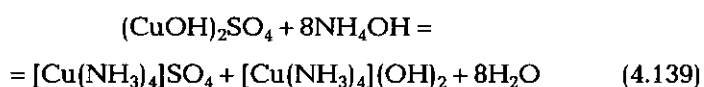
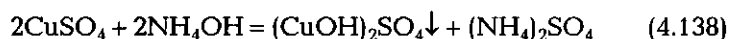


Образуется голубой осадок гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, который при нагревании постепенно чернеет вследствие превращения в CuO .

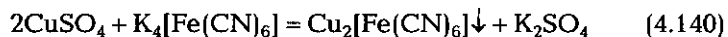
Реакция с NH_4OH :



При добавлении избытка раствора аммиака наблюдается интенсивное темно-синее окрашивание раствора вследствие образования комплексного аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. При недостатке аммиака выпадает зеленовато-голубой осадок основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, легко растворимой в избытке реагента:

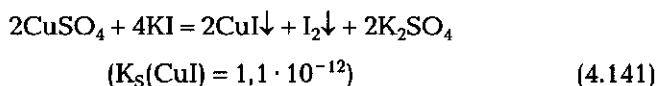


Реакция с гексацианоферратом(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



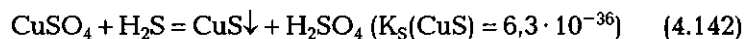
Образуется красно-бурый осадок $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, растворимый в аммиаке.

Реакция с иодидом калия KI :



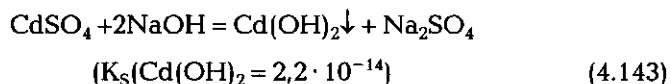
Ионы Cu^{2+} восстанавливаются иодидом калия с образованием нерастворимого иодида меди(I) CuI и выделением свободного иода, придающего осадку желто-бурый цвет.

Реакция с сероводородом H_2S :



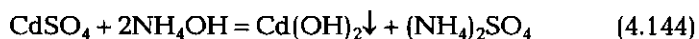
Образуется осадок CuS черного цвета.

Реакции катионов Cd^{2+} . *Реакция с едкими щелочами:*



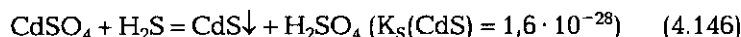
Образуется аморфный осадок белого цвета $\text{Cd}(\text{OH})_2$, растворимый в кислотах.

Реакция с гидроксидом аммония NH_4OH :



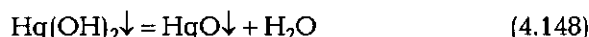
При осторожном добавлении гидроксида аммония наблюдается образование осадка гидроксида кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$, который растворяется в избытке реагента с образованием бесцветного комплексного иона $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Реакция с сероводородом H_2S :



Наблюдается образование канареечно-желтого осадка сульфида кадмия CdS .

Реакции катионов Hg^{2+} . Реакция с едкими щелочами:



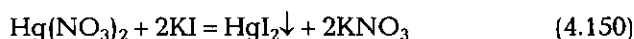
Образуется желтый осадок HgO , поскольку гидроксид ртути(II) неустойчив и разлагается в момент образования.

Реакция с гидроксидом аммония NH_4OH :

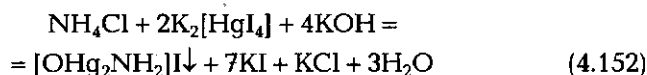


Наблюдается образование белого осадка аминоклорида ртути $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$.

Реакция с иодидом калия KI :



При осторожном добавлении небольшого количества KI наблюдается образование красного осадка HgI_2 , который растворяется в избытке KI с образованием бесцветного комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Смесь K_2HgI_4 и KOH (реактив Несслера) в присутствии солей аммония или аммиака образует характерный желто-бурый осадок $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}$:



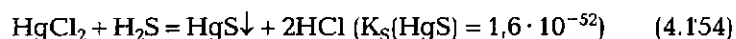
Реакция очень чувствительна и используется также для открытия ионов аммония.

Реакция с хроматом калия K_2CrO_4 :



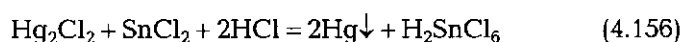
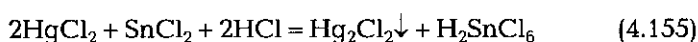
Образуется желтый осадок хромата ртути HgCrO_4 .

Реакция с сероводородом H_2S :



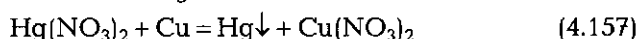
Образуется черный осадок сульфида ртути. Реакция очень чувствительна.

Реакция восстановления хлоридом олова(II):



Сначала образуется белый осадок хлорида ртути(I) Hg_2Cl_2 (каломель), который при действии избытка SnCl_2 чернеет вследствие образования осадка свободной ртути.

Реакция восстановления медью:



При нанесении подкисленного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ на слабонагретую медную пластинку на ее поверхности появляется блестящий налет металлической ртути.

Анализ смеси ионов VI аналитической группы. Групповым реагентом на катионы IV аналитической группы является водный раствор аммиака. При анализе смеси катионов этой группы, содержащей Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , последовательно выполняют следующие операции:

- отделение ионов Hg^{2+} и Cu^{2+} в виде сульфидов. Для этого к раствору смеси катионов VI аналитической группы прибавляют при нагревании: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 . Выпадает осадок HgS , Cu_2S , S . В растворе остаются Co^{2+} , Ni^{2+} , $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, S^{2-} (раствор 1);
- растворение Cu_2S и открытие ионов Cu^{2+} . Для этого осадок обрабатывают HNO_3 при нагревании. Ионы Cu^{2+} переходят в раствор, осадок (HgS , S) — остается. Для обнаружения ионов меди используют реакцию с раствором аммиака или другую характеристическую реакцию [уравнения (4.137) — (4.141)];
- растворение HgS и открытие Hg^{2+} . К этому осадку прибавляют смесь HCl и H_2O_2 при нагревании: сульфид-ион окисляется, а ион Hg^{2+} образует комплексный ион $[\text{HgCl}_4]^{2-}$. Далее Hg^{2+} обнаруживают подходящей аналитической реакцией, например с KI [уравнения (4.150) — (4.152)];
- осаждение гидроксидов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} из раствора 1 (для отделения от сульфид- и тиосульфат-ионов). Реакцию выполняют, добавляя избыток NaOH , при этом образуется осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$, который затем центрифугируют;
- открытие ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} . Для этого полученный осадок растворяют в HCl и делят на три части. В первой порции раствора дробно открывают ион Co^{2+} реакцией с $\text{KNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ [см. (4.128)]; во второй порции — обнаруживают ион Ni^{2+} по ре-

акции с диметилглиоксимом в аммиачной среде (4.133); в третьей — определяют присутствие иона Cd^{2+} с H_2S в кислой среде при pH 0,5...2,0 согласно (4.146).

4.5. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АНИОНОВ

4.5.1. Аналитическая классификация анионов

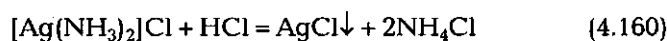
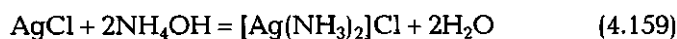
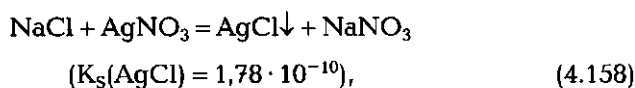
Анализ анионов существенно отличается от анализа катионов, основанного на последовательном делении катионов на группы с помощью групповых реакций. Для обнаружения большинства анионов чаще всего возможен дробный способ. Кроме того, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства анионов приводят к тому, что многие из них не могут находиться в растворе одновременно или в присутствии некоторых катионов из-за идущих между ними реакций. Например, S^{2-} и NO_3^- ; I^- и H_2AsO_4^- ; I^- и Cu^{2+} .

Тем не менее для упрощения анализа анионов предлагаются классификации, основанные на использовании разных реактивов в качестве групповых. Чаще всего для этого используют различия в растворимости бариевых и серебряных солей.

В данном пособии все анионы подразделяются на две аналитические группы: к первой отнесены анионы, бариевые соли которых хорошо растворимы в воде: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- ; ко второй — анионы, бариевые соли которых малорастворимы в воде: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} .

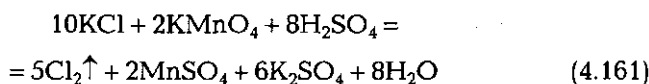
4.5.2. Аналитические реакции анионов I аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^-)

Реакции анионов Cl^- . Реакция с нитратом серебра AgNO_3 :



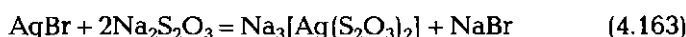
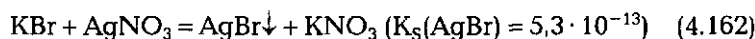
Наблюдается образование белого творожистого осадка AgCl , который на свету постепенно темнеет вследствие фотохимического выделения микрокристаллов свободного Ag . Осадок AgCl не растворяется в кислотах, но легко растворим в избытке гидроксида аммония с образованием комплексного катиона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Полученный комплексный катион легко разрушается при подкислении с выделением осадка AgCl .

Действие окислителей:



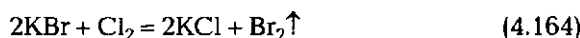
Более сильные окислители по сравнению с Cl_2 (например, KMnO_4 и PbO_2) окисляют хлориды до свободного хлора. Так, при действии KMnO_4 на хлориды в кислой среде наблюдается обесцвечивание раствора KMnO_4 и появление резкого запаха газообразного хлора. Для подтверждения выделения газообразного хлора используют иодид-крахмальную бумагу. В присутствии хлора она окрашивается в синий цвет (реакция иода с крахмалом).

Реакции анионов Br^- . Реакция с нитратом серебра AgNO_3 :



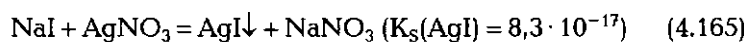
При действии нитрата серебра на растворы бромидов наблюдается образование желтоватого творожистого осадка AgBr . Осадок не растворим в азотной кислоте, плохо растворим в аммиаке, хорошо растворим в тиосульфате натрия.

Действие окислителей:



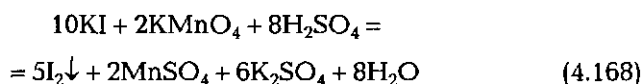
Более сильные, чем Br_2 , окислители: KMnO_4 , PbO_2 , KClO_3 , MnO_2 , Cl_2 окисляют бромиды до свободного брома. При действии хлорной воды на растворы, содержащие бромид-ион, наблюдается желтое окрашивание. Для увеличения чувствительности реакции добавить несколько капель несмешивающегося с водой растворителя (толуол, хлороформ и т.п.) и встряхнуть. В присутствии Br_2 слой растворителя окрашивается в желто-оранжевый цвет.

Реакции анионов I^- . Реакция с нитратом серебра AgNO_3 :



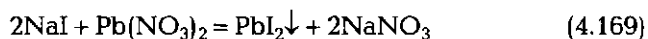
Наблюдается образование желтого осадка AgI , не растворимого в HNO_3 , NH_4OH и слабо растворимого в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Действие окислителей:



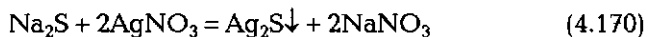
При действии окислителей на растворы иодидов выделяется свободный иод. Чувствительность реакции повышается при выполнении реакции в присутствии несмешивающихся с водой органических растворителей. В этом случае слой органического растворителя окрашивается в характерный фиолетовый цвет.

Реакция с нитратом свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



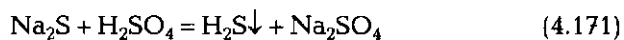
Наблюдается образование желтого осадка PbI_2 , который легко растворяется при нагревании. После медленного охлаждения этого раствора появляются крупные блестящие золотистые кристаллы.

Реакции анионов S^{2-} . Реакция с нитратом серебра AgNO_3 :

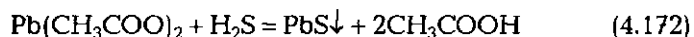


Образуется черный осадок Ag_2S .

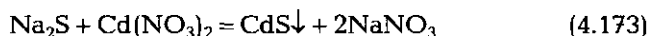
Действие кислот:



При подкислении сульфидов выделяется газообразный сероводород H_2S с характерным резким запахом тухлых яиц. Если накрыть пробирку фильтровальной бумагой, смоченной раствором соли свинца, то при выделении сероводорода на бумаге появляется черное пятно PbS :

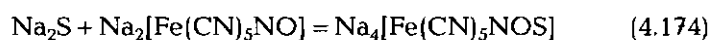


Реакция с солями кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:



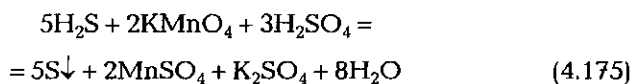
Наблюдается образование канареечно-желтого осадка CdS .

Реакция с нитропруссидом натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$:



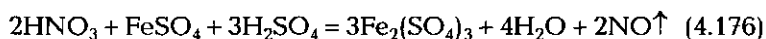
Раствор окрашивается в характерный красно-фиолетовый цвет. В кислой среде окрашивание исчезает.

Реакция с окислителями:



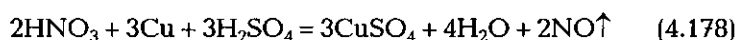
Наблюдается обесцвечивание раствора KMnO_4 и его помутнение вследствие образования свободной серы.

Реакции анионов NO_3^- . Реакция с сульфатом железа(II) FeSO_4 :



В сильноокислой среде железо(II) восстанавливает нитрат-ион до NO , который образует нестойкий нитрозильный комплекс $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$ коричневого цвета.

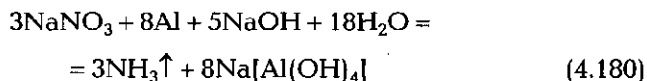
Реакция с медью и серной кислотой:



При нагревании смеси наблюдается выделение бурого газа — диоксида азота NO_2 :

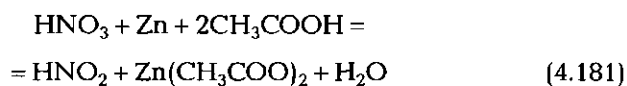


Восстановление до аммиака:



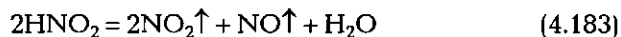
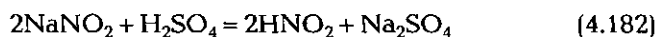
Образование аммиака можно заметить по характерному запаху или по покраснению влажной фенолфталеиновой индикаторной бумаги, или с помощью реактива Несслера (пожелтение).

Восстановление до нитрит-иона:



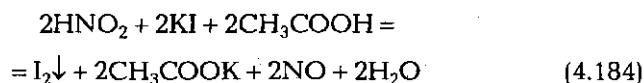
Образование нитрита подтверждается его характерными реакциями.

Реакции анионов NO_2^- . Действие кислот:



Наблюдается образование бурого газа NO_2 вследствие распада малоустойчивой азотистой кислоты.

Реакция с иодидом калия KI :

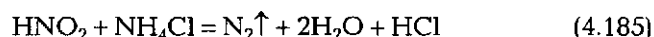


В результате окисления иодид-иона образуется свободный иод, который при добавлении крахмала окрашивает раствор в интенсивно синий цвет.

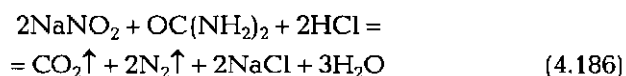
Реакция с сульфаниловой кислотой ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) и α -нафтил-амином ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$): в результате реакции образуется яркоокрашенный в красный цвет органический азокраситель.

Удаление азотистой кислоты и нитритов нагреванием:

а) с солями аммония



б) с мочевиной



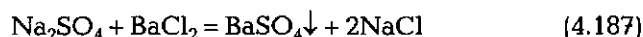
Нитрит-ионы удаляют перед обнаружением нитрат-ионов.

Анализ смеси анионов I аналитической группы. При анализе смеси анионов I аналитической группы, содержащей Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , последовательно выполняют следующие операции:

- определение pH среды. Если pH среды не более 1—2 и раствор не пахнет сероводородом, то присутствие NO_2^- и S^{2-} ионов, образующих летучие соединения в кислой среде, исключено так же, как и совместное присутствие анионов окислителей и восстановителей;
- обнаружение ионов S^{2-} посредством реакций с солями свинца, кадмия или других характерных реакций [см. (4.170) — (4.174)];
- обнаружение ионов NO_2^- иодидом калия [уравнение (4.182)];
- обнаружение ионов NO_3^- — после удаления ионов NO_2^- кипячением раствора с солями аммония или мочевиной $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ [см. (4.185) — (4.186)];
- обнаружение и отделение ионов S^{2-} осаждением сульфида никеля;
- обнаружение и отделение ионов Cl^- , Br^- и I^- с помощью сульфата серебра в азотнокислом растворе. Далее осадок последовательно обрабатывают 10%-м $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (растворяет AgCl) и 25%-м NH_4OH (растворяет AgBr). В полученных растворах их открывают с помощью характеристических реакций. Для открытия I^- обрабатывают отдельную порцию раствора хлорной водой и экстрагируют выделившийся иод толуолом или хлороформом.

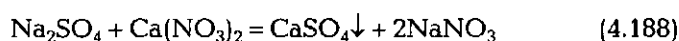
4.5.3. Аналитические реакции анионов II аналитической группы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-})

Реакции анионов SO_4^{2-} . Реакция с хлоридом бария BaCl_2 :



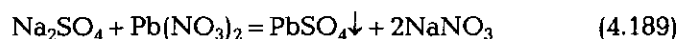
Образуется белый кристаллический осадок BaSO_4 , не растворимый в кислотах и щелочах.

Реакция с солями кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



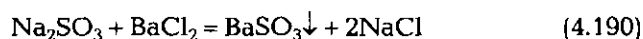
проводится на предметном стекле микроскопа. В присутствии сульфат-иона образуются характерные кристаллы гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде игольчатых пучков (см. рис. 4.4).

Реакция с солями свинца, например $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



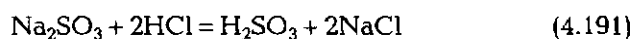
Образуется белый осадок, растворимый в ацетате аммония.

Реакции анионов SO_3^{2-} . Реакция с хлоридом бария BaCl_2 :



Образуется белый осадок BaSO_3 , растворимый в кислотах.

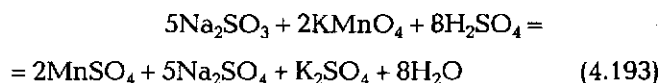
Реакция с кислотами (на примере HCl):



При действии кислот на сухие сульфиты появляется характерный резкий запах SO_2 (горящей серы).

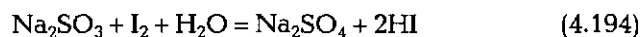
Реакция с окислителями:

а) с перманганатом калия



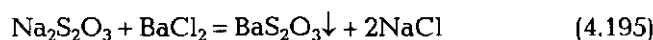
Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия;

б) с иодом



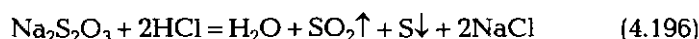
В присутствии ионов SO_3^{2-} раствор иода обесцвечивается. Реакция становится более чувствительной, если ее проводить в присутствии крахмала.

Реакции анионов $S_2O_3^{2-}$. Реакция с хлоридом бария $BaCl_2$:



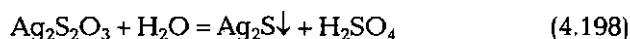
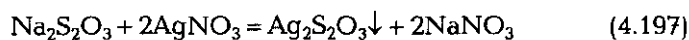
Образуется белый осадок BaS_2O_3 . При проведении реакции возможно образование пересыщенных растворов. Поэтому для выпадения осадка необходимо потереть стенки пробирки стеклянной палочкой.

Реакция с кислотами (например, с HCl):



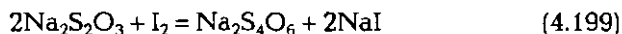
В ходе реакции наблюдается помутнение раствора (выделение свободной серы) и образование сернистого газа с резким запахом. В разбавленных растворах реакция идет медленно: 2— ≥ 10 мин.

Реакция с нитратом серебра $AgNO_3$:



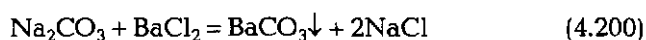
С избытком $AgNO_3$ образуется белый осадок $Ag_2S_2O_3$, постепенно желтеющий, а затем чернеющий в результате превращения тиосульфата серебра в сульфид Ag_2S черного цвета.

Реакция с иодом:



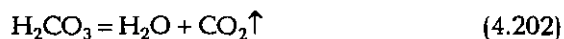
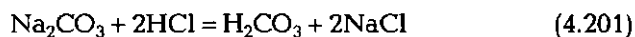
Наблюдается обесцвечивание раствора иода. Для повышения чувствительности реакцию проводят в присутствии крахмала. Реакция применяется в количественном анализе.

Реакции анионов CO_3^{2-} . Реакция с хлоридом бария $BaCl_2$:



Образуется белый осадок $BaCO_3$, растворимый в кислотах.

Реакция с кислотами:



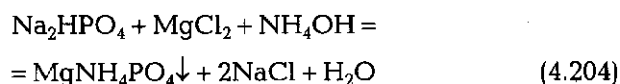
Выделяются пузырьки CO_2 (газ без цвета и запаха). Для обнаружения CO_2 полученный газ пропускают через раствор известковой воды $Ca(OH)_2$. При наличии CO_2 наблюдается помутнение раствора.

Реакции анионов PO_4^{3-} . Реакция с хлоридом бария $BaCl_2$:



Образуется белый осадок гидрофосфата бария BaHPO_4 , растворимый в кислотах.

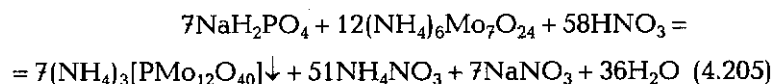
Реакция с магниевой смесью:



Наблюдается образование кристаллического белого осадка MgNH_4PO_4 (см. рис. 4.5).

Реакция используется для гравиметрического количественного определения фосфора.

Реакция с парамolibдатом аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$:



Образуется желтый мелкокристаллический осадок молибдофосфата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Осадок растворяется в щелочах при нагревании. Аналогичные реакции дают анионы мышьяковой [см. подразд. 4.4.2, уравнение (4.68)] и кремниевой кислот.

Реакции анионов AsO_4^{3-} . Большинство солей ортомышьяковой кислоты — H_3AsO_4 (арсенаты) нерастворимы в воде, растворимы только соли щелочных элементов и аммония. Ортомышьяковая кислота является слабой ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$) и образует три ряда солей разной степени замещения, существующие в кислой (H_2AsO_4^-), нейтральной (HAsO_4^{2-}) и сильнощелочной (AsO_4^{3-}) средах.

Ортомышьяковая кислота обладает окислительными свойствами. Она окисляет иодид-ион, сернистую кислоту, сероводород.

Реакции обнаружения арсенатов см. подразд. 4.4.2.

Реакции анионов AsO_3^{3-} . Соли мышьяковистой кислоты (арсениты), за исключением солей щелочных элементов, аммония и магния, нерастворимы в воде. Кислота слабая и в зависимости от реакции среды образует соли разной степени замещения.

Мышьяковистая кислота и ее соли являются восстановителями, например, в нейтральной среде восстанавливают иод до иодидов.

Реакции обнаружения арсенитов см. подразд. 4.4.2.

Анализ смеси анионов II аналитической группы. При анализе смеси анионов II аналитической группы, содержащей SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , последовательно выполняют следующие операции:

- отделение и открытие ионов SO_4^{2-} проводят, добавляя раствор BaCl_2 , образование не растворимого в кислотах и щелочах осад-

ка BaSO_4 свидетельствует о присутствии сульфат-иона [уравнение (4.187)];

- отделение ионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} с помощью аммиачного раствора MgCl_2 [см. уравнения (4.204), (4.69)]. Выпавшие осадки MgNH_4PO_4 и $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ отделяют центрифугированием. В оставшемся растворе обнаруживают ионы AsO_3^{3-} реакцией с нитратом серебра [см. (4.65)] и характеристическими реакциями (4.59) — (4.61), (4.66);
- обнаружение ионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} : осадок (MgNH_4PO_4 и $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$) растворяют в HCl , восстанавливают мышьяк(V) до мышьяка(III) с помощью KI , удаляют образовавшийся иод экстракцией или кипячением, добавляют аммиак. Если вновь образовался осадок MgNH_4PO_4 , то в исходном растворе присутствует PO_4^{3-} -ион. В оставшемся растворе открывают мышьяк с помощью AgNO_3 или других характеристических реакций.

4.6. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА

4.6.1. Применение экстракции в качественном анализе

Многие катионы и анионы характеризуются однотипными реакциями, которые используются для их открытия. Однако в сложной смеси катионов и анионов их успешное использование затруднено из-за взаимного мешающего действия. Как видно из предыдущих глав, существуют достаточно эффективные способы разделения ионов для их последующего обнаружения с помощью реакций осаждения. Однако не всегда реакции осаждения достаточно полно разделяют ионы. В этих случаях целесообразно использовать другие средства для их разделения, в частности *жидкостную экстракцию* — извлечение и разделение компонентов смеси переводом их из одной жидкой фазы (водный раствор) в другую (органический растворитель, не смешивающийся с водой), содержащую специальный реагент (экстрагент).

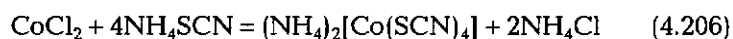
При этом достигается:

- концентрирование определяемого вещества при его экстракции (если объем органической фазы много меньше объема водного раствора);
- уменьшение влияния мешающих компонентов вследствие их отделения;

- возможность проведения таких реакций, которые неосуществимы или идут с большим трудом в водном растворе.

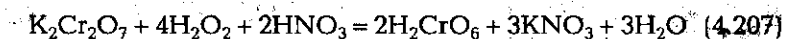
Для качественного определения ионов с применением экстракции используются многочисленные реакции, некоторые из которых приводятся ниже.

Открытие иона Co^{2+} :



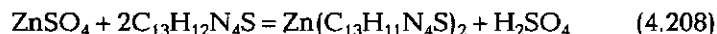
Голубой комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ образуется в водном растворе только при большом избытке иона SCN^- и при высоких концентрациях ионов кобальта. Проведение реакции в экстракционном варианте, т. е. в присутствии органического растворителя, не смешивающегося с водой (эфир, изоамиловый спирт и т. п.), дает четко выраженный аналитический эффект при гораздо меньших концентрациях кобальта.

Открытие хрома по реакции образования надхромовой кислоты H_2CrO_6 :



В присутствии амилового спирта или диэтилового эфира наблюдается синее окрашивание слоя органического растворителя экстрагирующейся надхромовой кислотой H_2CrO_6 .

Открытие иона цинка экстракцией дитизоном $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$:



При добавлении хлороформенного раствора дитизона (ярко-зеленого цвета) к цинксодержавшему раствору экстракт приобретает розово-красную окраску. Реакция очень чувствительна. Оптимальное pH 8,3.

Известно достаточно много высокочувствительных реакций определения и разделения катионов. Ограничение их применения связано только с токсичными свойствами растворителей и их пожароопасностью.

4.6.2. Анализ смеси ионов с применением хроматографии

Чрезвычайно эффективным средством разделения веществ на отдельные фракции или даже на отдельные индивидуальные вещества является *метод хроматографии* (см. гл. 9). Он основан на разном распределении веществ между двумя фазами в динамическом режиме: одна из этих фаз неподвижна, а другая перемещает-

ся относительно первой (например, жидкость, протекающая в колонке, заполненной твердым сорбентом). В зависимости от распределения растворенных веществ между жидкостью и твердым сорбентом устанавливается строго определенная последовательность извлечения растворенных веществ твердой фазой. Это позволяет после контакта твердой фазы с раствором последовательно вымывать (элюировать) сорбированные вещества из сорбента, получая фракции, содержащие отдельные компоненты исходной смеси.

Существует множество хроматографических методов с разными агрегатными состояниями фаз, характером их взаимодействия, механизмом реакций разделения и аппаратным оформлением.

В химических лабораториях применяются методы газовой, жидкость-жидкостной, ионообменной, тонкослойной, бумажной хроматографии и др. В неорганическом анализе чаще всего используют методы ионообменной и бумажной хроматографии.

В ионообменной хроматографии в качестве твердой фазы используют твердые ионообменные высокополимерные смолы — так называемые *иониты* (катиониты и аниониты). *Катионит* представляет высокополимерную молекулу $R-X$, содержащую отрицательно заряженные группы ($-SO_3^-$, $-O^-$, $-COO^-$ и др.), которые связаны с каким-либо подвижным катионом X (H^+ , Na^+ , K^+ и т.п.). Подвижные ионы X катионита способны легко обмениваться с другими катионами, находящимися в жидкой фазе, контактирующей с катионитом. Аналогично, *анионит* — высокомолекулярный катион, связанный с подвижными анионами, способными обмениваться с анионами жидкой фазы, $R'-Y$ (где $Y = OH^-, Cl^-, NO_3^-$).

Используя катионит или анионит, легко разделить катионы и анионы. Для этого достаточно пропустить раствор, содержащий их смесь, через колонку с катионитом. При этом все катионы будут поглощены катионитом, а все анионы останутся в растворе в виде свободных кислот (если $X = H^+$) или натриевых солей (если $X = Na^+$). После этого катионит промывают кислотой. Поглощенные катионитом катионы вытесняются ионами водорода и переходят в раствор в виде хлоридов (если катионит промывают HCl), а катионит переходит в форму $R-H$. Аналогично разделение катионов и анионов может быть выполнено с помощью анионита.

В качественном анализе также применяют метод бумажной хроматографии. Он основан на разной сорбирующей способности составляющих бумагу волокон целлюлозы по отношению к разным веществам, находящимся в растворе, который наносят на

фильтровальную бумагу. Например, на фильтровальную бумагу наносят каплю раствора, содержащую смесь Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} . Под действием капиллярных сил водный раствор будет распространяться по бумаге в виде круга увеличивающегося диаметра. В его центр прибавляют реактив — родизонат натрия $Na_6C_6O_6$, который образует с этими ионами цветные осадки. Сорбционная способность целлюлозы по отношению к катионам неодинакова, и на бумаге образуются пространственно разделенные концентрические кольца, окрашенные в разные цвета, характерные для отдельных ионов.

4.6.3. Предварительные испытания и подготовка вещества к анализу. Перевод вещества в раствор

Анализ неизвестного вещества — задача достаточно трудная, поэтому необходимо изучить по возможности всю имеющуюся до опыта информацию. Прежде всего — определить тип анализируемого вещества (см. табл. 4.2). Для этого обычно проводят предварительные испытания анализируемого образца. Цель предварительных испытаний — уточнение предположений о составе вещества с тем, чтобы выбрать подходящий способ анализа и максимально облегчить его проведение (подтвердить присутствие главных компонентов и устранить их мешающее влияние). Первоначально следует оценить гомогенность анализируемого вещества, т.е. состоит ли оно из одной или из нескольких фаз. Для этого используют увеличительные стекла, бинокляры или микроскоп. Если вещество состоит из нескольких фаз, то целесообразно попытаться их разделить на отдельные составляющие, каждую из которых следует анализировать по отдельности. Разделить фазы можно ручной разборкой или с помощью специальных сит с разными размерами отверстий.

К разряду предварительных испытаний следует также отнести разные способы растворения образца — под действием воды, кислот, растворов оснований, окислительных, восстановительных и комплексообразующих реагентов. При этом необходимо обращать внимание на цвет образующихся растворов, наличие выделяющихся газов, их цвет и запах. В этом случае также решается задача переведения образца в состояние, наиболее удобное для последующих аналитических процедур. Если перечисленными средствами не удастся перевести образец в растворенное состояние,

то используют сплавление или спекание анализируемого образца с подходящими реагентами для последующего разложения сплава или спёка. В качестве реагентов для этих целей применяют NaOH, Na₂O₂, Na₂CO₃, K₂S₂O₅ и др. Полученный сплав или спёк обрабатывают водой или растворами кислот и анализируют. Остающийся осадок чаще всего представляет кремниевую кислоту или нерастворимые силикаты.

В зависимости от поставленной задачи его анализируют отдельно или отбрасывают. В полученном растворе проводят предварительный поиск отдельных ионов дробным методом. Чаще таким образом открывают ионы железа и главных компонентов смеси, присутствие которых предполагается по результатам предварительных наблюдений. Чтобы результаты испытаний образцов были максимально полезны, необходимо сравнивать их с действием тех же реактивов на индивидуальные (чистые) вещества (см. подразд. 4.4; 4.5).

По материалам предварительных испытаний и имеющейся априорной информации уже можно делать хорошо обоснованные предположения о качественном составе образца. При дальнейшем исследовании объекта анализа эти предположения необходимо уточнить и полученные результаты доказательно подтвердить испытаниями, однозначно доказывающими присутствие предполагаемых веществ. Но специфических аналитических реакций крайне мало. Поэтому состав сложных смесей можно точно установить, только проведя серию последовательных ступенчатых превращений — систематический анализ, когда взаимно мешающие вещества разделяются на разные фракции (аналитические группы) с помощью групповых реагентов. Внутри каждой группы ионы обнаруживают с помощью характеристических реакций, а мешающие ионы отделяют или маскируют, проводя специальные реакции. Поскольку в каждой из таких фракций содержится существенно меньшее количество ионов, то выбрать подходящие реакции для доказательства присутствия какого-либо иона становится значительно легче, чем для исходной многокомпонентной смеси. Кроме того, по результатам проведенных экспериментов очень полезно для последующего количественного анализа дать оценку приблизительного содержания определенных составных частей исследованного вещества.

Основные этапы качественного химического анализа вещества можно представить в виде схемы (см. подразд. 4.4.1), детальное рассмотрение каждого этапа которой было рассмотрено в предыдущих разделах.

**4.7.1. Принципы идентификации
органического соединения**

Единой схемы качественного анализа органических веществ нет. При анализе органического вещества либо обнаруживают известное вещество, либо вещество неизвестного состава. Алгоритм действий при решении каждой задачи индивидуален. В первом случае необходимо подобрать определенные химические реакции, отличающиеся необходимой чувствительностью и информативностью. Во втором, т.е. при идентификации неизвестного органического соединения, обычно придерживаются следующей схемы действий: проводят предварительные пробы; определяют физические константы; элементы в соединении; функциональные группы (химическими и спектральными методами), сопоставляют результаты с литературными данными.

В качестве предварительных чаще всего проводят пробы на *нагревание и сжигание, разложение и растворимость*.

Проба на нагревание и сжигание — наиболее простой способ установления органического характера вещества. Обычно нагревание проводят с концентрированной серной или хромовой кислотой. Органические вещества чернеют под действием серной кислоты, а желтую окраску хромовой кислоты изменяют на зеленую.

При термическом разложении органических веществ образуются вещества с меньшей молярной массой и своими характерными свойствами, как неорганические (сероводород, аммиак и др.), так и органические (муравьиный альдегид, уксусный альдегид, метанол, уксусная кислота и т.д.). Их можно достаточно просто идентифицировать, используя соответствующие реактивные бумаги.

Для выполнения пробы на сжигание требуется небольшое (30—50 мг) количество вещества. Эффекты, наблюдаемые при медленном нагревании вещества на кончике фарфорового шпателя в небольшом бесцветном пламени, дают основания для некоторых заключений: образование сильно светящегося и коптящего пламени позволяет подозревать присутствие соединений с высоким содержанием углерода и относительно низким — кислорода; вещества, вспенивающиеся при нагревании, а затем после плавления

ния начинающие кипеть, содержат кристаллизационную воду; продукты горения иногда имеют характерный запах: сахар — карамели, белки — жженого волоса и т. д.

Пробы на растворимость позволяют распределить вещества по определенным группам. Знание, к какой из этих групп принадлежит идентифицируемое вещество, значительно облегчает проведение анализа в целом, особенно при испытаниях на растворимость в так называемых реактивных растворителях — растворах определенных веществ с определенной концентрацией — 5%-м NaOH, 5%-м Na₂CO₃, 5%-м NaHCO₃ и т. д. Например, если вещество растворяется в растворе бикарбоната натрия с выделением диоксида углерода, то оно принадлежит к кислотам с константой кислотности больше, чем у угольной. Вещества с более слабыми кислотными свойствами растворяются без выделения CO₂. В качестве растворителей используют также концентрированную серную и ортофосфорную кислоты.

Из простых физических характеристик органических веществ для идентификации и определения их чистоты используют: температуры плавления и кипения, плотность, вязкость, показатель преломления, растворимость в разных растворителях и т. д. Обычно используют характеристики, для определения которых требуются простая аппаратура и немного времени, имеются надежные литературные данные, а разница в численных значениях для разных веществ существенна.

Рассмотрим способы качественного определения элементов, функциональных групп и отдельных органических веществ с помощью химических реакций.

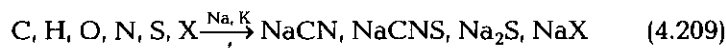
4.7.2. Качественный элементный анализ

Определение элементов, входящих в состав органического вещества, имеет большое значение для его идентификации. Обычно в органических соединениях встречаются C, N, O, H, P, S, Cl, I, реже As, Sb, Br, F, разные металлы. Присутствие гетероэлементов указывает на сложность молекулы, дает основания для предположения о наличии тех или иных функциональных групп. Качественный элементный анализ дает предварительную, но полезную информацию для количественного анализа, подтверждая присутствие и уровень содержания определяемого элемента. Эта информация позволяет более правильно провести подготовку и анализ вещества, рассчитать необходимую для анализа навеску.

Обычно при качественном анализе проводят разложение органического вещества, продукты разложения растворяют и только затем обнаруживают интересующие элементы, применяя методы неорганического качественного анализа. Если при разложении образца образуются летучие продукты, то обнаружение проводят также с их использованием. Как правило, для разложения (минерализации) используют окислители и восстановители. В некоторых случаях прибегают к термическому разложению (пиролизу).

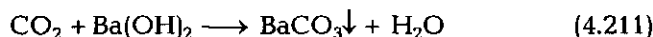
Из сильных окислителей используют концентрированную азотную кислоту, хромовую смесь, пероксид натрия, смесь карбоната и нитрата натрия, перманганат калия, оксид марганца(II), оксиды кобальта(II, III), оксид меди(II) и т.д. В качестве восстановителей применяют чаще всего натрий, калий, магний. В последнее время все больше проводят разложение при облучении сильным светом (ксеноновой лампой).

Классический и часто применяемый способ разложения органических веществ — сплавление с металлическим натрием или калием:

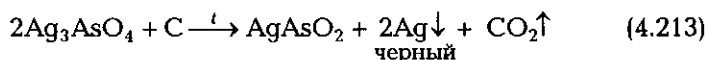
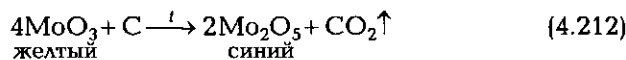


По окончании процесса плав переводят в раствор и в нем обнаруживают CN^- , CNS^- , $X^- = Cl^-, Br^-, I^-$. Для анализа достаточно 1—2 мг вещества.

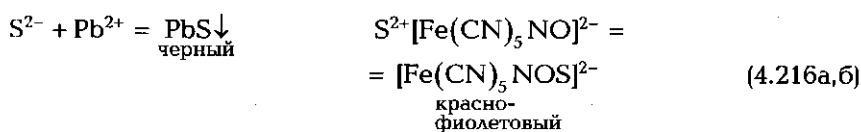
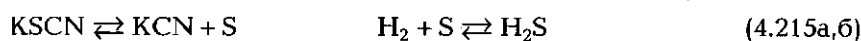
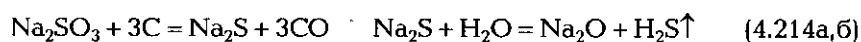
Обнаружение углерода. 20—50 мг органического вещества смешивают с 2—4-кратным количеством окислителя (CuO , MoO_3 , $AgAsO_4$) и нагревают. Образуется CO_2 ; его поглощают раствором $Ba(OH)_2$. Наблюдается помутнение раствора:



При нагревании с MoO_3 образуется синий, а с $AgAsO_4$ — черный осадок, что также используют для идентификации наличия углерода:



Обнаружение водорода. При нагревании органического вещества, содержащего Н и О, образуется вода, которую и обнаруживают. Иногда проводят прокаливание с сульфитом или роданидом калия, при этом образуется H_2S , который выявляют с помощью фильтровальной бумаги, пропитанной ацетатом свинца или нитропруссидом натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. В первом случае бумага окрашивается в черный цвет, а во втором — в красно-фиолетовый:



Обнаруживают до 0,1—0,5 мг водорода.

Обнаружение кислорода. Анализируемое вещество смешивают с углем, смесь нагревают в среде азота. Образуется СО, который обнаруживают с помощью, например, хлорида палладия. Метод не очень чувствителен.

Известен простой способ обнаружения кислорода — «феррокс»-проба: к 0,5—1,0 мл анализируемого вещества добавляют около 10 мг порошкообразного тетрацианокобальтата калия $K_2[Co(SCN)_4]$. Смесь энергично встряхивают. Раствор становится ярко-синим.

Можно использовать роданид железа(III). Образование красного пятна на бумаге, смоченной его спиртовым раствором, при добавлении идентифицируемого соединения, свидетельствует, что оно содержит кислород.

Обнаружение азота. Азот в органических соединениях обнаруживают, переводя его в аммиак, цианид-ион и оксиды азота. Состав подлежащих идентификации продуктов во многом зависит от способа разложения вещества.

Цианид-ион образуется при разложении вещества по способу Лассеня. Его идентифицируют по образованию гексацианоферрата(II) калия или по реакции Брауна с бензидином.

Летучие оксиды NO и NO₂ образуются при окислительном разложении. Их обнаруживают по покраснению реактивной бумаги, смоченной реактивом Грисса (раствор сульфаниловой кислоты и 2-нафтола). Компоненты этого реактива взаимодействуют в присутствии азотистой кислоты, образующейся при растворении ди-

оксида азота в воде, с образованием ярко-красного азокрасителя. Реакция позволяет обнаруживать до 0,01 мкг азота.

При разложении с образованием аммиака обнаружение проводят по его запаху, изменению окраски реактивной бумаги с индикатором «феноловый красный» или с реактивом Несслера.

Обнаружение серы. Серу в органических соединениях обнаруживают, переводя ее в сульфид-ион, диоксид серы и сульфат-ион.

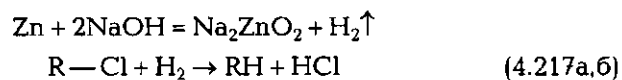
Сульфид-ион образуется при разложении вещества по способу Лассеня. Его идентифицируют по характерным реакциям, рассмотренным ранее. Можно идентифицировать этот ион, используя специальный реагент, представляющий собой смесь индикатора 4-(2-пиридилазо)резорцина и нитрата свинца. Он позволяет обнаружить 3—5 нг серы.

Сульфат-ион образуется при окислительном разложении с пероксидом натрия. Он обнаруживается с ионами бария или бензидином.

Обнаружение галогенов. Существующие реакции позволяют обнаруживать в органических соединениях галогены в форме галогенид-ионов, молекулярных галогенов и, иногда, специфических индивидуальных галогенсодержащих соединений.

Простейший способ обнаружения галогенов — проба Бельштейна, в основе которой — образование летучих галогенидов меди при взаимодействии галогенов, входящих в состав хлор-, бром- и иодорганических соединений, с оксидом меди(II) при нагревании. Летучие соединения меди легко возгоняются и дают характерную зеленую (I) или голубовато-зеленоватую (Br, Cl) окраску в пламени горелки Бунзена. Обнаруживают менее 1 мкг галогенида меди.

Хлор в органических соединениях обнаруживают разложением пробы по способу Лассеня или обработкой гидроксидом натрия и цинковой пылью при кипячении:



Образовавшийся хлорид-ион обнаруживают по реакции с нитратом серебра.

Бром в органических соединениях обнаруживают по реакции с флуоресцеином после перевода его в Br₂. Происходит бромирование, в результате первоначальная желтая окраска индикатора переходит в ярко-красную.

Иод довольно легко выделяется из органических соединений в свободном виде. Поэтому его обнаруживают во многих веществах

просто при нагревании их и поглощении паров иода фильтровальной бумагой, пропитанной раствором иодида калия и крахмалом. Образуется синяя окраска. Иногда пары иода поглощают раствором хлороформа, в результате этот раствор приобретает фиолетовую окраску.

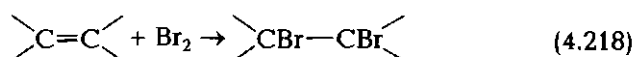
Фтор в органических веществах обнаружить химическими методами без перевода в ионогенное состояние невозможно. Обычно для разложения фторорганических веществ используют восстановительные методы. Если требуется быстро обнаружить фторид водорода или тетрафторид кремния, прибегают к разложению концентрированной серной кислотой или смесью хромовой и серной кислот.

Для обнаружения фторид-ионов используют их реакцию с цирконий-ализариновым комплексом. Ярко-красная окраска, характерная для этого комплекса в присутствии фторид-ионов, становится желтой. Обнаруживают до 5 мкг фтора.

4.7.3. Качественный функциональный анализ

Обнаружение двойных связей. При обнаружении соединений, содержащих кратные углерод-углеродные связи, используют их способность вступать в реакции окисления и присоединения, а также образовывать окрашенные производные.

Реакция с бромом: соединения с кратными связями присоединяют бром

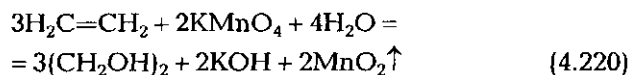


Как следствие, желтая окраска брома исчезает. Реакцию считают положительной, если 0,1 г анализируемого вещества в 2—3 мл CCl_4 обесцвечивает окраску, возникшую при добавлении нескольких капель 5%-го раствора брома в CCl_4 , отсутствуют запах и кислая реакция индикаторной бумаги на бромоводород. Последний может быть результатом протекания реакций замещения атома водорода в некоторых алифатических углеводородах, имеющих третичный атом углерода, а также в аминах и фенолах.



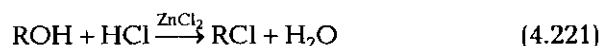
Реакция с KMnO_4 : в нейтральной или слабощелочной среде перманганат калия окисляет ненасыщенные соединения. При этом

исчезает фиолетовая окраска перманганат-иона и обычно выпадает коричневый мелкодисперсный осадок диоксида марганца:



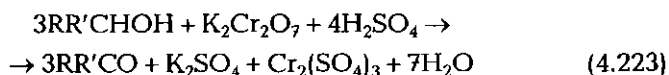
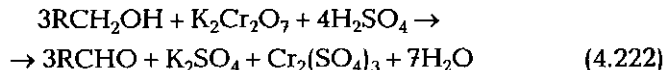
Обнаружение гидроксильных групп. При обнаружении соединений, содержащих гидроксильные группы, используют их способность вступать в реакции присоединения (сольватации) и замещения атомов водорода в этой группе или самой группы в целом, т. е. с разрывом связи $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{OH}$ соответственно.

Реакция с раствором хлорида цинка (реактив Лукаса):



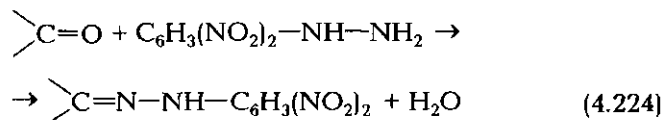
Эту реакцию спиртов с раствором хлорида цинка в соляной кислоте используют для обнаружения спирта. Третичные спирты взаимодействуют с большой скоростью, образуя нерастворимые галогеналкилы в виде маслянистого слоя. Первичные спирты вступают в реакцию только при продолжительном нагревании или стоянии; раствор остается прозрачным. Вторичные спирты занимают промежуточное положение; раствор постепенно мутнеет.

Окисление хромовой смесью:



Эти реакции позволяют обнаружить и идентифицировать первичные и вторичные спирты. Первичные спирты превращаются в альдегиды, а вторичные — в кетоны. Если полученный при проведении процесса дистиллят восстанавливает реактив Фелинга (смесь равных объемов растворов CuSO_4 и калиево-натриевой соли винной кислоты), то в растворе присутствует альдегид, и спирт был первичным. В противном случае в растворе присутствует кетон, и спирт был вторичным.

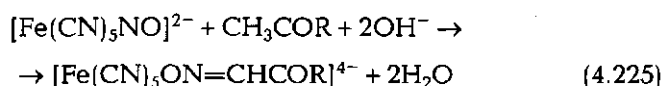
Обнаружение карбонильных групп. *Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином:*



позволяет обнаружить все карбонильные соединения. В результате ее образуются желто-красные осадки гидразонов, склонные к быстрой кристаллизации.

Реакция с салициловым альдегидом: алифатические кетоны взаимодействуют с салициловым альдегидом в концентрированной серной кислоте с образованием окрашенного продукта. Его цвет зависит от длины углеродной цепи и может изменяться от оранжево-красного до фиолетового.

Реакция с нитропруссидом натрия:



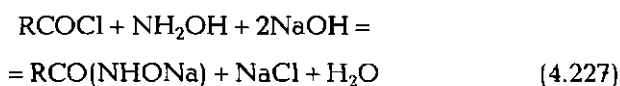
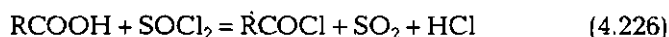
где $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n = 1, 2, 3\dots$

Метилкетоны реагируют с нитропруссидом натрия в щелочной среде, что приводит к появлению красновато-желтой окраски, которая при подкислении уксусной кислотой переходит в фиолетовую. Такой реакцией обнаруживают до 2—15 мкг кетона.

Обнаружение карбоксильных групп. При качественном анализе на карбоксильные группы используют их кислотные свойства, а также способность вступать в реакции замещения водорода или гидроксильных групп.

Кислая реакция водных растворов органических соединений не может служить доказательством наличия в них карбоксильных групп. Она указывает только на возможность их присутствия, если элементарным анализом установлено, что в соединении не имеется серы и азота. Фенолы не содержат данной группы, но тем не менее дают кислую реакцию.

Реакция образования гидроксамата железа(III). Перевод карбоновых кислот осуществляют последовательной обработкой тионилхлоридом и затем гидроксиламином в щелочной среде:

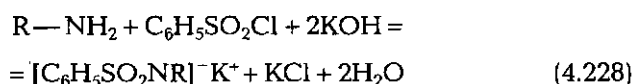


При подкислении раствора гидроксамата натрия соляной кислотой выделяется свободная гидроксамовая кислота, которая при взаимодействии с хлоридом железа(III) дает гидроксамат железа(III), окрашивающий раствор в фиолетовый цвет. С помощью такой реакции обнаруживают до 10—30 мкг кислоты.

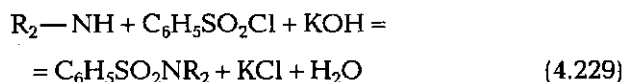
Обнаружение аминогрупп. Часто проводят предварительную пробу на их присутствие. Она основана на способности аминов

образовывать соли с разной растворимостью. Соединения, растворимые в диэтиловом эфире и не растворимые в воде, но растворимые в 5%-й соляной кислоте, могут быть аминами.

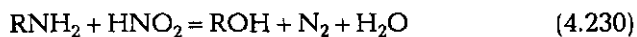
Реакция с бензолсульфохлоридом (проба Гинсберга): позволяет определить тип амина — первичный, вторичный или третичный — по его участию в реакции и растворимости образующегося продукта в растворе гидроксида калия. Третичный амин не участвует во взаимодействии, поскольку отсутствует атом водорода, способный замещаться на кислотный остаток. Первичный дает продукт, растворимый в растворе гидроксида калия,



вторичный же амин такой продукт не образует:



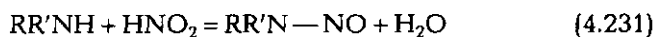
Реакция с азотистой кислотой:



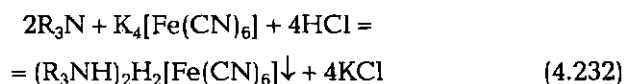
позволяет дифференцировать первичные алифатические и ароматические амины, а также вторичные и третичные ароматические амины. Первичные алифатические амины реагируют на холоду с азотистой кислотой с выделением газообразного азота.

Если после добавления кислоты никаких внешних эффектов не наблюдается, но после прибавления к полученному раствору слабощелочного раствора фенола выпадает окрашенный осадок, то это свидетельствует о присутствии первичного ароматического амина.

Вторичные амины, как алифатические, так и ароматические, взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием нитроз-аминов синего или зеленого цвета:



Реакция с гексацианоферратом(II) калия:



Третичные амины всех типов вступают в данную реакцию с образованием кислых алкил(арил)-аммонийных комплексных солей, выпадающих в осадок.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие средства используются для определения качественного химического состава вещества?
2. Что представляет аналитический эффект химической реакции и как он может быть использован для качественного анализа?
3. Дайте определения избирательности, селективности и специфичности аналитической реакции.
4. Какие величины характеризуют чувствительность аналитической реакции?
5. Какие виды качественного химического анализа вы знаете?
6. В каких случаях предпочтительно применение дробного анализа, в каких — необходим систематический качественный анализ?
7. В чем значение предварительных испытаний для выбора хода качественного анализа вещества?
8. Расскажите о групповых химических реагентах.
9. Каковы принципы разделения катионов на аналитические группы, свойства катионов, лежащие в основе их распределения по аналитическим группам?
10. Какие катионы входят в каждую аналитическую группу? Дайте химическую характеристику этих групп.
11. Какие приемы используются для открытия близких по свойствам катионов (Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} ; Cu^{2+} и Zn^{2+} ; Cd^{2+} и Zn^{2+} ; Co^{2+} и Ni^{2+} ; Sb^{3+} и Sn^{2+})?
12. Укажите принципы, лежащие в основе распределения анионов по аналитическим группам.
13. Какие анионы относятся к 1-й и 2-й аналитическим группам и их химические характеристики?
14. Какие способы используются для обнаружения близких по свойствам анионов (Cl^- , Br^- и I^- ; SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; CO_3^{2-} и SO_3^{2-} ; PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} ; NO_2^- и NO_3^-)?
15. Расскажите о применении органических реагентов для обнаружения катионов и анионов.
16. Как используют окислительно-восстановительные реакции для разделения и обнаружения близких по свойствам ионов?
17. Расскажите об использовании реакций комплексообразования для качественного анализа анионов и катионов.
18. Расскажите о способе экстракции органическими растворителями в качественном анализе.
19. Что вы знаете о применении хроматографии для качественного анализа?
20. Перечислите основные этапы качественного анализа неизвестного вещества.

ЭЛЕМЕНТЫ МЕТРОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При химическом анализе измеряют массы, объемы, концентрации и другие величины, что сопряжено с соответствующим приборным обеспечением.

Широко применяют в ходе анализа как *прямые измерения*, так и *косвенные*, при которых значение определяемой величины вычисляют по формуле, отражающей связь искомой величины с непосредственно измеряемыми. Например, чтобы определить массовую концентрацию раствора, измеряют массу навески растворен-

Таблица 5.1. Основные и дополнительные единицы СИ

Физическая величина	Единица физической величины		
<i>Основные единицы СИ</i>			
Длина	метр	m	м
Масса	килограмм	kg	кг
Время	секунда	s	с
Термодинамическая температура	кельвин	K	К
Сила электрического тока	ампер	A	А
Сила света	кандела	cd	кд
Количество вещества	моль	mol	моль
<i>Дополнительные единицы СИ</i>			
Плоский угол	радиан	rad	рад
Телесный угол	стерадиан	sr	ср

ного вещества и объем получившегося раствора, а затем делят первую величину на вторую.

В 1960 г. XI Генеральная конференция по мерам и весам приняла Международную систему единиц (СИ), обязательную для применения в нашей стране (ГОСТ 8.417—81). В основе СИ лежат семь независимых физических величин, называемых основными (табл. 5.1).

5.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВА

Важная для химиков физическая величина — количество вещества и ее единица моль — были введены в Международную систему единиц в 1971 г. Эта величина служит для характеристики дискретных свойств материи. Она позволяет учитывать количество химических частиц (элементарных объектов, структурных элементов, формульных единиц) в химических превращениях.

Один моль равен количеству вещества системы, содержащей столько же элементарных объектов, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Чтобы узнать это число атомов, нужно $12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ разделить на массу атома изотопа углерода ^{12}C , выраженную в граммах:

$$\frac{12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{m(^{12}\text{C}), \text{ г}} = \frac{12 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{1,992646704 \cdot 10^{-23} \text{ г}} = 6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Полученное число носит название числа Авогадро и обозначается N_A .

При использовании количества вещества нужно обязательно указывать, о каких элементарных объектах идет речь. При определении химического состава речь идет о химических частицах, которые изображают с помощью символов химических элементов и химических формул. При указании химических частиц их формулы часто записывают в круглых скобках рядом с символом физической величины:

$$n(\text{Hg}) = 0,5 \text{ моль}, n(\text{Hg}_2^{2+}) = 0,25 \text{ моль}, n(\text{Fe}_{0,91}\text{S}) = 2,0 \text{ моль}.$$

Химические формулы правильно передают химический состав, но не обязательно соответствуют реальным структурным единицам вещества. Например, чтобы выразить химический состав

твердого хлорида натрия, записывают химическую формулу NaCl. Но реально твердый хлорид натрия — ионные кристаллы, в узлах решетки которых находятся ионы натрия и хлора. Другой пример: химические частицы могут быть представлены в виде произведения числового коэффициента на химическую формулу молекулы вещества: $n(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,012$ моль (см. гл. 2), очевидно, что не может существовать $1/5$ часть молекулы перманганата калия.

А теперь рассмотрим физические величины, которые используются в Международной системе единиц для количественной характеристики содержания определяемого компонента в анализируемом объекте.

В ходе анализа находят массу или количество вещества определяемого компонента в пробе. Разделив массу определяемого компонента на объем пробы, получают значение физической величины, называемой *массовой концентрацией* (рис. 5.1, а):

$$C_X = m_X/V. \quad (5.1)$$

При делении количества вещества определяемого компонента на объем пробы получают значение физической величины, называемой *молярной концентрацией*:

$$C(X) = n(X)/V. \quad (5.2)$$

Массовую и молярную концентрации, как правило, используют для количественной характеристики содержания компонентов в растворах.

При делении массы определяемого компонента на массу пробы и количества вещества определяемого компонента на сумму количеств веществ всех компонентов пробы получают физические величины, называемые *массовой и молярной долями* соответственно (рис. 5.1, б):

$$W_X = m_X/m, \quad (5.3)$$

$$X(X) = n(X)/\sum_j n_j. \quad (5.4)$$

Молярную и массовую доли часто выражают в процентах (%), промилле (‰), миллионных (млн^{-1} или ppm в англоязычной литературе) и в миллиардных (млрд^{-1} или ppb в англоязычной литературе) долях. Для этого числовое значение доли умножают на 10^2 , 10^3 , 10^6 или 10^9 (см. гл. 3).

Числовые значения физической величины *количество вещества*, а также производных от нее величин, например *молярной концентрации*, зависят от вида рассматриваемых химических ча-

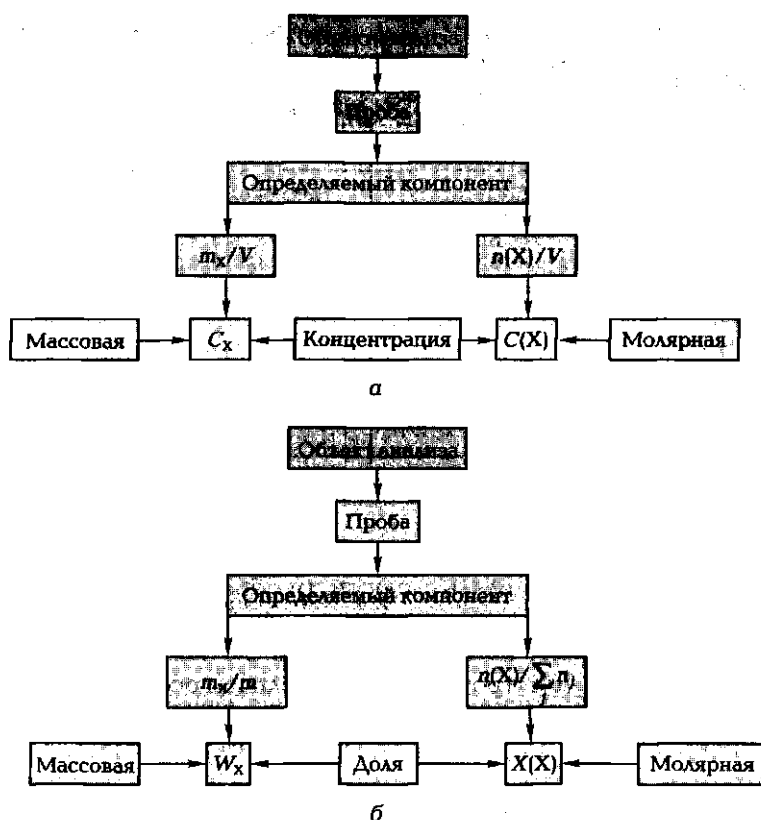


Рис. 5.1. Схемы, иллюстрирующие понятия массовой и молярной концентраций (а) и долей (б)

стиц. Это учитывают, указывая в скобках рядом с обозначением физической величины химическую формулу частицы (табл. 5.2).

В 1803—1810 гг. английский химик и физик Дж. Дальтон (1766—1844) установил, что химические элементы соединяются в определенных весовых отношениях. За единицу сравнения был выбран самый легкий элемент — водород.

Химическим эквивалентом стали называть весовое количество элемента, соединяющееся с одной, точнее с 1,0079 весовой частью водорода или замещающее ее в соединениях. *Закон эквивалентов* гласит, что химические элементы и их соединения взаимодействуют в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

По мере развития химической науки понятие химического эквивалента уточнялось. После введения в Международную систему

Таблица 5.2. Особенности обозначения физических величин, зависящих (А) и независящих (Б) от вида химических частиц определяемого компонента

А		Б	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Количество вещества	$n(X)$	Масса	m_X
Молярная концентрация	$C(X) = n(X)/V$	Массовая концентрация	$C_X = m_X/V$
Молярная доля	$X(X) = n(X)/\sum_j n_j$	Массовая доля	$W_X = m_X/m$
Молярная масса	$M(X) = m_X/n(X)$	Объем	V

единиц физической величины «количество вещества» химический эквивалент стали определять следующим образом.

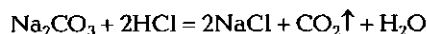
Химический эквивалент — это условная химическая частица, эквивалентная одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Это определение подчеркивает тот факт, что химическая эквивалентность элементов и их соединений на уровне макроколичеств является следствием химической эквивалентности отдельных атомов и молекул.

Закон эквивалентов широко применяют при вычислениях по уравнениям химических реакций.

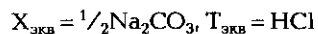
Пример 1. Титрование раствора карбоната натрия раствором хлороводородной кислоты с индикатором метиловым оранжевым.

Запишем уравнение титриметрической реакции:



Определяемый компонент X — Na_2CO_3 , титрант Т — HCl .

Запишем выражения для химических эквивалентов реагирующих веществ, руководствуясь определением эквивалента:



Согласно закону эквивалентов запишем:

$$n(X_{\text{эkv}}) = n(T_{\text{эkv}}). \quad (5.5)$$

Определяющее уравнение (5.2) позволяет записать количество вещества через молярную концентрацию и объем раствора:

$$C(X_{\text{эKB}})V_X = C(T_{\text{эKB}})V_T \quad (5.6)$$

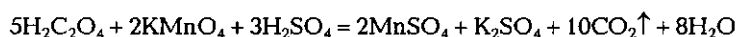
Выразим количество вещества через массу и молярную массу:

$$n(X_{\text{эKB}}) = \frac{m_X}{M(X_{\text{эKB}})}, \quad m_X = M(X_{\text{эKB}})C(T_{\text{эKB}})V_T \quad (5.7)$$

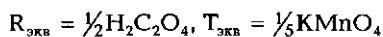
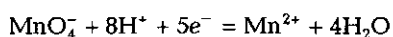
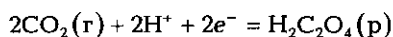
По уравнениям (5.6) и (5.7) можно рассчитать молярную концентрацию анализируемого раствора и массу карбоната натрия в *аликвотной* (отобранной для титрования) части анализируемого раствора.

Пример 2. Титрование стандартного раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия в кислой среде.

Запишем уравнение титриметрической реакции:



Чтобы выразить эквиваленты реагирующих веществ, воспользуемся уравнениями полуреакций:



По уравнению (5.6) можно рассчитать молярную концентрацию титранта $C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$.

Приведенные примеры показывают, что при использовании в расчетах закона эквивалентов главное — правильно записать выражения для химических эквивалентов реагирующих веществ.

Применение закона эквивалентов затруднительно без введения дополнительных обозначений и наименований. Числовые значения физической величины количество вещества, а также производных от нее величин, например молярной концентрации, зависят от вида рассматриваемых химических частиц. Этот факт мы подчеркивали, записывая в скобках рядом с обозначением физической величины химическую формулу частицы (см. табл. 5.2).

При применении закона эквивалентов переходят от формульных единиц к эквивалентам. При этом перед химической формулой частицы записывают числовой коэффициент, к символу химической частицы добавляют индекс «эKB», а в наименования величин вводят слово «эквивалент» (табл. 5.3).

Числовой коэффициент $f_{\text{эKB}}(X)$, стоящий перед химической формулой, называют *фактором эквивалентности* (см. также гл. 2). В рассмотренных ранее примерах фактор эквивалентности ра-

Таблица 5.3. Наименования и обозначения величин при применении закона эквивалентов

Формульная единица, X		Эквивалент, X _{эkv} = f _{эkv} (X)X	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Количество вещества	n(X)	Количество вещества эквивалента	n(X _{эkv})
Молярная концентрация	C(X)	Молярная концентрация эквивалента	C(X _{эkv})
Молярная масса	M(X)	Молярная масса эквивалента	M(X _{эkv})

вен 1 для хлороводородной кислоты, $1/2$ для карбоната натрия и щавелевой кислоты, $1/5$ для перманганата калия:

$$f_{\text{эkv}}(\text{HCl}) = 1, f_{\text{эkv}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{эkv}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2, f_{\text{эkv}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

Фактор эквивалентности показывает, какая доля молекулы вещества эквивалентна одному иону водорода в рассматриваемой кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Как правило, $f_{\text{эkv}}(X) < 1$. Поэтому при переходе от формульных единиц к эквивалентам число частиц в системе увеличивается. При увеличении числа частиц в системе числовые значения количества вещества эквивалента и молярной концентрации также увеличиваются. Поэтому числовые значения количества вещества эквивалента и молярной концентрации эквивалента больше числовых значений количества вещества и молярной концентрации для формульных единиц. Значения же молярной массы эквивалента будут, наоборот, меньше значений молярной массы.

В расчетах следует использовать соотношения:

$$\begin{aligned} n(X) &= n(X_{\text{эkv}})f_{\text{эkv}}(X), \\ C(X) &= C(X_{\text{эkv}})f_{\text{эkv}}(X), \\ M(X) &= M(X_{\text{эkv}})/f_{\text{эkv}}(X). \end{aligned} \quad (5.8)$$

Вместо фактора эквивалентности во многих руководствах и учебных пособиях используют так называемое эквивалентное число z_p , показывающее, сколько эквивалентов содержится в

одной формульной единице вещества. Между фактором эквивалентности и эквивалентным числом существует простая связь:

$$z_{\text{э}} = 1/[f_{\text{экв}}(X)]. \quad (5.9)$$

5.2. ЭТАПЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности называется *метрологией*. Количественный химический анализ, целью которого является определение содержания веществ в разных объектах, может рассматриваться как измерительная процедура, характеризующаяся рядом специфических особенностей.

Количественный химический анализ, прежде всего, является многостадийным процессом, включающим ряд этапов и стадий. При выполнении химического анализа с помощью любого метода можно выделить следующие основные этапы:

- 1 — постановка аналитической задачи;
- 2 — выбор метода анализа;
- 3 — выполнение анализа;
- 4 — оценка качества анализа;
- 5 — принятие решений по результатам анализа.

При постановке аналитической задачи необходимо дать характеристику объекта анализа, указать химическую формулу определяемого компонента, возможный интервал его содержаний, требуемую точность и продолжительность анализа.

Выбор метода анализа определяется поставленной аналитической задачей и техническими возможностями аналитической лаборатории.

Этап, связанный непосредственно с проведением химического анализа, наиболее трудоемок и включает ряд стадий, представленных на рис. 5.2.

Методика анализа включает подробное описание последовательности и условий проведения всех стадий анализа. Точное следование методике анализа позволяет выполнить анализ с минимальными погрешностями на каждой стадии и получить правильный результат анализа.

Первая стадия химического анализа — отбор *средней (представительной) пробы*. Это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны

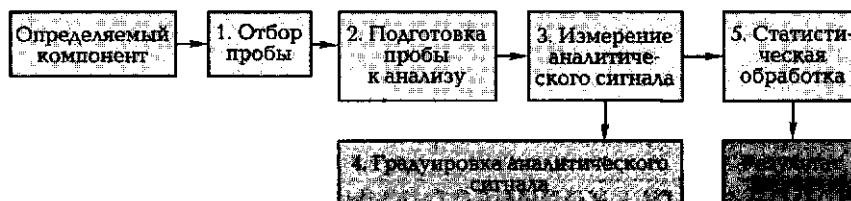


Рис. 5.2. Стадии количественного химического анализа

во всех отношениях среднему составу и свойствам объекта анализа. Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента во всем исследуемом объекте, т. е. анализируемая проба должна быть представительной. Погрешность в отборе пробы часто определяет общую погрешность химического анализа. Не оценив погрешность на этой стадии, нельзя говорить о правильности определения компонента в анализируемом объекте.

Подготовка пробы к анализу включает ряд сложных операций, например, такие как высушивание пробы, разложение (*вскрытие*) пробы, устранение влияния мешающих компонентов. В зависимости от цели анализа, природы объекта и выбранного метода могут быть использованы разные модификации и комбинации этих операций. В правильном проведении химического анализа роль подготовки пробы настолько велика, что химик-аналитик должен каждый раз оценивать необходимость включения операций пробоподготовки в методику анализа, их влияние на общую погрешность анализа.

После отбора и подготовки пробы наступают стадии химического анализа, на которых определяют количество компонента. С этой целью измеряют *аналитический сигнал*. В большинстве методов им является *среднее из измерений физической величины на заключительной стадии анализа, функционально связанной с содержанием определяемого компонента*. Это может быть сила тока, э.д.с. системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т.д. В отдельных методах анализа возможно непосредственное определение содержания. Например, в гравиметрическом методе иногда прямо измеряют массу определяемого компонента.

При определении количества компонента измеряют величину аналитического сигнала. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости *аналитического сигнала от содержания*: $y = f(c)$, которая устанавливается

расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание может быть выражено абсолютным количеством определяемого компонента в молях, в единицах массы или через соответствующие концентрации.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие полезного аналитического сигнала, являющегося функцией содержания определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца, а также «шумами» в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Эти шумы не имеют отношения к определяемому компоненту, но накладываются на его собственный аналитический сигнал. Задача аналитика состоит в том, чтобы максимально снизить величину аналитического сигнала фона и, главное, сделать минимальными его колебания. Обычно аналитический сигнал фона учитывают в *контрольном (холостом) опыте*, когда через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента. Полезным при этом будет аналитический сигнал, равный разности измеренного сигнала и аналитического сигнала фона.

На основании существующей зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента. Обычно при этом используют *методы градуировочного графика, стандартов или добавок*. Описанные в литературе другие способы определения содержания компонента, как правило, являются модификацией этих трех основных методов.

Наиболее распространен *метод градуировочного графика*: в координатах (аналитический сигнал; содержание компонента) строят график с использованием образцов сравнения с разными и точно известными уровнями содержания определяемого компонента (концентрация C). Затем, измерив величину аналитического сигнала в анализируемой пробе, находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику (рис. 5.3).

В *методе стандартов* измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (стандартном образце) с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе: $y_{ст} = sC_{ст}$ и $y_X = sC_X$, где s — коэффициент пропорциональности. Если определенное в идентичных условиях значение s заранее известно, то можно провести расчет по формуле $C_X = y_X/s$. Обычно же используют соотношение $y_{ст}/y_X = C_{ст}/C_X$, откуда

$$C_X = y_X C_{ст} / y_{ст}. \quad (5.10)$$

Иногда работают с двумя стандартными образцами, в которых содержание компонента отличается от предполагаемого содержания в анализируемой пробе в одном случае в меньшую, в другом — в большую сторону. Этот вариант метода стандартов называют иногда *методом ограничивающих растворов*. Содержание определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_X = C_{ст1} + \frac{(C_{ст2} - C_{ст1})(y_X - y_{ст1})}{y_{ст2} - y_{ст1}} \quad (5.11)$$

Если при определении малых количеств компонента нужно учесть влияние матрицы образца на величину аналитического сигнала, то часто *используют методы добавок* — расчетный или графический.

При определении содержания *расчетным методом* берут две аликвоты раствора анализируемой пробы. В одну из них вводят добавку определяемого компонента известного содержания. В обеих пробах измеряют аналитический сигнал — y_X и $y_{X+доб}$.

Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_X = \frac{y_X V_{доб} C_{доб}}{y_{X+доб} V_{доб} + (y_{X+доб} - y_X) V} \quad (5.12)$$

где $V_{доб}$ и $C_{доб}$ — объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента; V — аликвота анализируемой пробы.

При определении содержания компонента *графическим методом* берут n аликвот анализируемой пробы: 1, 2, 3, ..., n . Во 2-ю, ..., n -ю аликвоты вводят известные, возрастающие, количества определяемого компонента. Во всех аликвотах измеряют аналитиче-

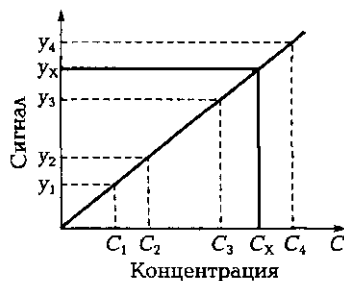


Рис. 5.3. Градуировочный график

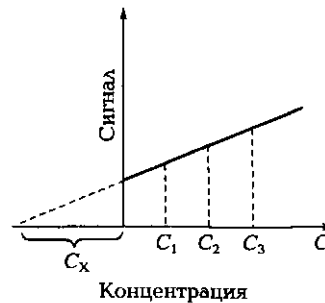


Рис. 5.4. График по методу добавок

ский сигнал и строят график в координатах аналитический сигнал — содержание определяемого компонента, приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в аликвоте без добавки (аликвота 1). Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок слева от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует C_x определяемого компонента (рис. 5.4).

Метод стандартов и метод добавок применимы для линейной градуировочной функции. Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функций аналитический сигнал — содержание. В последнем случае требуется большее число экспериментальных данных, и результат определения содержания компонента бывает, как правило, менее точным.

5.3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТА АНАЛИЗА

Известно, что при любых измерениях есть погрешности. Экспериментатору необходимо уметь оценить погрешности отдельных операций, стадий и химического анализа в целом. В общем случае это — сложная задача, для решения которой используют методологию метрологии и аппарат математической статистики.

Погрешности подразделяют на *систематические, случайные и грубые ошибки (промахи)*.

Источником *систематических погрешностей* могут быть, например, неправильно градуированные приборы, мерная посуда, невыверенные разновесы, загрязненные реактивы и т. п. Погрешности этого типа постоянны во всех измерениях и имеют постоянный знак, т. е. все измерения либо завышены, либо занижены. Для получения правильного результата анализа систематические погрешности должны быть выявлены, учтены или устранены.

Случайные погрешности появляются в результате неконтролируемых экспериментатором изменений в условиях и ходе эксперимента. Они обусловлены ограниченной точностью используемых приборов, несовершенством органов чувств экспериментатора и т. п. Случайные погрешности устранить невозможно, но можно оценить, используя приемы математической статистики.

Грубые ошибки (промахи) в основном обусловлены субъективными качествами экспериментатора: невнимательностью, неправильными записями, небрежно выполненными экспериментальными операциями. При обработке результатов измерений грубые ошибки необходимо выявлять и исключать из обработки.

Выбор метода анализа для решения аналитической задачи определяется совокупностью метрологических характеристик метода: *воспроизводимостью, правильностью, чувствительностью, пределом обнаружения, избирательностью (селективностью)*. Для всех этих характеристик может быть дана количественная оценка.

Воспроизводимость — характеристика метода анализа, отражающая влияние случайных погрешностей и показывающая степень близости повторных (параллельных) определений. Результат единичного анализа не может служить надежной мерой содержания компонента в объекте анализа. Получение надежной информации возможно лишь при выполнении серии определений в идентичных условиях, называемых параллельными определениями. Иногда результат единичного определения в серии называют вариантом, а всю серию определений — выборочной совокупностью или просто выборкой.

Для оценки воспроизводимости обычно рассчитывают стандартное отклонение (S или σ) или относительное стандартное отклонение (S_r или σ_r).

Стандартное отклонение (S) и относительное стандартное отклонение (S_r) для малой выборки ($3 < n < 10$) вычисляют по следующим формулам:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (5.13)$$

$$S_r = S/\bar{x}, \quad (5.14)$$

где \bar{x} — среднее значение результата анализа; x_i — единичное определение; n — число определений.

Правильность — характеристика анализа, показывающая близость к нулю систематических погрешностей, количественно оцениваемая разностью между полученным средним результатом $|\bar{x}_a - \bar{x}|$ и истинным значением μ . Обычно оно неизвестно, в лучшем случае известно действительное значение x_a , максимально приближающееся к истинному значению. Тогда правильность оценивают по $|\bar{x}_a - \bar{x}|$. Для выявления систематической погрешности существует несколько приемов.

1. Выполнение анализа с помощью оцениваемой методики специально подготовленных образцов материалов, состав которых точно установлен и документально удостоверен, т.е. аттестованных, часто называемых *стандартными образцами*.

2. Сравнение результатов анализа одного и того же объекта анализа, полученных по оцениваемой и аттестованной (правильность которой уже установлена) методикам.

Для количественной оценки *правильности методики анализа* используют *t*-критерий: рассчитывают его «экспериментальное» значение

$$t_{\text{эксп}} = |x_a - \bar{x}|/S_{\bar{x}} \quad (5.15)$$

и сравнивают с табличным. Если экспериментальное значение меньше табличного, то считают, что систематическая погрешность результата анализа не выявляется на фоне случайных погрешностей.

Стандартное отклонение для среднего значения при наличии одной выборки

$$S_{\bar{x}} = S/\sqrt{n}. \quad (5.16)$$

Чувствительность — параметр, характеризующий изменение аналитического сигнала *Y* при изменении концентрации. Для количественной оценки используют коэффициент чувствительности $S_{y/C}$. Его определяют по значению первой производной градуировочной функции $y = f(C)$ при данном значении содержания определяемого компонента C_i .

$$S_{y/C} = dy/dC \text{ при } C = C_i. \quad (5.17)$$

Если градуировочная функция линейна, то очевидно, что $S_{y/C}$ — тангенс угла наклона прямой $y = f(C)$.

Предел обнаружения — наименьшая концентрация, которую можно обнаружить с доверительной вероятностью *P*. Обычно принимают $P = 0,95$ или $0,99$. Предел обнаружения обозначают как C_{min}^P . Существует несколько различных приемов для определения C_{min}^P . В наиболее простом случае для оценки предела обнаружения необходимо найти стандартное отклонение для аналитического сигнала холостого опыта ($S_{\text{хол}}$) (желательно не менее 10 параллельных измерений) и коэффициент чувствительности:

$$C_{\text{min}}^P = kS_{\text{хол}}/S_{y/C}, \quad (5.18)$$

где *k* — коэффициент, зависящий от доверительной вероятности *P* и числа опытов *n*. Обычно принимают $k = 3$.

На практике часто используют такую характеристику методики анализа, как диапазон определяемых (рабочих) концентраций, определяемый нижней $C_{\text{н}}$ и верхней $C_{\text{в}}$ границами концентраций.

Селективность — характеристика метода анализа, учитывающая влияние посторонних компонентов на определение анализируемого компонента, может быть количественно оценена с использованием коэффициента чувствительности к разным компонентам. Например, коэффициента селективности метода анализа по компоненту В в сравнении с компонентом А,

$$K_{B/A} = S_{y/c}^A / S_{y/c}^B. \quad (5.19)$$

Иногда селективность метода анализа оценивают предельным значением отношений концентраций компонентов, не влияющих на определение основного компонента. В тех случаях, когда содержание компонентов может быть определено в присутствии других компонентов без помех с их стороны, такой метод анализа принято называть специфическим или полностью селективным. К сожалению, этих методов очень мало. В аналитической практике приходится применять для устранения мешающего действия посторонних компонентов методы разделения или маскирования.

При математической обработке результатов единичных определений сначала выявляют результаты, являющиеся промахами, затем рассчитывают среднее значение (\bar{x}), стандартное отклонение (S) и доверительный интервал (Δx). Рассмотрим вариант обработки аналитических данных на примере малой выборки ($n = 3 \dots 10$). Этот случай часто встречается в практической работе для вновь разрабатываемых методик анализа.

Для выявления промахов рекомендуется использовать так называемый Q -критерий. Пусть имеется n параллельных определений, расположенных нами в порядке возрастания их численных значений. Сомнения вызывают обычно результаты, лежащие в начале или конце ряда. Вычисляют величину отношения разности между сомнительным и соседним значениями к разности между крайними значениями ряда:

$$Q_{\text{эксп}} = (x_{\text{сомн}} - x_{\text{ближ}}) / (x_n - x_1). \quad (5.20)$$

Величину $Q_{\text{эксп}}$ сопоставляют с $Q_{\text{табл}}$ для данного значения n и $P = 0,90$. Если $Q_{\text{эксп}} \geq Q_{\text{табл}}$, то сомнительное значение следует исключить, если же $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{табл}}$, то сомнительное значение следует принять в расчет. Если сомнение вызывает не одно, а несколько значений x_i , то вычисления повторяют для одного из них (наиболее отклоняющегося), а далее проводят расчет для оставшихся.

После исключения сомнительных данных по уравнениям (5.13), (5.21) и (5.22):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (5.21)$$

$$\Delta\bar{x} = \pm \frac{t(P, f)S}{\sqrt{n}} \quad (5.22)$$

рассчитывают среднее значение (\bar{x}), стандартное отклонение (S) и величину доверительного интервала (Δx). В формуле (5.22) величина $t(P, f)$ -значение t -критерия при доверительной вероятности P и $f = n - 1$.

Пример. При определении титра (T) карбоната калия в водном растворе были получены следующие результаты параллельных определений, мг/мл: 44,59; 44,96; 45,10; 45,45; 45,51. Выполните математическую обработку полученных данных.

Проверим по Q -критерию наличие грубых ошибок. Наибольшее подозрение вызывает числовое значение 44,59, т. е. первый результат.

$$Q_{\text{экс}} = (x_2 - x_1)/(x_5 - x_1) = (44,96 - 44,59)/(45,51 - 44,59) = 0,40.$$

При $n = 5$ и $P = 0,90$, $Q_{\text{табл}} = 0,64$. Так как $Q_{\text{экс}} < Q_{\text{табл}}$, то числовое значение 44,59 не является промахом и все данные можно использовать для математической обработки.

По уравнению (5.13) находим стандартное отклонение $S = 0,38$ мг/мл. Рассчитываем доверительный интервал ΔT , используя табличное значение коэффициента $t(P, f) = 2,78$ (для $f = n - 1 = 5 - 1 = 4$ и $P = 0,95$; прил. 7),

$$\Delta T = \frac{St(P, f)}{\sqrt{n}} = \frac{0,38 \cdot 2,78}{\sqrt{5}} = 0,47 \text{ мг/мл.}$$

Следовательно, для $n = 5$ и $P = 0,95$ действительное значение титра (T) карбоната калия находится в границах $45,12 \pm 0,46$ мг/мл. С учетом значащих цифр результат анализа следует записать как $45,1 \pm 0,5$ мг/мл ($P = 0,95$; $n = 5$).

Результаты математической обработки аналитических данных рекомендуется представлять в форме таблицы с обязательным указанием доверительной вероятности, числа параллельных определений, интервальной оценкой результата анализа с учетом значащих цифр:

Объект анализа	Определяемый компонент	n	S_r	$T \pm \Delta T$, мг/мл; $P = 0,95$
Водный раствор	K_2CO_3	5	0,08	$45,1 \pm 0,5$

5.4. ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ

Результаты измерений физических величин в ходе экспериментальной работы и результаты последующих расчетов следует представлять числами со значащими цифрами. *Значащими* называются все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных. Иными словами, все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

Ниже даны примеры записи результатов, в которых число значащих цифр приведено в скобках:

12,2700 (6);	12,3 (3);	0,0254 (3);	0,001 (1);
43 062 (5);	100,00(5);	1,00 (3);	0,010 (2).

Определить, какие цифры в экспериментально полученных числовых значениях достоверны и какие недостоверны, не всегда просто. В химическом анализе при определении значащих цифр используют статистические критерии: *стандартное отклонение*, *относительное стандартное отклонение*, *доверительный интервал*. Например, в результате определения меди в сплаве иодометрическим методом (см. подразд. 6.5.2) с помощью методики с относительным стандартным отклонением 0,01 найдено числовое значение массовой доли меди 3,426 %. Сколько значащих цифр следует оставить в результате анализа? Недостоверной является вторая цифра после запятой. Поэтому результат следует округлить до сотых долей процента: 3,43 %.

Если статистические критерии отсутствуют, то недостоверность принимают равной ± 1 в последней значащей цифре. При известной точности измерения определение числа значащих цифр обычно не вызывает затруднений. Так, при взвешивании на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г массу навески следует указывать с соблюдением этой погрешности. Например, 1,9521 г, а не 1,95 г или 1,95210 г. При измерении большого объема с точностью до $\pm 0,1$ л правильная запись должна быть следующей: 2,5 л, но не 2 500 мл. В этом случае числовое значение лучше представить в так называемой «нормальной» форме как $2,5 \cdot 10^3$ мл. Тогда число 0,05270, содержащее четыре значащих цифры в нормальной форме следует представить как $5,270 \cdot 10^{-2}$.

При выполнении расчетов необходимо уметь правильно определять количество значащих цифр, оставляемых в промежуточных и итоговых результатах вычислений.

При суммировании и вычитании количество значащих цифр в конечном результате определяется с учетом наименее значимого числа, т. е. числа с наименьшим количеством значащих цифр. Например, необходимо найти сумму: $0,0400 + 5,56 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-6}$. Представим числа в нормальной форме и приведем показатели степени к наибольшему: $4,00 \cdot 10^{-2}$; $0,556 \cdot 10^{-2}$ и $0,0001 \cdot 10^{-2}$ (пренебрежимо малая величина). Сумму следует выразить как $4,56 \cdot 10^{-2}$, поскольку наибольшую недостоверность (наименьшую значимость) имеет число $4,00 \cdot 10^{-2}$ (неопределенность, погрешность $\pm 0,01 \cdot 10^{-2}$).

При умножении и делении количество значащих цифр произведения или частного определяется множителем с наименьшим числом значащих цифр. Это число называется «ключевым». Если в операции встречается несколько таких чисел, то ключевым является число, имеющее наименьшую величину без учета положения запятой. Так, в примере

$$\frac{42,14 \cdot 0,3244 \cdot 0,026000}{1,2345} = 0,2879105 = 0,2879$$

ключевым является число 0,3244, так как $3\,244 < 4\,214$.

Результаты вычислений следует записать в виде числа с четырьмя значащими цифрами, т. е. 0,2879.

Однако определение значащих цифр по ключевому числу иногда приводит к ошибочным выводам. Например, необходимо определить результат вычисления:

$$276 \cdot 9,9 / 2\,497,3 = 1,1 \text{ или } 1,09?$$

Если руководствоваться числом значащих цифр в наименее значимом числе, то результат вычисления следует представить как 1,1, поскольку с наименьшей точностью известно число 9,9 (оно может быть записано как $9,9 \pm 0,1$, т. е. с точностью приблизительно 1%). Однако результат 1,1 не является правильным, так как для него вычисление будет проведено с точностью приблизительно 10% ($1,1 \pm 0,1$). Но такая точность ниже, чем у «ключевого» числа 9,9. Поэтому в данном случае будут правильны включение в результат вычислений еще одной значащей цифры и его запись как 1,09. Такая запись показывает, что результат известен с точностью $1,09 \pm 0,01$ (т. е. приблизительно до 1%), а это более верная оценка, чем при записи ответа как 1,1.

Таким образом, более строгий подход к определению значащих цифр произведения или частного основан на сравнении относительных погрешностей сомножителей и результата операций.

Относительная погрешность произведения (или частного) равна сумме относительных погрешностей сомножителей. Например, необходимо провести вычисления и оценить погрешность результата:

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

Рассчитаем относительные погрешности, считая относительные погрешности чисел, входящих в расчет, равными ± 1 в последней значащей цифре. Тогда:

$$\frac{0,01 \cdot 10^{-5}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 0,006; \quad \frac{0,001}{0,125} = 0,008; \quad \frac{0,01}{1,25} = 0,008.$$

Найдем сумму относительных погрешностей: $0,006 + 0,008 + 0,008 = 0,022$. Абсолютная погрешность результата вычисления равна: $0,022 \cdot 1,76 \cdot 10^{-6} = 0,04 \cdot 10^{-6}$, т.е. недостоверность в последней цифре составляет ± 4 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие физические величины используются в количественном химическом анализе для выражения химического состава?
2. Приведите определяющие уравнения для молярной концентрации и массовой доли.
3. Приведите примеры безразмерных физических величин.
4. Дайте определение эквивалента. Приведите примеры эквивалентов для разных химических реакций.
5. Кратко охарактеризуйте основные этапы и стадии химического анализа.
6. Дайте понятие аналитического сигнала.
7. Какие способы градуировки аналитического сигнала и последующего определения неизвестного содержания компонента вы знаете?
8. Перечислите основные метрологические характеристики методики анализа.
9. Какие величины количественно характеризуют воспроизводимость результатов определений?
10. Как оценить правильность анализа?
11. Приведите пример записи результата анализа.
12. Какие цифры в результате анализа являются значащими?

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

6.1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ГРАВИМЕТРИЯ)

Гравиметрический анализ — совокупность методов количественного анализа, основанных на выделении определяемого количества в виде какого-либо соединения и определения его массы.

Относительная погрешность этого анализа — от 0,1 % до 0,01 %. В гравиметрическом анализе используются методы:

- отгонки определяемого вещества в виде какого-либо летучего соединения;
- осаждения из раствора в виде малорастворимого соединения.

Методы отгонки используют, например, для определения содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах, а также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции.

Содержание *определяемого компонента* находят по разнице массы вещества до и после термической обработки.

Чаще в гравиметрическом анализе используют методы осаждения.

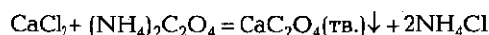
В этом случае гравиметрический анализ проводят по массе осадка, образовавшегося при взаимодействии определяемого компонента с раствором какого-либо реагента (осадителя).

Гравиметрический анализ с использованием осаждения включает несколько последовательных операций.

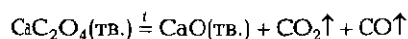
1. Осаждение определяемого компонента в виде малорастворимого соединения, называемого осаждаемой формой.
2. Отделение осадка от раствора фильтрованием.
3. Промывание осадка.
4. Нагревание осадка для удаления воды или его прокалывание для превращения осадка в подходящую для взвешивания химическую форму, называемую гравиметрической.

5. Взвешивание полученного осадка (гравиметрической формы).

Пример. Содержание Ca^{2+} в солях определяют, используя осаждение оксалатом аммония:



По отделении осадок CaC_2O_4 промывают, взвешивают и прокаливают:



Образовавшийся оксид кальция взвешивают и по его количеству рассчитывают содержание кальция в анализируемом веществе.

В гравиметрическом анализе различают осаждаемую и гравиметрическую формы вещества. В приведенном примере CaC_2O_4 — осаждаемая форма, а CaO — гравиметрическая. Иногда гравиметрическая и осаждаемая формы являются одним и тем же соединением. Например, при определении Ba^{2+} их осаждают из раствора в виде BaSO_4 . Этот осадок отделяют от раствора, промывают, прокаливают и взвешивают. При прокаливании удаляются вода и летучие примеси, но состав осадка не меняется, т.е. гравиметрической и осаждаемой формой является BaSO_4 .

К веществам в осаждаемой и гравиметрической формах предъявляются разные требования, основные из которых следующие.

Для *осаждаемой формы* осадок должен быть практически нерастворим: после осаждения и промывания осадка его потери не должны превышать погрешности взвешивания на аналитических весах (приблизительно $\pm 0,0002$ г для обычно используемых в лаборатории). Расчеты показывают, что такие осадки соответствуют произведению растворимости $K_s \leq 10^{-12}$. Для уменьшения растворимости обычно прибавляют избыток осадителя:

- должен образоваться в форме, удобной для его отделения от раствора фильтрованием и промыванием, а также в чистом виде. Таким требованиям отвечают крупнокристаллические осадки. Они легко фильтруются, имеют меньшую общую поверхность, поэтому адсорбцией посторонних веществ можно пренебречь, и такие осадки легче отмыть при промывании. Если осадки получаются аморфными (скрытокристаллическими), то они должны быть однородными и скоагулированными;
- легко и полностью превращаться в вещество гравиметрической формы.

Для *вещества в гравиметрической форме* осадок должен:

- после высушивания и прокаливания соответствовать определенной химической формуле;

- быть химически устойчивым на воздухе, т. е. мало гигроскопичным, не поглощать диоксид углерода и другие газы, входящие в состав воздуха;
- иметь, по возможности, большую молекулярную массу. Тогда относительная погрешность взвешивания уменьшается.

Эти требования определяют выбор соединений для осаждаемой и гравиметрической формы, а также условия их получения.

Гравиметрический анализ является одним из наиболее старых и наиболее точных методов анализа. Относительная погрешность анализа обычно не превышает нескольких десятых процента. Основным недостатком этого метода — его продолжительность.

6.1.1. Механизм образования осадка и условия осаждения

Для получения точных результатов в гравиметрическом анализе необходимо образование чистых крупнокристаллических осадков. Поэтому необходимо предусмотреть условия осаждения, при которых образуются крупные кристаллы.

Образование осадка начинается с формирования зародышей или центров кристаллизации. Если скорость образования центров кристаллизации небольшая по сравнению со скоростью роста кристаллов, то в растворе образуется небольшое число крупных кристаллов. Если скорость образования центров кристаллизации превышает скорость роста кристаллов, то в растворе образуется больше мелких кристаллов. Для уменьшения числа центров кристаллизации необходимо уменьшить концентрацию определяемого вещества и увеличить перед началом осаждения его растворимость. С этой целью перед осаждением раствор разбавляют и нагревают. Для увеличения растворимости также вводят электролит — чаще всего соли аммония, или подкисляют раствор.

Существуют соединения (гидроксиды алюминия, железа и др.), растворимость осадков которых нельзя увеличить перед осаждением, не удастся получить в виде крупнокристаллических образований, и они выпадают в виде мелкокристаллических или аморфных.

6.1.2. Загрязнение осадков

Основная причина загрязнения осадков — *соосаждение* — загрязнение осадка посторонними веществами, которые в данных условиях не осаждаются используемым осадителем.

Соосаждение может быть двух видов:

- соосажденная примесь находится на поверхности частиц. Такой вид загрязнений называют *поверхностной адсорбцией*;
- захвачена частицами осадка. Такой вид соосаждения называется *окклюзией* (от лат. *occlusio* — скрывание).

Для уменьшения загрязнения осадка за счет адсорбции желательнее получать кристаллические осадки (приемами, указанными в предыдущем разделе), а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью. Снизить загрязнения за счет адсорбции удастся повышением температуры при осаждении и промывании осадка.

Наиболее надежный способ уменьшения с захваченными внутрь осадка (окклюдируемыми) примесями — переосаждение или повторное осаждение. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей во вновь полученном осадке резко снижается.

6.1.3. Основные операции гравиметрического анализа

Средняя проба. Во избежание разницы между составами образца, взятого для анализа, и всего анализируемого материала отбирают представительную или *среднюю пробу*.

Существуют разные способы ее отбора. При работе с твердыми веществами используют *способ квартования*; крупные куски анализируемого образца измельчают до величины грецкого ореха и рассыпают равномерным слоем толщиной 2—3 см на листе бумаги в виде квадрата. Квадрат делят диагоналями на четыре треугольника. Куски двух противоположных треугольников отбрасывают, а двух других соединяют, измельчают и вновь рассыпают в квадрат. Эту операцию повторяют несколько раз, усредняя и постоянно получая все меньшую пробу вещества, до 10—20 г. Последнюю еще раз хорошо измельчают. Ее называют лабораторной или паспортной. Из нее отбирают аналитическую пробу. Для анализа взвешивают обычно около 1 г аналитической пробы.

Взятие навески аналитической пробы. Это — первый этап гравиметрического анализа.

После расчета навески необходимо взвесить ее на техноаналитических, а затем на аналитических весах с точностью до четырех десятичных знаков.

Растворение навески. После взятия навески приступают к ее растворению (в воде или кислоте). Количество растворителя долж-

но соответствовать концентрации раствора определяемого компонента 0,5—1,0 %.

Навеску растворяют при слабом нагревании, не доводя до кипения во избежание разбрызгивания. Хорошо растворимое вещество растворяют без нагревания, на холоду.

Осаждение. Цель этого этапа гравиметрического анализа — количественный перевод определяемого компонента в определенное химическое соединение.

По массе осадка можно рассчитать содержание определяемого компонента. Чем полнее выполнено осаждение, тем точнее результат анализа.

Одна из причин, которые могут вызывать неполный переход в осадок определяемого компонента, связана с растворимостью осадка.

Абсолютной полноты осаждения достичь нельзя, но можно уменьшить потери до нескольких сотых долей процента. Следует выбирать осадитель, образующий наименее растворимый осадок. При осаждении берут избыток осадителя для уменьшения растворимости осадка в присутствии одноименного иона (см. подразд. 2.4.3) — обычно в 1,5—2,0 раза больше, чем необходимо.

Для осаждения кристаллических осадков необходимы следующие условия:

- из разбавленных растворов — разбавленными растворами осадителя;
- из подогретых растворов — горячими растворами осадителей;
- избыток раствора осадителя.

Осаждение считают законченным по достижении его полноты.

Созревание осадка. После осаждения осадку дают «созреть», выдерживая раствор с осадком при повышенной температуре. Осевший осадок состоит из крупных тяжелых кристаллов. Во взвешенном состоянии над осадком находятся мелкие кристаллы, и они полностью не оседают. В процессе созревания осадка мелкие кристаллы растворяются, а более крупные растут.

После того как раствор над осадком станет совершенно прозрачным, его проверяют на полноту осаждения: в раствор с отстоявшимся осадком осторожно, по стенке стакана приливают несколько капель осадителя. Если в месте попадания осадителя в раствор не образуется мути, значит достигнуто полное осаждение.

Фильтрование и промывание. После полного осаждения необходимо тщательно отделить осадок от сопутствующих веществ. Отделяют и промывают осадок от раствора в несколько *декантаций* (от франц. *decanter* — сцеживать, сливать), сливая раствор на при-

готовленный фильтр по стеклянной палочке. При выполнении этой операции, как и всех последующих, нужно обращать особое внимание на то, чтобы не потерять даже мельчайших частиц осадка.

Перевод осадка в гравиметрическую форму. После всех операций на фильтре находится практически чистый осадок.

Фильтр с осадком подсушивают. Для количественного снятия осадка с фильтра в большинстве случаев фильтр сжигают, а осадок прокаливают. При сгорании беззольных фильтров образуется очень мало золы, а осадок или остается неизменным, или количественно превращается в другое соединение. Существует несколько способов прокаливания, но во всех случаях его продолжают до тех пор, пока масса не станет отличаться от предыдущей не более чем на 0,2 мг. Тогда прокаливание считают законченным и приступают к расчетам.

6.1.4. Расчеты в гравиметрическом анализе

Обычно в гравиметрическом анализе требуется вычислить содержание определяемого компонента в процентах.

Пример 1. Процентное содержание оксида кальция и кальция в пробе известняка определяют гравиметрическим методом. Масса навески известняка равна 0,5051 г. Анализом установлено содержание оксида кальция 0,3248 г.

Решение.

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{m(\text{CaO})100\%}{m(\text{известняка})} = \frac{0,3248 \cdot 100}{0,5051} = 64,30\% \text{ CaO};$$

$$n(\text{Ca}) = n(\text{CaO}); \quad M(\text{CaO}) = 56,08; \quad M(\text{Ca}) = 40,08;$$

$$m(\text{Ca}) = \frac{m(\text{CaO})M(\text{Ca})}{M(\text{CaO})} = \frac{0,3248 \cdot 40,08}{56,08} = 0,2321 \text{ г};$$

$$\omega(\text{Ca}) = \frac{m(\text{Ca})100\%}{m(\text{известняка})} = \frac{0,2321 \cdot 100}{0,5051} = 45,95\%.$$

Отношение атомной или молекулярной массы определяемого вещества к молекулярной массе вещества, находящегося в осадке, называется *фактором пересчета*, а также *химическим или аналитическим множителем F*, показывающим, сколько граммов определяемого вещества содержится в 1 г осадка. В рассмотренном

примере фактор пересчета: $F_{Ca/CaO} = A(Ca)/M(CaO) = 40,08/56,08 = 0,7147$.

Пример 2. При анализе сплава получено 0,5008 г Al_2O_3 . Определить массу алюминия в Al_2O_3 .

Решение.

$$\begin{aligned} m(Al) &= F_{Al/Al_2O_3} m(Al_2O_3) = \frac{2A(Al)m(Al_2O_3)}{M(Al_2O_3)} = \\ &= \frac{2 \cdot 26,98 \cdot 0,5008}{101,96} = 0,2650 \text{ г.} \end{aligned}$$

При вычислении необходимо учитывать, что на одну молекулу Al_2O_3 приходится два атома Al.

6.2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ТИТРИМЕТРИЯ)

6.2.1. Общие понятия и положения

Титриметрия является одним из наиболее распространенных методов количественного анализа. Совершенствуется техника титрования, расширяется круг титрантов, разрабатываются новые и совершенствуются старые способы индикации конечной точки титрования, повышается чувствительность метода и т.д.

По совокупности положительных свойств (прежде всего, доступности и простоте применяемой аппаратуры и техники эксперимента, высокой точности, быстроте и альтернативности определений, сочетаемости с разными физико-химическими и физическими методами анализа) титриметрия прочно занимает одну из первых позиций среди методов количественного анализа.

Титрование — непрерывно контролируемый процесс постепенного, небольшими порциями добавления одного вещества к другому. Методы анализа, в основе которых лежит процесс титрования, называют титриметрическими. Обычно добавляют вещество, количество которого можно точно измерить, т.е. концентрация которого известна. В процессе титрования после добавления каждой порции титранта изменяются равновесные концентрации всех компонентов протекающей химической реакции. Концентрация определяемого вещества уменьшается, а концентрации продуктов реакции возрастают.

За этими изменениями наблюдают. В конце титрования при получении соответствующего сигнала о достижении титриметрической системой определенного состояния, например, определенной оттитрованности вещества (*степени оттитрованности*), в том числе соответствующей окончанию химической реакции, измеряют количество добавленного вещества. Обычно измеряют объем (массу) или какую-либо характеристику (электропроводность, потенциал, оптическую плотность), связанную с ним (ей) известной зависимостью. Зная количество добавленного вещества, рассчитывают количество определяемого вещества.

Если при титровании протекает химическая реакция, то расчеты проводят или по закону эквивалентов, или по стехиометрическому уравнению. Если же химического взаимодействия нет, а изменяются только физические свойства, то расчеты ведут по соответствующим зависимостям, иногда установленным эмпирически.

Таким образом, независимо от характера титрования знание точных объемов растворов двух веществ при известной концентрации одного из них — необходимое и достаточное условие успешного определения неизвестной концентрации другого. В дальнейшем, если особо не оговорено, рассматриваются основные закономерности титриметрии, в основе которой лежат химические реакции.

Момент, в который при титровании добавлено строго эквивалентное количество вещества, отвечающее стехиометрическому уравнению взаимодействия, называется *точкой эквивалентности (стехиометричности)*. В этой точке реакция взаимодействия определяемого вещества с титрантом заканчивается, если она необратима.

6.2.2. Реакции, используемые в титриметрии, требования к ним

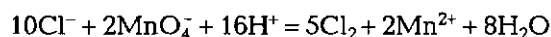
Реакции между добавляемым и анализируемым веществом в процессе титрования условно называют *титриметрическими* или *реакциями титрования*.

К ним относятся, прежде всего, *реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, комплексообразования и осаждения*. Эти реакции применяют в методах кислотно-основного (*протолитометрии*), окислительно-восстановительного (*редоксиметрии*), комплексообразовательного (*комплексометрии*) и осадительного (*седиметрии*) титрования.

Независимо от природы любая титриметрическая реакция должна удовлетворять ряду особых требований. Она должна быть: селективной, стехиометричной, практически необратимой, достаточно быстрой, обеспечивающей возможность быстрого и точного фиксирования точки эквивалентности.

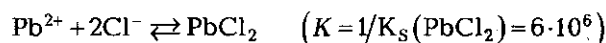
Кроме того, желательно, чтобы она протекала в обычных условиях, т.е. не требовала каких-либо трудноосуществимых специальных мер (например, создания инертной атмосферы, повышенного давления, определенной освещенности и т.д.).

Селективность и стехиометричность реакции означает, что химическое взаимодействие протекает только между добавляемым и определяемым веществами (селективность) и в соответствии только с одним определенным химическим уравнением (стехиометричность); какие-либо побочные химические взаимодействия, влияющие на результаты анализа, в растворе не происходят. В противном случае точное количественное определение становится невозможным. Именно по этой причине нельзя определить восстановители в солянокислых растворах титрованием растворами KMnO_4 , так как последний вступает в неконтролируемую побочную реакцию с хлорид-ионом, вследствие чего нельзя установить количество KMnO_4 , затраченного на реакцию с определяемым восстановителем:

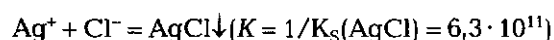


Практически необратимыми (для условий количественного химического анализа) считаются реакции, которые протекают в сторону образования продуктов (на $\geq 99,99\%$), если константа равновесия реакции $K \geq 10^8$. Заметная обратимость реакции приводит к тому, что равновесие устанавливается до достижения точки эквивалентности, и точно определить количество вещества титранта, соответствующее этой точке, становится невозможным.

Заметная обратимость реакции:



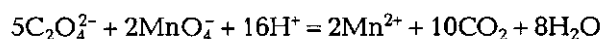
является причиной того, что она неприменима для количественного определения ионов как свинца, так и хлора. Практически же необратимую реакцию:



широко используют для титриметрического определения ионов серебра и хлора.

Титриметрическое определение возможно лишь в том случае, если удастся достаточно точно установить точку эквивалентности. Невозможность точного и быстрого ее фиксирования приводит к тому, что титрант добавляют в неэквивалентном количестве, а также к плохой воспроизводимости результатов титрования.

Скорость протекания реакции в значительной мере определяет длительность и погрешность титрования. Медленно протекающие реакции заметно увеличивают время, необходимое для титрования, а также крайне затрудняют или даже делают невозможным фиксирование точки эквивалентности. Раствор, как правило, бывает перетитрован, т. е. добавлен избыток титранта. Для увеличения скорости титриметрической реакции титрование проводят при нагревании или в присутствии катализатора. Этот прием используется, например, при титровании оксалат-иона $C_2O_4^{2-}$ перманганатом калия в кислой среде ($t = 80—85\text{ }^\circ\text{C}$, катализатор — Mn^{2+}):



Обычно нагревание ускоряет реакцию. Однако при анализе органических соединений титрование при повышенных температурах следует использовать с осторожностью. Нагревание целесообразно проводить не более чем до $50—60\text{ }^\circ\text{C}$, так как возможны термическое разложение вещества, значительное ускорение побочных реакций.

Скорость титриметрической реакции зависит также от природы растворителя. Например, скорость реакции присоединения брома к ненасыщенным соединениям значительно увеличивается в полярных растворителях ($CHCl_3$, CH_3OH , CH_3COOH) по сравнению с неполярными (CCl_4). Гомогенизация реакционной среды также увеличивает скорость титриметрической реакции.

6.2.3. Методы титрования

Титриметрические методы дифференцируют по типу титриметрической реакции, способу фиксирования конечной точки титрования (к. т. т.), способу титрования, природе растворителя.

В соответствии с типом титриметрической реакции различают методы кислотно-основного, окислительно-восстановительного, комплексообразовательного и осадительного титрования. Основные положения каждого из них рассмотрены в пп. 6.3—6.5.

По способу определения (индикации) конца титрования выделяют:

а) *индикаторное титрование*: конечную точку титрования устанавливают по изменению какого-либо визуально наблюдаемого свойства раствора, например, окраски индикатора, появлению или исчезновению мути, свечения и т.п. Этот способ обычно используют в классическом титриметрическом анализе;

б) *безындикаторное титрование*: конечную точку титрования устанавливают по изменению какого-либо измеряемого физико-химического свойства раствора, например, электродного потенциала, силы протекающего тока, электропроводности, светопоглощения и т.п.

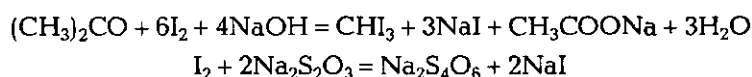
Как индикаторное, так и безындикаторное титрование осуществимо для любого из ранее указанных типов титриметрических реакций.

По способу выполнения различают *прямое* и *косвенное* титрование (табл. 6.1): *при прямом* определяемый компонент непосредственно титруют подходящим рабочим раствором, *при косвенном* титруют не сам определяемый компонент, а продукт его взаимодействия со специально добавленным веществом (*метод замещения*) или избыток такого специально добавленного вещества, который остается по завершении его взаимодействия с определяемым компонентом (*метод обратного титрования*). Таким образом, в методах косвенного титрования непосредственно титруют не определяемое вещество, а специально добавленное.

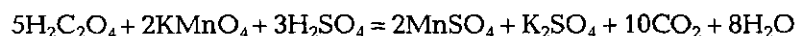
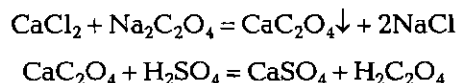
Обратным титрованием определяют содержание карбоната кальция в известняке. Для этого к навеске минерала добавляют

Таблица 6.1. Способы титрования		
Способ титрования	Титриметрическая реакция	Требуется знание объемов, концентраций
Прямое	$X + T = P + Q$ $X + T = P + S$ $X + T = S$	V_X и V_T ; $C(T)$
Обратное (по остатку)	$X + Y = A + B$ избыток $Y + T = P + Q$ остаток	V_X , V_Y и V_T ; $C(Y)$ и $C(T)$
По замещению (заместительное)	$X + Z = C + D$ $C + T = P + Q$	V_X и V_T ; $C(T)$

точно известный объем стандартного раствора соляной кислоты. По окончании реакции остаток непрореагировавшей кислоты оттитровывают раствором щелочи известной концентрации. Используя указанный способ, можно иодометрически определить ацетон. Для этого к раствору, содержащему ацетон, добавляют щелочь и иод, в количестве большем, чем требуется для полного протекания реакции. Избыток оставшегося после реакции иода титруют стандартным раствором тиосульфата натрия:



Примером титрования по замещению может служить перманганометрическое определение вещества, не обладающего восстановительными свойствами. Так, при определении кальция в раствор его соли вводят оксалат-ион. Образовавшийся осадок оксалата кальция растворяют в растворе соответствующей кислоты. Образовавшуюся в результате обменной реакции щавелевую кислоту оттитровывают стандартным раствором перманганата калия:



При анализе смесей веществ возможно комбинирование указанных способов титрования.

6.2.4. Основные составляющие титриметрической системы

Каждая титриметрическая система включает три обязательные составляющие: анализируемый объект, титрант и индикатор.

Анализируемый объект и его подготовка. Непосредственное титрование определяемого компонента (иона, молекулы) возможно не всегда. Как правило, титрованию предшествует подготовка анализируемой пробы. Заключительная стадия подготовки раствора для титрования — создание в нем определенной концентрации определяемого компонента. Это достигается растворением анализируемой навески или ранее подготовленного раствора в определенном, точно известном объеме — мерной колбе. Ее выбирают таким образом, чтобы молярная концентрация эквивалента вещества в приготовленном растворе была близка к концентрации рас-

твора титранта и обеспечивала возможность повторения титрования необходимое число раз. Допускается отклонение концентрации приготовленного раствора от концентрации титранта на 20—30 %. Придерживаясь указанного положения, рассчитывают необходимую величину навески анализируемого вещества или объема, имеющегося его раствора при известном объеме мерной колбы, и наоборот, объем необходимой мерной колбы при известной величине навески или приблизительно известной концентрации исходного анализируемого раствора.

Количества эквивалентов определяемого вещества в навеске (объеме исходного раствора) и приготовленном по ней растворе в объеме мерной колбы одинаковы:

$$n(f_{\text{экв}}(X)X)_{\text{тв.}} = n(f_{\text{экв}}(X)X)_{\text{раст.}},$$

$$\frac{m(X)}{M(f_{\text{экв}}(X)X)} = \frac{C(f_{\text{экв}}(X)X)V_{\text{МК}}}{1000} = \frac{C(f_{\text{экв}}(T)T)V_{\text{МК}}}{1000}.$$

Откуда навеска, г, для приготовления $V_{\text{МК}}$, мл, анализируемого раствора:

$$m(X) = C(f_{\text{экв}}(T)T)V_{\text{МК}}M(f_{\text{экв}}(X)X)/1000.$$

Пример. Рассчитать массу навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимой для приготовления раствора в мерной колбе емкостью 200 мл, который будет использован для стандартизации ранее приготовленного ~0,1М раствора HCl .

Решение.

$$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 200,0 \cdot 190,67 : 1000 = 3,81 \text{ г.}$$

В случае приготовления раствора разбавлением исходного

$$n(f_{\text{экв}}(X)X)_{\text{исх}} = n(f_{\text{экв}}(X)X)_{\text{приг}}$$

$$C(f_{\text{экв}}(X)X)_{\text{исх}}V_{\text{исх}} = C(f_{\text{экв}}(X)X)_{\text{приг}}V_{\text{МК}} = C(f_{\text{экв}}(T)T)V_{\text{МК}}.$$

Таким образом, для приготовления раствора в объеме $V_{\text{МК}}$ мерной колбы необходимо взять следующий объем, мл, исходного раствора, концентрацию которого хотят определить:

$$V_{\text{исх}} = \frac{C(f_{\text{экв}}(T)T)V_{\text{МК}}}{C(f_{\text{экв}}(X)X)_{\text{исх}}}.$$

Пример. Рассчитать объем раствора трилона Б с концентрацией ~0,1М, необходимый для приготовления раствора в мерной колбе емко-

стью 250,0 мл, если его стандартизация будет проводиться по 0,02516М раствору сульфата магния.

Решение.

$$V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} = \frac{0,02516 \cdot 250,0}{0,1} = 62,9 \approx 63 \text{ мл.}$$

Титранты, их приготовление и стандартизация

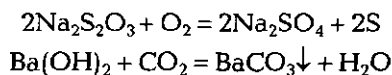
Реагент, добавляемый к анализируемому веществу (раствору), называют титрантом. Он может быть газообразным, твердым или жидким. Во всех случаях он содержит активное вещество Т в точно известной концентрации, которое принимает участие в реакции титрования.

Наиболее часто в титриметрическом анализе в качестве титрантов используют *растворы точно известной концентрации, называемые стандартными или рабочими. Чтобы подчеркнуть факт и метод установления концентрации, их называют стандартизованными, титрованными, а сам процесс установления (нахождения) концентрации активного агента в растворе — стандартизацией.*

Титранты независимо от их агрегатного состояния должны удовлетворять ряду требований. Они должны: а) легко и быстро приготавливаться; б) анализироваться простыми и общедоступными методами; в) растворяться (смешиваться) в необходимых соотношениях с титруемым раствором; г) быть устойчивыми в течение достаточно длительного времени; д) обеспечивать возможность необходимого количественного взаимодействия с определяемым компонентом; е) быть окрашенными.

Состав и природа титрантов не должна изменяться вследствие улетучивания, поглощения или участия в побочной реакции с каким-либо компонентом. Возможность протекания любого из указанных процессов следует принимать во внимание на практике. Так, растворы сильных оснований склонны к поглощению летучих кислотных составляющих (например, CO_2 , SO_2 , HCl) окружающей среды. При этом изменяются концентрации и составы растворов, так как в них наряду с основаниями уже присутствуют образовавшиеся соли (карбонаты, сульфиты, хлориды). В некоторых случаях в результате поглощения вредных составляющих атмосферы может происходить полное исчезновение исходных свойств титрантов. Например, это происходит при поглощении кислорода воздуха стандартными растворами сильных восстано-

вителей (например, Ti^{3+} , V^{2+} , $S_2O_3^{2-}$), а также при поглощении CO_2 из воздуха растворами гидроксидов Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} :



Устойчивость титрантов можно повысить:

а) используя поглотители мешающих веществ. Безводные твердые KOH, BaO, натронная известь (смесь $Ca(OH)_2$ и NaOH) эффективно поглощают CO_2 и H_2O . Такие соединения как, P_2O_5 , Al_2O_3 , $Mg(ClO_4)_2$, $CaCl_2$ поглощают только воду;

б) создавая защитный слой на поверхности титранта с помощью инертных газов, жидкостей (гексана, октана, толуола, ксилола, тетрахлорида углерода и т.д.), пленок. Так, влияние кислорода воздуха устраняют, храня растворы в атмосфере аргона, азота, углекислого газа и, реже, водорода; а также под тонкой пленкой жидкости, не смешивающейся с водой;

в) удаляя растворенные газы из растворов титрантов их кипячением, продувкой инертными газами, добавкой дезактивирующих веществ. Эту меру предосторожности обычно применяют в методе *редуциметрии*, при приготовлении и хранении растворов сильных восстановителей, например, раствора тиосульфата натрия;

г) добавляя консерванты и ингибиторы;

д) приготавливая раствор титранта непосредственно перед использованием из веществ или растворов отдельных составляющих в определенных (оптимальных) соотношениях.

Титрантами в методе протолитометрии служат растворы устойчивых сильных кислот и оснований; в комплексонометрии — растворы некоторых полидентатных лигандов. Желательно, чтобы стандартный раствор имел собственную окраску, которая бы исчезала или изменялась в ходе титрования. Выполнение этого требования значительно облегчает и делает более правильным титриметрическое определение, особенно органических веществ. Именно это является одной из причин широкого использования растворов иода, перманганата калия, красителей в качестве титрантов. Наиболее значительна роль окрашенных реагентов в редоксиметрии и реакциях титрования, связанных с образованием ионных ассоциатов. Применение окрашенных титрантов делает нецелесообразным использование специальных цветных индикаторов и тем самым исключает погрешность, связанную с их применением.

Концентрация титрантов, используемых обычно в титриметрическом анализе, составляет от $n \cdot 10^{-2}$ до 1 моль/л. Возможность и

целесообразность использования той или иной концентрации титранта определяет тип химической реакции и скорость реакции титрования, особенно вблизи точки эквивалентности (т.э.), а также растворимость активного агента и продуктов его взаимодействия с определяемым веществом. В неводных средах константа и скорость реакции титрования, как правило, ниже, чем в воде. Для устранения этого недостатка при титровании используют стандартные растворы с более высокой концентрацией (0,2—1,0 моль/л). Обычно титрование в водных средах проводят растворами с концентрацией 0,01—0,2М.

С возрастанием концентрации титранта возрастает вклад в общую погрешность определения «капельной» погрешности, обусловленной добавлением лишней части капли титранта в конечной точке титрования (к. т. т.).

Приготовление стандартных растворов осуществляют одним из двух следующих способов.

1. Растворяют точно известное количество стандартного вещества в точно известном объеме соответствующего растворителя (мерной колбе). Необходимое количество вещества берется либо взятием точной навески самого вещества $m(T)$, либо отмериванием (пипеткой, бюреткой) точного объема V' раствора известной концентрации $C'(f_{\text{экр}}(T)T)$. Частным случаем способа является приготовление *стандарт-титра (фиксанала или, как иногда говорят, титризола)*, представляющего запаянную ампулу, со строго определенным количеством вещества $n(T)$. Как правило, в ампуле содержится от 0,01 до 1 моль-эквивалента вещества. В нашей стране промышленность выпускает стандарт-титры, содержащие 0,1 моль-эквивалента вещества. Ампулу стандарт-титра разбивают над специальной воронкой с пробивным устройством, содержимое ее количественно переносят в мерную колбу $V_{\text{МК}}$. Добавляют около $2/3$ объема колбы растворителя и добиваются полноты растворения. Затем доводят объем раствора до метки. Таким образом, сразу получают стандартный раствор.

Концентрацию стандартного раствора рассчитывают следующим образом:

$$C(f_{\text{экр}}(T)T) = \frac{1000m(T)}{V_{\text{МК}}M(f_{\text{экр}}(T)T)} = \frac{C'(f_{\text{экр}}(T)T)V'}{V_{\text{МК}}};$$

$$C(T) = \frac{n(f_{\text{экр}}(T)T)1000}{V_{\text{МК}}M(f_{\text{экр}}(T)T)} = \frac{m(T)1000}{V_{\text{МК}}M(T)} =$$

$$= \frac{C'(f_{\text{ЭКВ}}(T)T)V'}{V_{\text{МК}}f_{\text{ЭКВ}}(T)} = \frac{C'(T)V'}{V_{\text{МК}}};$$

$$T(T) = \frac{n(f_{\text{ЭКВ}}(T)T)M(f_{\text{ЭКВ}}(T)T)}{V_{\text{МК}}} = \frac{m(T)}{V_{\text{МК}}} =$$

$$= \frac{C'(f_{\text{ЭКВ}}(T)T)V'M(f_{\text{ЭКВ}}(T)T)}{V_{\text{МК}} \cdot 1000} = \frac{C'(T)V'M(T)}{V_{\text{МК}} \cdot 1000}.$$

Пр и м е р. Рассчитать молярную и нормальную концентрации, а также титр, титр по соляной кислоте и поправочный коэффициент раствора буры, приготовленного:

а) растворением навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 4,8950 г в мерной колбе емкостью 250,0 мл:

$$C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})1000}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_{\text{МК}}} =$$

$$= \frac{4,8950 \cdot 1000}{381,37 \cdot 250,0} = 0,05134\text{M};$$

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})1000}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_{\text{МК}}} =$$

$$= \frac{4,8950 \cdot 1000}{190,69 \cdot 250,0} = 0,1027\text{M};$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{МК}}} = \frac{4,8950}{250,0} = 0,01958 \text{ г/мл};$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})2M(\text{HCl})}{V_{\text{МК}}M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{4,8950 \cdot 2 \cdot 36,46}{250,0 \cdot 381,37} = 0,003744 \text{ г/мл};$$

б) разбавлением 50 мл 0,55M раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в мерной колбе емкостью 250,0 мл:

$$C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{C'(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V'}{V_{\text{МК}}} =$$

$$= \frac{0,5500 \cdot 50,00}{250,0} = 0,1100\text{M};$$

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V'}{V_{\text{МК}} f_{\text{зкв}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{0,5500 \cdot 50,00 \cdot 2}{250,0} = 0,2200\text{M};$$

в) растворением стандарт-титра (фиксанала), содержащего 0,1 моль-эквивалента в мерной колбе емкостью 500,0 мл:

$$C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})1000}{Z(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} =$$

$$= \frac{0,1000 \cdot 1000}{2 \cdot 500,0} = 0,1000\text{M};$$

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})1000}{V_{\text{МК}}} =$$

$$= \frac{0,1000 \cdot 1000}{500,0} = 0,2000\text{M};$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= \frac{n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{МК}}} =$$

$$= \frac{0,1000 \cdot 190,69}{500,0} = 0,03814 \text{ г};$$

$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}) = \frac{n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})M(\text{HCl})}{V_{\text{МК}}} =$$

$$= \frac{0,1000 \cdot 36,46}{500,0} = 0,007292 \text{ г/мл.}$$

Приготовление стандартного раствора по навеске условно можно разбить на пять этапов: 1) расчет навески, 2) взятие ее на аналитических весах, 3) перенос и растворение ее, 4) добавление растворителя до получения необходимого точного значения объема (доведение до метки мерной колбы) и гомогенизация (перемешивание) полученного раствора, 5) расчет точной концентрации приготовленного раствора.

При взятии навески ее вначале отбирают в бюкс на технохимических весах. После этого ее взвешивают вместе с бюксом на аналитических весах и затем переносят. Перенос взятой навески является операцией, во многом определяющей точность пригото-

ния стандартного раствора. Его осуществляют осторожным постепенным пересыпанием навески через сухую коническую воронку с коротким широким горлышком в мерную колбу. Затем воронку по всему периметру обмывают струей растворителя из промывной колбы. В конце пересыпания можно не добиваться абсолютного высыпания вещества: отдельные его крупинки оставляют в бюксе. В этом случае величину навески находят по разности между первоначальной массой бюкса со всей навеской и массой бюкса с остатками вещества. Можно в конце пересыпания остатки вещества из бюкса осторожно смыть струей воды из промывной колбы в воронку. При таком способе переноса массу навески находят по разности между массой бюкса со всей навеской и массой сухого пустого бюкса.

2. Вначале готовят раствор приблизительной концентрации, а затем проводят его стандартизацию либо по соответствующему стандартному веществу (*способ отдельных навесок*), либо по другому раствору с точно известной концентрацией (*способ пипетирования*). Приготавливая раствор приблизительной концентрации навеску вещества берут на теххимических весах, объемы растворов отмеривают цилиндром, растворение проводят в емкости для хранения раствора.

Стандартизация приготовленных растворов по способу отдельных навесок. Берут несколько навесок стандартного вещества, растворяют каждую из них в небольшом объеме растворителя, полученные растворы титруют приготовленным раствором приблизительной концентрации, т. е. стандартизуемым. По массам навесок и затраченным объемам стандартизуемого раствора рассчитывают соответствующие концентрации. По найденным их значениям находят среднюю величину концентрации. Число навесок и титрований определяется сходимостью результатов. Обычно берут не менее трех навесок.

$$m_1 \rightarrow V_1 \rightarrow C_1,$$

$$m_2 \rightarrow V_2 \rightarrow C_2,$$

.....

$$m_n \rightarrow V_n \rightarrow C_n$$

$$C_i = C(f_{\text{экв}}(T)T)_i = \frac{m(A_{\text{ст}})1000}{M(f_{\text{экв}}(A_{\text{ст}})A_{\text{ст}})V(T)},$$

$$C(f_{\text{экв}}(T)T)_{\text{ср}} = \frac{C_1 + C_2 + \dots + C_n}{n} = \frac{\sum C_i}{n}.$$

Пример. На титрование навесок декагидрата тетрабората натрия массой 0,2106; 0,3313 и 0,1863 г было затрачено соответственно 10,55; 16,58 и 9,36 мл приготовленного раствора хлороводородной кислоты. Чему равна молярная концентрация раствора кислоты?

$$n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{HCl});$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{C(\text{HCl})V(\text{HCl})}{1000};$$

$$C(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})1000}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V(\text{HCl})}.$$

Подставляя значение масс и объемов, получаем значения концентраций, по которым вычисляем молярную концентрацию раствора кислоты:

$$C_1 = \frac{0,2106 \cdot 1000}{190,69 \cdot 10,55} = 0,1047; \quad C_2 = \frac{0,3313 \cdot 1000}{190,69 \cdot 16,58} = 0,1048;$$

$$C_3 = \frac{0,1863 \cdot 1000}{190,69 \cdot 9,36} = 0,1044;$$

$$C(\text{HCl})_{\text{cp}} = (0,1047 + 0,1048 + 0,1044) / 3 = 0,1046\text{M}.$$

Стандартизация приготовленных растворов по способу пипетирования. Пипеткой отбирают $V_{\text{п}}$ мл стандартного раствора с концентрацией $C(\text{T})$ в несколько колб для титрования и затем проводят титрование стандартизируемым раствором. Находят среднее значение затраченного объема и по нему вычисляют концентрацию этого раствора $C(\text{T})$:

$$\begin{array}{l} V_{\text{п}} \rightarrow V_1 \\ V_{\text{п}} \rightarrow V_2 \\ \dots\dots\dots \\ V_{\text{п}} \rightarrow V_n \end{array} \quad \begin{array}{l} V(\text{X})_{\text{cp}} = \frac{\sum V_i}{n} \\ \downarrow \\ C(\text{T}) = \frac{V_{\text{п}}C(\text{T})}{V(\text{X})_{\text{cp}}} \end{array}$$

Пример. На титрование трех объемов раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1053M, отобранных пипеткой емкостью 10,01 мл, затрачено соответственно 12,58; 12,52 и 12,63 мл стандартизируемого раствора хлорной кислоты. Чему равны молярная концентрация и титр раствора кислоты?

Находим среднее значение объема затраченного раствора кислоты и рассчитываем по нему ее молярную концентрацию:

$$V(\text{HClO}_4) = (12,58 + 12,52 + 12,63) / 3 = 12,55 \text{ мл};$$

$$C(\text{HClO}_4) = (12,55 \cdot 0,1053) / 10,01 = 0,1323 \text{ М};$$

$$T(\text{HClO}_4) = \frac{C(\text{HClO}_4) M(\text{HClO}_4)}{1000} = \frac{0,1323 \cdot 100,46}{1000} = 0,01329 \text{ г/мл}.$$

Способ пипетирования по сравнению со способом отдельных навесок отличаются простотой, меньшей длительностью и трудоемкостью. Однако он характеризуется большей погрешностью и расходом стандартного вещества (раствора). Источником дополнительных погрешностей в способе пипетирования является измерение объемов применяемой пипеткой и мерной колбой, в которой готовят стандартный раствор. Обычно часть приготовленного раствора остается неизрасходованной.

Стандартные вещества — это вещества, применяемые для приготовления и установления точной концентрации растворов — иногда называют *установочными*. Любой из ранее указанных способов приготовления стандартных растворов требует применения стандартного вещества. Не каждое вещество может служить таковым. *Стандартное вещество должно удовлетворять ряду довольно жестких требований:*

1) легко синтезироваться и очищаться общедоступными методами;

2) иметь высокую степень чистоты ($\geq 99,5\%$), которая легко проверяется доступными и надежными методами анализа. Понижение степени чистоты приводит к увеличению массы навески вещества, возрастанию времени при ее растворении, а также частому появлению трудно предсказуемых осложнений (например, образованию золей, протеканию побочных реакций с участием продуктов реакции титрования или используемых индикаторов). Вещества с низкой степенью чистоты не рекомендуются использовать в качестве стандартных;

3) иметь состав, строго соответствующий химической формуле. В противном случае становится невозможным установить точную концентрацию раствора, провести все необходимые расчеты с необходимой точностью;

4) быть устойчивым, сохраняться без изменения как на воздухе, так и в растворах, т. е. не взаимодействовать с компонентами окружающей среды, не терять кристаллизационную воду и т.д. Это свойство позволяет проводить все необходимые операции (отбор,

взвешивание, перенос, растворение и др.) в обычных условиях, без особых предосторожностей;

5) иметь достаточно большую молярную массу эквивалентной частицы. С возрастанием молярной массы относительная погрешность взвешивания уменьшается, так как увеличивается масса навески.

Вещества, удовлетворяющие указанным требованиям, называют *первичными стандартными веществами*, а растворы, приготовленные с их использованием, — *первичными стандартными растворами*. Вещества, которые ограничено удовлетворяют требованиям, но тем не менее находят практическое применение, принято называть *вторичными стандартными веществами*. Как правило, они недостаточно чисты (массовая доля основного вещества ~99,5%), недостаточно устойчивы ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), имеют малую молярную массу эквивалентной частицы (Na_2CO_3), требуют некоторых дополнительных операций перед использованием ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и т. п.

Довольно часто концентрацию активного агента в них находят анализом, сравнением с использованием первичного стандартного вещества. Фиксаны веществ принято относить ко вторичным стандартным веществам. Растворы, приготовленные с использованием этих стандартных веществ или концентрацию которых находят путем стандартизации, принято считать *вторичными стандартными растворами*. Стандартные вещества являются частным случаем стандартных образцов, т. е. специальных материалов известного состава и свойств, подтвержденных регламентирующими документами.

Индикаторы

При титровании всегда необходимо иметь средство, которое указывало бы на достижение системой определенного состояния относительно избранного компонента (степени оттитрованности, уровня концентрации). Этот сигнал можно получить при визуальном или инструментальном наблюдении за изменениями, происходящими с участниками реакции титрования или специально введенными посторонними веществами.

Обычно визуально наблюдаются появление, изменение или исчезновение окраски, свечения, или, например, помутнение раствора. Данные эффекты соответствуют определенному состоянию, если индикатор избирательно, с определенной чувствительностью

реагирует на изменение концентрации анализируемого вещества или титранта.

Таким образом, *индикатор* — средство, позволяющее путем визуального наблюдения установить достижение системой определенного состояния (определенной концентрации анализируемого вещества).

Основные типы индикаторов

Известные в настоящее время визуальные индикаторы делят на несколько типов по очень важным в практическом отношении признакам:

- 1) химической природе, типу реакции взаимодействия индикатора с соответствующим веществом титриметрической системы;
- 2) характеру обратимости взаимодействия;
- 3) характеру окраски разных форм индикатора;
- 4) наблюдаемому эффекту;
- 5) способу применения.

В соответствии с типом реакции взаимодействия выделяют индикаторы присоединения или отдачи ионов и электронов.

Все индикаторы присоединения ионов имеют сходные признаки. Они отдают или присоединяют какую-либо частицу. Например, H_3O^+ или OH^- , если это кислотно-основные (рН-индикаторы); Me^{n+} — металлохромные (Me — металл; металло-индикаторы); Me^{n+} или An^{m-} — осадкообразующие, адсорбционные индикаторы (An — анион). Индикаторы этой группы в разной мере, но обязательно взаимодействуют с ионом гидроксония, даже если не предназначены для его определения. По этой причине при определении ионов металлов необходимо поддерживать почти постоянной концентрацию ионов H_3O^+ , используя избыток сильной кислоты, основания или добавляя буферные смеси.

Индикаторы присоединения электронов принимают участие в реакциях окисления-восстановления и поэтому их называют окислительно-восстановительными или редоксиндикаторами. Их показания часто зависят как от концентрации фиксируемых частиц, так и от кислотности титруемого раствора. Их окраска изменяется замедленно, а химические реакции с их участием протекают с образованием промежуточных соединений.

По характеру обратимости индикаторной реакции индикаторы делят на обратимые и необратимые.

Обратимыми являются те индикаторы, для которых наблюдаемые изменения около точки перехода окраски происходят любое

число раз в одну или другую сторону при изменении концентрации соответствующего компонента титриметрической системы. Так, фенолфталеин окрашивает раствор в розовый цвет при добавлении щелочи и обесцвечивается при добавлении избытка кислоты. Этот процесс может быть повторен практически неограниченно.

Большинство кислотно-основных и металлохромных индикаторов относится к обратимым. Эти индикаторы удобны, потому что при случайном введении избытка титранта в локальную область титруемого вещества определение все же будет правильным; перемешивание приводит к выравниванию средней концентрации раствора, исчезновению местного оттитровывания и восстановлению окраски индикатора до первоначальной.

Необратимыми являются индикаторы, для которых изменения вблизи точки перехода можно наблюдать только в одном направлении вследствие необратимых химических превращений, коренным образом изменяющих их структуру и реакционную способность.

Индикаторами указанного типа являются многие типичные кислотно-основные индикаторы, относящиеся к азосоединениям и сульфогталеинам, если их использовать при редоксиметрических титрованиях. Свойство индикаторов этого типа необратимо изменять свою окраску при локальном возрастании концентрации титранта, особенно при плохом перемешивании раствора, может быть причиной ошибочного фиксирования степени оттитрованности раствора.

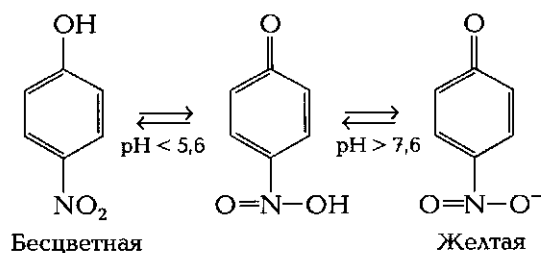
По способу применения индикаторы делятся на внутренние и внешние. Индикатор, который вводят непосредственно в анализируемый раствор, называют *внутренним*. В некоторых случаях индикатор нельзя ввести в анализируемый раствор. Тогда отбирают одну-две капли этого раствора и помещают на специальную бумагу, пропитанную индикатором, или смешивают с раствором индикатора на белой фарфоровой пластинке или на обычной фильтровальной бумаге. Использованный индикатор является внешним по отношению к анализируемому раствору.

В соответствии с природой наблюдаемого эффекта различают индикаторы цвета — цветные; свечения — хемилюминесцентные и флуоресцентные; индикаторы образования гетерофазы (в частном случае — осадка) и изменения ее свойств — осадкообразующие, помутнения и адсорбционные.

Из указанных индикаторов наиболее часто используют цветные индикаторы.

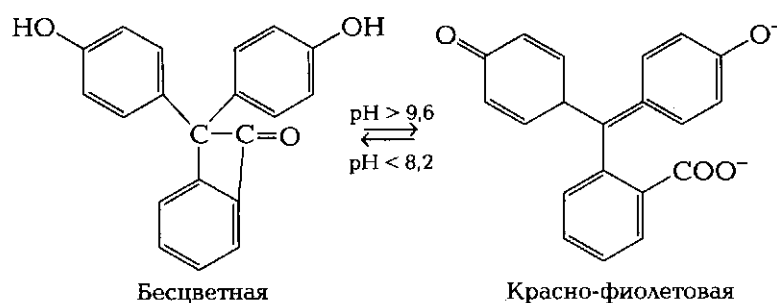
Цветные индикаторы бывают одно- и двухцветные. У одноцветных индикаторов окрашена только одна форма (вторая — бесцветна). Типичными представителями одноцветных индикаторов являются кислотно-основные индикаторы типа нитрофенолов разных степеней замещенности, а также фталеины (например, нафтолфталеин, фенолфталеин, тимолфталеин).

Нитрофенол и его таутомерно-ионные формы:



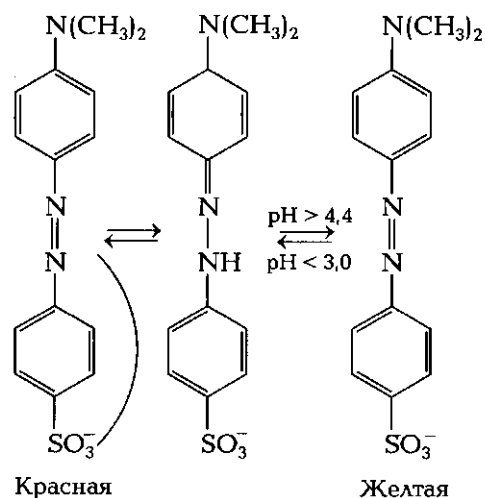
В щелочной среде отщепление протона от группы —ОН бесцветной формы приводит к появлению хиноидной группировки в одном из бензольных колец и появлению окраски.

Фенолфталеин:



У двухцветных индикаторов окрашены обе равновесные формы. Большинство цветных индикаторов принадлежит именно к этому типу, независимо от вещества, на изменение концентрации которого индикатор реагирует. Как видно из приведенных примеров, причиной изменения окраски индикаторов является исчезновение одних и появление других функциональных группировок при переходе от одной формы к другой. Например, для метилового оранжевого наблюдается переход бензоидной группировки в хиноидную, а при увеличении кислотности раствора — азогруппы —N=N— в группу =N—NH—.

Метилоранжевый и его таутомерно-ионные формы:



Двухцветные индикаторы отличаются от одноцветных тем, что их основные характеристики (интервал перехода окраски и показатель титрования) в достаточно широких пределах не зависят от концентрации в растворе. В случае одноцветных кислотно-основных индикаторов десятикратное изменение их концентрации приводит к смещению интервала изменения окраски примерно на единицу pH.

Особое место среди цветных индикаторов занимают *смешанные* индикаторы, представляющие смесь индивидуальных индикаторов или какого-либо индикатора с инертным красителем. Формы компонентов смешанных индикаторов имеют взаимодополняющие цвета, при наложении которых раствор приобретает нейтральный серо-белый цвет, существующий в очень узком интервале концентраций определяемого компонента. Некоторые характеристики индивидуальных красителей и их смесей приведены в табл. 6.2. Смешанные индикаторы отличает четкое изменение окраски, т.е. контрастный переход. Это изменение происходит в узком интервале концентраций определяемого вещества. С этими индикаторами удобно работать в условиях искусственного освещения, в слабоокрашенных и мутных растворах. Смешанные индикаторы значительно расширяют круг веществ, которые можно определять титрованием. К таким относятся, прежде всего, вещества, для которых характерна малая величина константы равновесия реакции титрования, что определяет малую величину скачка титрования (например, 0,2—0,6 ед. pH или pMe).

Таблица 6.2. Смешанные индикаторы		
Состав индикатора	$\Delta pH_{\text{инд}}$ или $pT_{\text{смеш. инд}}$	Окраска форм индикатора (кислотная — щелочная)
I. Метиловый красный	4,2—6,2	Красная — желтая
II. Метиленовый голубой	Инертный краситель	Синяя — синяя
III. Смесь I и II (1 : 1)	5,4 (серая)	Красно-фиолетовая — зеленая
IV. Бромкрезоловый зеленый	3,8—5,4	Желтая — синяя
V. Смесь I и IV (1 : 3)	5,1 (серая)	Винно-красная — зеленая

В некоторых случаях целесообразно использовать *специфические* индикаторы. Они реагируют только со строго определенным веществом с четко выраженным аналитическим эффектом. Например, в иодометрии роль специфического индикатора выполняет крахмал. Он образует с иодом аддукт, имеющий синюю окраску. Специфический индикатор на Fe^{3+} — роданид-ион, NCS^- . При их взаимодействии образуется комплексный ион $FeNCS^{2+}$, имеющий карминово-красный цвет. Индикаторов этого типа известно немного, но их поиск проводится постоянно.

Достижения системой определенного состояния при титровании можно зафиксировать, используя самоиндикацию, т.е. появление или исчезновение окраски раствора вследствие появления или исчезновения какого-либо компонента титриметрической системы — титранта или титруемого вещества. Так, при титровании перманганатом калия появление его в растворе окрашивает последний в розовый цвет. Наоборот, если $KMnO_4$ титруется соответствующим восстановителем, то при оттитровывании его первоначальная розовая окраска раствора исчезает. Аналогичная картина наблюдается при использовании в качестве титранта растворов солей $Ce(IV)$. Указанный принцип фиксирования конца титрования широко используют при титриметрических определениях органических веществ.

Основные характеристики индикаторов. Индикаторы принято характеризовать такими параметрами, как интервал (область) перехода эффекта (окраски, свечения, помутнения раствора) и показатель титрования.

Под *интервалом перехода* (окраски, свечения, помутнения раствора) понимают интервал концентраций (или pX) фиксируемого вещества, в пределах которого происходит заметное для глаза изменение аналитического эффекта. Этот интервал обычно обозначают как ΔpX_{Ind} . Значение pX , при котором наиболее резко заметно изменение аналитического эффекта, называют *показателем титрования (точкой перехода)* индикатора и обозначают как pT_{Ind} .

Взаимосвязь величины интервала перехода и показателя титрования можно установить, используя уравнение константы равновесия индикаторной реакции $X\text{Ind} \rightleftharpoons X^+ + \text{Ind}^-$. Найдя p -функцию равновесной концентрации фиксируемой частицы, получают:

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[X^+][\text{Ind}^-]}{[X\text{Ind}]}; \quad pX = -\lg[X] = pK_{\text{Ind}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[X\text{Ind}]}$$

За начало и конец интервала перехода принимают значения концентрации X , при которых наблюдается эффект, характерный только для какой-то одной формы индикатора, т.е. вначале свободной — Ind^- , а затем связанной — $X\text{Ind}$. В случае цветных индикаторов условно считают, что окраска раствора определяется формой « Ind^- », если соотношение $[\text{Ind}^-]:[X\text{Ind}] = (6 \dots 10):1$ и, наоборот, формой « $X\text{Ind}$ », если это соотношение равно $1:(6 \dots 10)$. Поэтому интервал перехода имеет величину ΔpX_{Ind} .

$$\text{Окраска «Ind}^- \text{»}: pX_1 = pK_{\text{Ind}} + \lg \frac{6 \dots 10}{1} = pK_{\text{Ind}} + (0,8 \dots 1).$$

$$\text{Окраска «XInd»}: pX_2 = pK_{\text{Ind}} + \lg \frac{1}{6 \dots 10} = pK_{\text{Ind}} - (0,8 \dots 1);$$

$$\Delta pX_{\text{Ind}} = pX_1 \dots pX_2 = pK_{\text{Ind}} \pm (0,8 \dots 1).$$

Если учесть K_{Ind} для разных реакций с участием цветных индикаторов, то можно получить следующие выражения для ΔpX_{Ind} и pT_{Ind} (табл. 6.3).

Обычно считают, что значение pT_{Ind} лежит посередине интервала перехода индикатора.

$$pT_{\text{Ind}} = pX_1 + \frac{\Delta pX_{\text{Ind}}}{2} = pX_2 - \frac{\Delta pX_{\text{Ind}}}{2} = \frac{pX_1 + pX_2}{2}.$$

В действительности, значение pT_{Ind} смещено от середины в сторону значения pX , соответствующего форме с более интенсивным

Таблица 6.3. Интервалы перехода и показатели титрования цветных индикаторов

Метод титрования	X	K_{Ind}	pT_{Ind}	ΔpX_{Ind}
Протоли- тометрия	H^+ OH^-	K_a/K_s K_b/K_s	$pK_a(\text{Ind})$ $pK_b(\text{Ind})$	$pK_{a(b)}(\text{Ind}) \pm (0,8 - 1)$
Комплек- сометрия	Me^{n+}	$\beta'(\text{MeInd})$	$p\beta'(\text{MeInd})$	$p\beta'(\text{MeInd}) \pm (0,8 - 1)$
Редокси- метрия	E	$\Delta E_{\text{Ind}}^{\circ} \times t / 0,059$	$\Delta E_{\text{Ind}}^{\circ}$	$\Delta E_{\text{Ind}}^{\circ} \pm 0,059$

аналитическим эффектом, например окраской. Это смещение может составлять 0,2—0,4 единицы рХ.

Интервал перехода индикатора и его показатель титрования зависят от природы индикатора ($K_{a(b)}(\text{Ind})$, $\beta'(\text{MeInd})$, $\Delta E_{\text{Ind}}^{\circ}$) и растворителя (K_s). Любые факторы, влияющие на них, ведут к изменению значений ΔpX_{Ind} и pT_{Ind} .

К числу таких факторов относятся состав раствора, в том числе природа растворителя, ионная сила, присутствие белковых веществ, коллоидных частиц и т.п. Особенно заметно сказывается присутствие веществ, способных к специфическому необратимому взаимодействию с индикатором, например, азотистой кислоты и оксидов азота в случае азоиндикаторов. Эти индикаторы в присутствии указанных веществ необратимо окисляются и теряют свою способность изменять окраску при изменении концентрации протонов и гидроксид-ионов; очень сильно зависят ΔpX_{Ind} и pT_{Ind} от температуры.

Величина интервала перехода и показателя титрования не зависит от концентрации индикатора, если он является двухцветным.

В случае одноцветных индикаторов имеет место зависимость ΔpX_{Ind} и pT_{Ind} от концентрации в растворе. По этой причине при использовании одноцветных индикаторов надо добавлять в титруемый раствор одно и то же их количество (число капель) раствора индикатора.

Следует принимать во внимание порядок титрования. Например, титрование можно проводить как от кислоты к основанию, добавляя раствор основания, так и от основания к кислоте, добавляя раствор кислоты. Визуально фиксируемый конец титрования может оказаться разным.

При титровании от кислоты к основанию в присутствии метилового оранжевого или метилового красного розово-красная окраска индикатора переходит в желтую от лишней капли основания — титранта. Но такое изменение окраски хуже фиксируется человеческим глазом, чем ее обратный переход — из желтой в розовую.

Поэтому с этим индикатором следует титровать от основания к кислоте, индикаторная погрешность будет меньше.

Титровать от кислоты к основанию лучше с фенолфталеином. Изменение от бесцветного к малиновому четко фиксируется.

Выбор индикатора. При выборе индикатора принимают во внимание:

- величину соответствующей фиксируемой характеристики раствора, в частности, в т.э. или в области резкого ее изменения (скачка свойства);
- величину интервала перехода или показателя титрования индикатора, предпочтение отдают индикаторам с узким интервалом перехода;
- цвет и интенсивность разно окрашенных форм индикатора;
- возможность участия индикатора в каких-либо реакциях, кроме индикаторной.

Если индикатор выбран правильно, то его pT_{Ind} почти совпадает (в пределах допустимой погрешности) с фиксируемым pX в т.э., окраски разно окрашенных форм достаточно хорошо различаются наблюдателем, не происходит взаимодействия ни одной из форм с компонентами раствора, кроме фиксируемой частицы.

На практике интенсивность цвета индикатора бывает достаточной, если концентрация в растворе $\sim(10^{-4} \dots 10^{-5})$ М, что соответствует добавлению одной-трех капель 0,5—0,1%-го раствора индикатора на каждые 10—25 мл титруемого раствора. Количество титранта, взятое на титрование каждой аликвоты (пипетки) анализируемого раствора, должно быть одним и тем же, особенно в случае одноцветных индикаторов. Введение меньшего, чем указано, количества индикатора делает раствор слабоокрашенным, а большего — излишне окрашенным. Наблюдать изменение окраски таких растворов (особенно в конце титрования) трудно, часто даже невозможно.

Индикаторные погрешности. Использование индикатора приносит некоторую погрешность в процедуру химического анализа. Она вызывается:

- 1) несовпадением к. т. т. и т. э., т. е. pT_{Ind} с $pX_{\text{т.э.}}$;

2) несовпадением цвета растворов в к. т. т., полученных при разных титрованиях, что является результатом ограниченной способности экспериментатора-исполнителя точно помнить или сравнивать разные цвета (ограниченной воспроизводимости момента изменения цвета);

3) затратами титранта на титрование самого индикатора.

Последние две погрешности могут быть сведены к незначительной величине, если проводить титрование «со свидетелем»¹.

Данные такого титрования вычитают затем из данных титрования образца. Проведение «холостого» титрования особенно целесообразно, если титрованием определяют какой-либо один компонент сложной смеси. В таких случаях надо составить искусственным путем сравнимую «холостую» смесь с применением тех же самых веществ по качеству и количеству, но без определяемого компонента. В обычных условиях эти погрешности можно уменьшить, добавив минимальное количество индикатора непосредственно перед достижением ожидаемой конечной точки титрования.

Характер погрешности из-за несовпадения к. т. т. и т. э. определяется их взаимным положением. Если цвет индикатора изменяется до достижения точки эквивалентности, то погрешность обусловлена присутствием неоттитрованной части вещества. Если же он изменяется после достижения т. э., то погрешность обусловлена добавлением избытка титранта.

Данную погрешность рассчитывают, полагая, что в момент изменения окраски цветного индикатора концентрация анализируемого вещества удовлетворяет как титриметрической, так и индикаторной реакциям.

В целом общая индикаторная погрешность не должна превышать ~0,1 %. В этом случае при соблюдении всех остальных условий достигается общая погрешность титриметрического анализа, равная 0,2—0,3 %.

Указанная величина индикаторной погрешности достигается, если pT_{ind} (лучше весь ΔpX_{ind}) находится в пределах скачка титрования соответствующего оттитрованности вещества на 99,9—100,1 %.

¹ Раствор, содержащий все компоненты титруемого раствора, за исключением определяемого, и оттитрованный до соответствующего состояния, т. е. проявления аналитического эффекта в необходимой степени. Приготовленный «свидетель» используют в качестве образца сравнения. Окраски титруемого раствора и «свидетеля» должны быть одинаковы.

6.3. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ПРОТОЛИТОМЕТРИЯ)

6.3.1. Характеристика метода. Рабочие растворы, стандартные вещества. Возможности метода

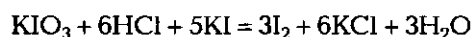
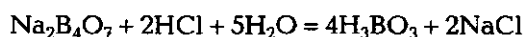
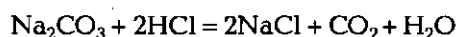
Кислотно-основное титрование в водных растворах основано на взаимодействии между кислотой и основанием, точнее — ионами гидроксония и гидроксида. Поскольку кислотно-основную реакцию называют *реакцией нейтрализации*, то и метод иногда называют *методом нейтрализации*.

Если рабочим раствором (титрантом) является раствор кислоты, то метод называют *ацидиметрией* (от лат. *acidus* — кислый), если же раствор сильного основания, то — *алкалиметрией* (от лат. *alkali* — щелочь).

В ацидиметрии в качестве титрантов применяют растворы сильных устойчивых кислот, таких как хлорная HClO_4 , хлороводородная HCl , серная H_2SO_4 , азотная HNO_3 , бензол- или толуолсульфокислота RSO_3H , трихлоруксусная CCl_3COOH . В неорганическом количественном анализе чаще всего используют HCl . Серную и хлорную кислоты используют, если приходится работать с горячими растворами. В органическом количественном анализе работают чаще всего с HClO_4 , значительно реже с HCl , RSO_3H , CCl_3COOH .

Как правило, стандартные растворы всех указанных кислот готовят не по точной навеске, а путем стандартизации ранее приготовленных растворов приблизительно необходимой концентрации.

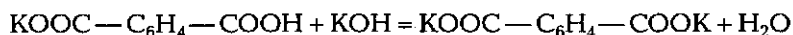
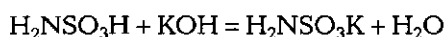
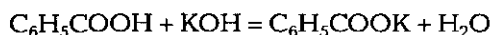
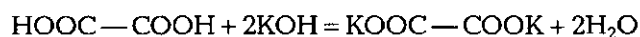
Стандартизацию кислот проводят по безводному карбонату Na_2CO_3 или оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; декагидрату тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, иодату калия KIO_3 :



В алкалиметрии в качестве титрантов применяют растворы сильных оснований, таких как гидроксиды калия KOH , натрия NaOH , бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$, а также четвертичного аммониевого основания R_4NOH , где $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 . В неорганическом ко-

личественном анализе чаще всего используют NaOH и KOH, а в органическом — KOH и R₄NOH.

Стандартизацию приготовленных растворов оснований проводят по дигидрату щавелевой кислоты H₂C₂O₄·2H₂O, бензойной C₆H₅COOH, а также янтарной HOOCCH₂—CH₂COOH, сульфаминовой H₂N—SO₃H кислотам, гидрофталату калия HOOC—C₆H₄—COOK и ряду других веществ:



Метод кислотно-основного титрования применяют для определения самых разнообразных веществ. Основное требование состоит в том, чтобы они обладали кислотно-основными свойствами в достаточной для аналитических целей мере. Определяют сильные и слабые кислоты и основания; многие соли, образованные сильными основаниями (кислотами) и слабыми (сильными) кислотами; оксиды. Проводят определение серы, азота, фосфора, мышьяка, бора и т. д.

6.3.2. Вычисление концентрации ионов гидроксония и гидроксида, pH и pOH в разные моменты титрования

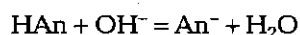
При титровании встречаются следующие системы (титруемое вещество — титрант):

I. Сильное основание — сильная кислота.

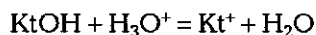
II. Сильная кислота — сильное основание.

Обе эти системы основываются на уравнении H₃O⁺ + OH⁻ = 2H₂O.

III. Слабая кислота — сильное основание. В основе лежит реакция



IV. Слабое основание — сильная кислота. В основе — реакция



Рассмотрим некоторые из указанных систем. При этом будем использовать следующие обозначения: HX — сильная; HAп — слабая кислоты; MeOH — сильное; KtOH — слабое основания;

K_a — константа кислотности; K_b — константа основности; C^0 — исходная концентрация кислоты; $[HX]$ — равновесная концентрация кислоты; $C^0(\text{MeOH})$ — исходная концентрация основания; $[\text{MeOH}]$ — равновесная концентрация основания.

1. Титрование сильного основания сильной кислотой.

1. *До начала титрования.* В растворе присутствует только сильное основание. Концентрация ионов гидроксида равна исходной концентрации этого основания:

$$[\text{OH}^-] = C^0(\text{MeOH}). \text{ Следовательно, } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C^0(\text{HX}).$$

2. *До точки эквивалентности.* Добавлен объем кислоты меньший, чем требуется для достижения т.э., происходит частичная нейтрализация основания. Равновесная концентрация ионов гидроксида равна концентрации оставшейся его части после добавления порции стандартного раствора кислоты. Его концентрацию находят из уравнения материального баланса:

$$n^0(\text{MeOH}) = n(\text{MeOH})_{\text{неоттитрованной}} + n(\text{HX});$$

$$C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}^0 = [\text{MeOH}](V_{\text{MeOH}}^0 + V_{\text{HX}}) + C^0(\text{HX})V_{\text{HX}};$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{MeOH}] = \frac{C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}^0 - C^0(\text{HX})V_{\text{HX}}}{V_{\text{MeOH}}^0 + V_{\text{HX}}};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}(V_{\text{MeOH}}^0 + V_{\text{HX}})}{C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}^0 - C^0(\text{HX})V_{\text{HX}}};$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \frac{C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}^0 - C^0(\text{HX})V_{\text{HX}}}{V_{\text{MeOH}}^0 + V_{\text{HX}}}.$$

3. *Точка эквивалентности.* Добавлен объем кислоты, требуемый для достижения т.э., произошла полная нейтрализация основания. В растворе находятся соль и вода. Концентрация ионов гидроксония определяется автопротолизом воды. Поэтому

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}; \quad \text{pH} 7.$$

4. *После точки эквивалентности.* Добавлен объем кислоты больший, чем требуется для достижения точки эквивалентности. Основание полностью нейтрализовано. В растворе присутствует кислота, не вступившая в эту реакцию. Ее концентрацию находят из уравнения материального баланса:

$$n(\text{HX}) = n^0(\text{MeOH}) + n(\text{HX})_{\text{изб}};$$

$$C_{\text{HX}}^0 V_{\text{HX}} = C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}^0 + [\text{HX}](V_{\text{MeOH}}^0 + V_{\text{HX}});$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HX}] = \frac{C_{\text{HX}}^0 V_{\text{HX}} - C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}^0}{V_{\text{MeOH}}^0 + V_{\text{HX}}}$$

$$\text{pH} = -\lg[C_{\text{HX}}^0 V_{\text{HX}} - C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}^0] + \lg(V_{\text{MeOH}}^0 + V_{\text{HX}}).$$

Пример. Рассчитать pH растворов в разные моменты титрования 10,00 мл 0,100М раствора NaOH 0,120М раствором HCl.

Решение. Находят объем раствора HCl, необходимый для достижения точки эквивалентности:

$$V_{\text{HCl}}^{\text{т.э.}} = \frac{C^0(\text{NaOH})V_{\text{NaOH}}^0}{C^0(\text{HCl})} = \frac{0,100 \cdot 10,00}{0,120} = 8,33 \text{ мл};$$

определяют положение рассчитываемой точки относительно точки эквивалентности; рассчитывают концентрацию ионов гидроксония и pH растворов при добавлении разных объемов кислоты с использованием ранее полученных формул.

1. До начала титрования:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C^0(\text{HX}) = 14 + \lg 0,1 = 13.$$

2. До точки эквивалентности: добавлено 7,5 мл раствора кислоты $V(\text{HCl}) < V_{\text{HCl}}^{\text{т.э.}}$; раствор недотитрован; среда щелочная, $\text{pH} > 7$:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 + \lg[C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}^0 - C^0(\text{HX})V_{\text{HX}}] - \lg(V_{\text{MeOH}}^0 + V_{\text{HX}}) = \\ &= 14 + \lg(0,10 \cdot 10,00 - 0,12 \cdot 7,50) - \lg(10,00 + 7,50) = 11,8. \end{aligned}$$

3. Точка эквивалентности: добавлено 8,33 мл кислоты. $V(\text{HCl}) = V_{\text{HCl}}^{\text{т.э.}}$; раствор нейтрален, $\text{pH} = 7$.

4. После точки эквивалентности: добавлено 8,75 мл кислоты. $V(\text{HCl}) > V_{\text{HCl}}^{\text{т.э.}}$; раствор перетитрован; среда кислотная, $\text{pH} < 7$:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[C_{\text{HX}}^0 V_{\text{HX}} - C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}^0] + \lg(V_{\text{MeOH}}^0 + V_{\text{HX}}) = \\ &= -\lg(0,12 \cdot 8,75 - 0,10 \cdot 10,00) + \lg(10,00 + 8,75) = 2,57. \end{aligned}$$

Приведенные данные позволяют сделать некоторые общие выводы. При титровании pH изменяется неравномерно; вначале — медленно. Нейтрализация 50 % первоначального количества основания вызывает изменение pH только на 0,45. В последующем скорость изменения pH с возрастанием степени оттитрованности возрастает. Вблизи точки эквивалентности, т. э., pH меняется очень резко. Интервал резкого изменения значений pH между двумя пологими ветвями кривой называется *скачком титрования*.

II. Титрование слабой кислоты сильным основанием.

1. До начала титрования. В растворе присутствует только слабая кислота. Концентрация ионов гидроксония определяется вели-

чиной константы кислотности и исходной концентрацией этой кислоты:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C^0(\text{HAn})}; \quad \text{pH} = 0,5\text{p}K_a - 0,5\lg C^0(\text{HAn}).$$

2. *До точки эквивалентности.* Добавлен объем основания меньший, чем требуется для достижения т.э. Произошла частичная нейтрализация кислоты. В растворе присутствует неоттитрованная слабая кислота и продукт ее нейтрализации — соль, т.е. буферная смесь. Концентрация ионов гидроксония в такой смеси равна

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAn}]}{[\text{MeOH}]} = K_a \frac{C^0(\text{HAn})V_{\text{HAn}}^0 - C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}}{C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg[C^0(\text{HAn})V_{\text{HAn}}^0 - C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}] + \\ + \lg C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}}$$

3. *Точка эквивалентности.* Добавлен объем основания, требуемый для достижения т.э. В растворе находится соль слабой кислоты и сильного основания. Она подвергается гидролизу с образованием сильного основания, вследствие чего среда имеет щелочной характер:



Концентрацию ионов гидроксида находят из уравнения для константы гидролиза:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAn}]}{[\text{An}^-]}.$$

4. *После точки эквивалентности.* Добавлен объем раствора основания больший, чем требуется для достижения точки эквивалентности:

$$n(\text{MeOH})_{\text{общ}} = n^0(\text{HX}) + n(\text{MeOH})_{\text{изб}};$$

$$C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}} = C^0(\text{HX})V_{\text{HX}}^0 + [\text{MeOH}](V_{\text{HX}}^0 + V_{\text{MeOH}});$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{MeOH}] = \frac{C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}} - C^0(\text{HX})V_{\text{HX}}^0}{V_{\text{HX}}^0 + V_{\text{MeOH}}};$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}(V_{\text{HX}}^0 + V_{\text{MeOH}})}{C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}} - C^0(\text{HX})V_{\text{HX}}^0};$$

$$pH = 14 + \lg[C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}} - C^0(\text{HX})V_{\text{HX}}^0] - \lg(V_{\text{HX}}^0 + V_{\text{MeOH}}).$$

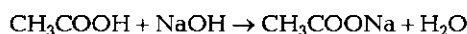
Пример. Рассчитать pH растворов в разные моменты титрования 10,00 мл 0,10М раствора CH_3COOH 0,12М раствором NaOH .

Решение. Находят объем раствора NaOH , необходимый для достижения точки эквивалентности:

$$V_{\text{NaOH}}^{\text{т.э.}} = \frac{C^0(\text{CH}_3\text{COOH})V_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0}{C^0(\text{NaOH})} = \frac{0,100 \cdot 10,00}{0,120} = 8,33 \text{ мл};$$

определяют положение рассчитываемой точки относительно точки эквивалентности, сравнивая значения добавленного и требуемого для достижения точки эквивалентности объемов растворов титранта;

определяют характер среды и рассчитывают концентрацию ионов гидроксония и pH растворов при прибавлении разных объемов кислоты с использованием ранее полученных формул:



1. До начала титрования: $V(\text{NaOH}) = 0$. Среда кислая.

$$pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg C^0(\text{HAn}) = \frac{1}{2}\left(4,76 - \frac{1}{2}\lg 0,100\right) = 2,88.$$

2. До точки эквивалентности: добавлено 7,50 мл раствора основания. $V(\text{NaOH}) < V_{\text{NaOH}}^{\text{т.э.}}$. Раствор недотитрован. Он содержит буферную смесь $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$. Среда кислотная, $pH < 7$.

$$pH = pK_a - \lg[C^0(\text{HAn})V_{\text{HAn}}^0 - C^0(\text{MOH})V_{\text{MeOH}}] + \lg C^0(\text{MeOH}) + \lg V_{\text{MeOH}} = \\ = 4,76 - \lg(0,100 \cdot 10,00 - 0,120 \cdot 7,50) + \lg 0,100 + \lg 7,50 = 5,63.$$

3. Точка эквивалентности: добавлено 8,33 мл основания. $V(\text{NaOH}) = V_{\text{NaOH}}^{\text{т.э.}}$. Раствор содержит соль слабой кислоты и сильного основания. Она подвергается гидролизу с образованием сильного основания. Среда щелочная, $pH > 7$.

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg C^0(\text{HAn}) + \frac{1}{2}\lg V_{\text{HAn}}^0 - \frac{1}{2}\lg[V_{\text{HAn}}^0 + V(\text{MOH})] = \\ = 7 + \frac{1}{2}[4,19 + \lg 0,100 + \lg 10,00 - \lg(10,00 + 8,33)] = 8,47.$$

4. После точки эквивалентности: добавлено 8,75 мл основания. $V(\text{NaOH}) > V_{\text{NaOH}}^{\text{т.э.}}$. Раствор перетитрован. Среда щелочная, $pH > 7$.

$$pH = 14 + \lg[C^0(\text{MeOH})V_{\text{MeOH}} - C^0(\text{HX}) \cdot V_{\text{HX}}^0] - \lg(V_{\text{HX}}^0 + V_{\text{MeOH}}) = \\ = 14 + \lg(0,120 \cdot 8,75 - 0,100 \cdot 10,00) - \lg(10,00 + 8,75) = 11,4.$$

6.3.3. Кривые титрования. Их практическое назначение и использование

Изменение рН в процессе титрования можно изобразить в виде графической зависимости рН от объема добавленного титранта — *кривой титрования*. Такие кривые наглядны, их легче анализировать, чем численные данные. По ним можно ответить на принципиальный вопрос: можно ли данное титрование использовать для количественного определения с желаемой погрешностью? Они позволяют также подобрать оптимальный индикатор для фиксации конечной точки титрования.

Анализируя кривые титрования, принимают во внимание:

- положение начальной и конечной точки титрования, а также точки эквивалентности;
- характер изменения ветвей кривой по отношению к точке эквивалентности;
- область резкого изменения вблизи точки эквивалентности.

На рис. 6.1 и 6.2 изображены кривые титрования и проведен их анализ.

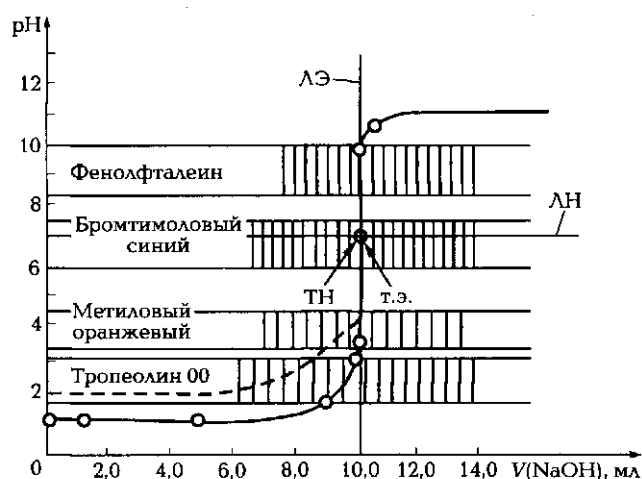


Рис. 6.1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием (ЛЭ и т.э. — линия и точка эквивалентности, ЛН и ТН — линия и точка нейтральности соответственно)

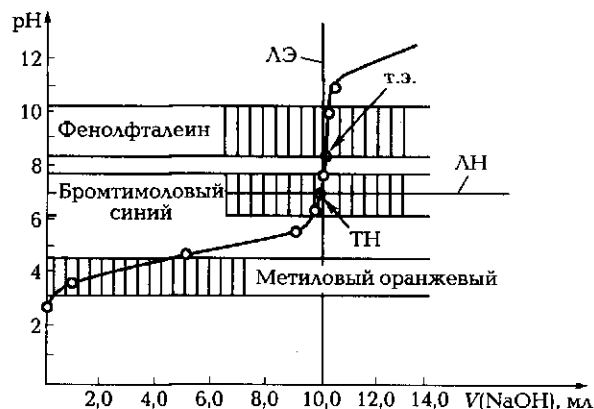


Рис. 6.2. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием (ЛЭ и т.э. — линия и точка эквивалентности; ЛН и ТН — линия и точка нейтральности соответственно)

Сильное основание — сильная кислота (см. рис. 6.1). При титровании сильной кислоты сильным основанием начальная точка расположена в кислой области, ее положение определяется концентрацией титруемой сильной кислоты. Верхняя и нижняя ветви кривой достаточно слабо изменяются, пока оттитровано менее 90 % кислоты или добавлен избыток основания более чем на 10 %. Точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности, $pH \approx 7$.

Слабая кислота — сильное основание (см. рис. 6.2). При титровании слабой кислоты сильным основанием начальная точка расположена в менее кислой области, чем при титровании сильной кислоты. Положение ветви кривой до точки перегиба не зависит от исходной концентрации слабой кислоты и разбавления при титровании (область буферных растворов). Точка эквивалентности лежит в щелочной области $pH_{т.э.} > 7$. Уменьшение силы кислоты и повышение ее концентрации приводят к еще большему смещению точки эквивалентности в эту область. С уменьшением силы и концентрации кислоты уменьшается величина скачка pH . После точки эквивалентности ветвь кривой зависит не от природы кислоты, а только от разбавления. Практически она совпадает с соответствующей ветвью, получающейся при титровании сильной кислоты.

Кривые титрования позволяют характеризовать неизвестную систему:

- если $pH_{т.э.} > 7$, то титруемое вещество является сильной кислотой или основанием. При $pH_{т.э.} < 7$ очевидно, что титруется

слабое основание; $pH_{T,3} > 7$ указывает на титрование слабой кислоты;

- если $pH_{T,3} \neq 7$, то по величине pH при $V(T) = 0,5V^{T,3}(T)$ находят константу диссоциации;
- зная константу диссоциации, по величине pH начальной точки рассчитывают концентрацию оттитрованного вещества;
- зная концентрацию и константу диссоциации вещества, а также $V^{T,3}(T)$, по $pH_{T,3}$ рассчитывают объем раствора анализируемого вещества, взятый на титрование.

Если титруемое вещество — сильная кислота или основание, то его концентрацию в исходном растворе находят только по pH начальной точки.

Рассмотренная схема действительна при наличии только одного титруемого вещества в растворе. Она применима к системам, содержащим несколько веществ, но при условии резкого различия их кислотно-основных свойств.

6.3.4. Способы фиксирования конечной точки титрования

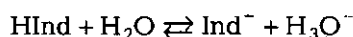
В кислотно-основном титровании для фиксирования его окончания используют визуальные и инструментальные (pH-метрию) методы. При визуальном фиксировании чаще всего применяют кислотно-основные индикаторы — слабые органические кислоты (HInd) и основания (Ind), окраска которых изменяется в зависимости от pH среды. Окраска индикатора изменяется в определенном интервале значений pH, называемом, как указывалось, *интервалом перехода окраски индикатора*. Этот интервал зависит только от свойств данного индикатора и не зависит от природы реагирующих между собой кислоты и основания.

Склонность органических соединений иметь и изменять свою окраску обусловлена присутствием в их структуре особых группировок, известных под названием *хромофорных*. Примеры групп такого типа: $—N=N—$, $—C=C—$, $—NO_2$, $—NO$ и др. При присоединении или отдаче протона эти группы образуются, исчезают или как-то изменяют свою структуру, что приводит к изменению цвета. В присутствии некоторых группировок, например, $—NH_2$, $—OH$, $—OR$, $—NHR$, $—NR_2$, $—SO_3H$, называемых *ауксхромными*, наблюдается усиление окраски.

Согласно современным представлениям цветность органических соединений, включая кислотно-основные индикаторы, опре-

деляется избирательным поглощением молекулами соединений квантов света в видимой части спектра ($\lambda = 400\text{—}760$ нм). Присутствие в молекуле хромофорных группировок, электроноакцепторных по своей природе, создает условия для такого поглощения (см. гл. 8).

Упрощенно равновесие в растворе индикатора представляют как кислотно-основную реакцию и описывают уравнением:



Из выражения для константы кислотности индикатора получают:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HInd}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}, \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Поскольку глаз человека обычно фиксирует один цвет на фоне другого при соотношении концентраций разноокрашенных форм индикатора как 1 : (8...10), то окраска, характерная для формы HInd, будет видна при $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} - \lg \frac{8...10}{1}$, а формы Ind⁻ — при $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} - \lg \frac{1}{8...10}$. В интервале между данными предельными значениями раствор имеет смешанную окраску обеих форм. Таким образом, интервал перехода кислотно-основного индикатора:

$$\Delta \text{pH}_{\text{HInd}} = \text{p}K_{\text{HInd}} \pm (0,8...1) \approx \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1.$$

Например, для метилового оранжевого $\text{p}K_{\text{HInd}} = 3,7$; интервал перехода 3,0—4,4.

Чем меньше интервал перехода индикатора, тем точнее фиксируют с его помощью конечную точку титрования. Чем более слабые кислоты и основания определяют, тем более разбавленные растворы можно титровать.

Большинство наиболее используемых кислотно-основных индикаторов имеют интервал перехода в 1,5—2,5 ед. pH (табл. 6.4).

Часто индикаторы характеризуют не интервалом, а *показателем титрования* pT, т. е. значением pH, при котором наиболее заметно для глаза меняется окраска индикатора. Значение pT соответствует pH в конечной точке титрования ($\text{pH}_{\text{к.т.т}}$). Обычно считают, что pT находится в середине интервала перехода. Поэтому $\text{pT} \approx \text{p}K_{\text{Ind}} \approx \Delta \text{pH}_{\text{HInd}}/2$. Как правило, pT мало зависит от концентрации индикатора, но интервал перехода зависит от нее.

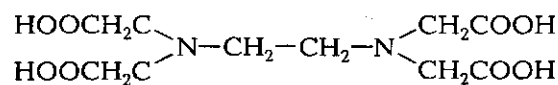
Таблица 6.4. Кислотно-основные цветные индикаторы

Индикатор	ΔpH_{ind}	pK_{HInd}	Изменение окраски
Метиловый фиолетовый	0,1—0,5 1,0—1,5 2,0—3,0		Желтая → зеленая Зеленая → синяя Синяя → фиолетовая
Тимоловый синий	1,2—2,8 8,0—9,6	1,65 8,95	Красная → желтая Желтая → синяя
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	3,76	Красная → желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,9—5,4	4,70	Желтая → синяя
Метиловый красный	4,4—6,2	5,00	Красная → желтая
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	7,16	Желтая → синяя
Феноловый красный	6,4—8,2	7,13	Желтая → красная
Фенолфталеин	8,2—9,8	9,00	Бесцветная → синяя
Тимолфталеин	9,3—10,5	10,00	Бесцветная → красная

Правильный выбор индикатора имеет большое значение при титровании. Кислотно-основное титрование проводят с использованием индикатора, интервал перехода которого лежит в пределах скачка титрования. При этом величина pT индикатора должна быть максимально близка к $pH_{\text{т.э.}}$. При выполнении указанных условий предпочтение отдают индикатору с узким интервалом перехода, отличающимся интенсивной окраской своих форм и контрастным переходом.

6.4. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Комплексометрическое титрование (или комплексометрия) основано на образовании прочных комплексных соединений хелатного типа ионов металлов со специальными органическими реагентами группы аминополикарбоновых кислот — комплексонами. Среди комплексонов наибольшее практическое значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ, комплексон II, Трилон А):

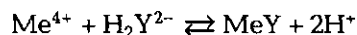
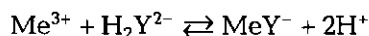
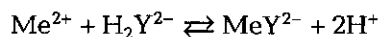


а также ее натриевая соль.

Внутрикомплексные (хелатные) соединения с ЭДТУ образуются за счет, с одной стороны, замещения ионами металла-комплексобразователя активных атомов водорода карбоксильных групп, а с другой — взаимодействия с атомами азота, в результате образования донорно-акцепторных связей. При взаимодействии с ионами металлов ЭДТУ образует *комплексные соединения постоянного состава 1:1 независимо от заряда катиона*, что является ценным свойством ЭДТУ как титранта.

Для написания формулы ЭДТУ и ее ионов часто используют сокращения H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} .

В умеренно кислых растворах реакции титрования могут быть записаны в виде:



где Me^{2+} , Me^{3+} , Me^{4+} — катионы металла-комплексобразователя.

Выделяющиеся при реакции ионы водорода сдвигают равновесие реакции образования комплекса влево, поэтому для полноты протекания реакции титрование проводят в буферных растворах при постоянном и подходящем значении рН.

Так, для титрования катионов, образующих малоустойчивые комплексы (ионы Ca^{2+} , Mg^{2+}), требуется слабощелочная среда. Наоборот, титрование катионов, образующих более устойчивые комплексы (ионы Zn^{2+} , Ni^{2+}), можно успешно провести в умеренно кислой среде (рН 4÷5).

На практике обычно применяют не ЭДТУ, ввиду ее малой растворимости, а динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (ЭДТА, комплексон III, Трилон Б). Дигидрат ЭДТА, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ относительно хорошо растворим в воде (108 г/л при 22 °С), его молярная масса 372,25. Точную концентрацию трилона Б устанавливают по стандартным растворам солей цинка(II), меди(II) или магния. Растворы цинка и меди готовят растворением соответствующих металлов в кислотах.

Комплексы, образуемые ЭДТА с большинством катионов металлов, весьма устойчивы. Константы их устойчивости, как правило, больше $1 \cdot 10^8$. Это обеспечивает практически полное связыва-

ние определяемого металла в комплекс при титровании. Большой интерес вызывает их способность давать комплексы с ионами щелочноземельных металлов: магнием, кальцием, барием, которые, как известно, трудно или невозможно перевести в комплексные соединения, используя другие реагенты.

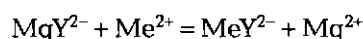
6.4.1. Способы титрования

Комплексонометрическое титрование можно проводить методом прямого, обратного и вытеснительного титрования.

Метод прямого титрования реализуют при определенном pH стандартным раствором ЭДТА. Конечную точку титрования устанавливают с помощью индикаторов.

Метод обратного титрования часто используют, если для катиона металла невозможно подобрать индикатор. К анализируемому раствору прибавляют измеренный объем стандартного раствора ЭДТА, избыток которого оттитровывают стандартным раствором соли магния или цинка в присутствии металлоиндикатора (см. ниже), реагирующего с ионами магния или цинка.

Вытеснительное титрование. В анализируемый раствор вводят избыток ЭДТА в виде комплекса с магнием или цинком. Если катион определяемого металла образует с ЭДТА более устойчивый комплекс, чем соответствующий комплекс с магнием или цинком, протекает реакция:



Высвободившиеся ионы магния (или цинка) титруют затем стандартным раствором ЭДТА. Этот прием удобен при отсутствии подходящего индикатора для титрования определяемого катиона.

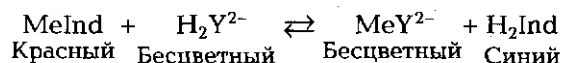
6.4.2. Индикаторы для комплексометрии

Для титрования с помощью ЭДТА используют металлоиндикаторы, они образуют с ионами металла окрашенные комплексные соединения хелатного типа с соотношением $\text{Me}:\text{Ind} = 1:1$. Константы устойчивости комплексных соединений с индикаторами меньше констант устойчивости комплексов данных ионов металлов с ЭДТА. Поэтому эти комплексы разрушаются при титровании раствором ЭДТА. Окраска комплекса MeInd отличается от окраски свободного индикатора HInd . Вследствие этого в процессе титрования индикатор выделяется в свободном виде, что вызывает из-

менение окраски титруемого раствора, особенно заметное в конечной точке титрования. Схематически это можно представить следующим образом.



Во время титрования и в конечной его точке:



Примером такого индикатора служит эриохром черный Т — органическое соединение, способное в нейтральной или щелочной среде (pH 7...11) образовывать комплексы с ионами металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} и др.). Раствор несвязанного в комплекс индикатора окрашен в синий цвет, комплекс металл—индикатор MeInd — в красный. При титровании раствором ЭДТА окраска раствора из красной превращается в синюю при завершении титрования.

6.4.3. Применение комплексометрического титрования

Комплексометрическое титрование используется для определения многих катионов. Большое значение при выполнении комплексометрического титрования имеет регулирование pH раствора. Например, титрование в сильноокислой среде (pH \approx 1) позволяет определять ионы трехзарядных катионов без помех со стороны двухвалентных металлов. В этих условиях менее устойчивые хелаты двухвалентных металлов практически не образуются, тогда как ионы трехвалентных металлов связываются количественно. Это — большое достоинство комплексонов, так как представляется возможность титровать одни катионы в присутствии других, не прибегая к их предварительному разделению.

6.5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (ОКСИДИМЕТРИЯ)

В титриметрических методах этого типа используются реакции окисления-восстановления, сопровождающиеся переносом электронов от одних частиц (молекул, ионов) к другим. Напомним, что

при протекании этих реакций меняются окислительно-восстановительные потенциалы реагирующих веществ. Наибольшее практическое применение нашли методы титрования с применением в качестве титрантов растворов окислителей. Такие методы титрования иногда называют оксидиметрией.

Для расчетов в титриметрических методах с использованием окислительно-восстановительных реакций необходимо знать молярные концентрации и массы эквивалентов.

Эквивалент вещества (молекулы, атома, иона) в реакциях окисления-восстановления — условная частица, приходящаяся на один принятый или отданный электрон (см. также гл. 2 и 5).

Молярная масса эквивалента вещества — масса одного моля эквивалентов этого вещества.

В титриметрических методах, основанных на проведении реакций окисления-восстановления, для обнаружения конечной точки титрования используют разные приемы:

- исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества;
- специфические и окислительно-восстановительные индикаторы;
- инструментальные методы (например, потенциометрическое титрование; см. гл. 7).

Так, при титровании раствора KMnO_4 окончание титрования определяют по появлению розового окрашивания при появлении одной лишней капли избытка титранта.

В качестве специфического индикатора отметим, например, крахмал, образующий с иодом темно-синее соединение.

Окислительно-восстановительные (редокс-) индикаторы — в основном органические соединения, способные к окислению или восстановлению. Их окисленная и восстановленная формы имеют разные окраски.

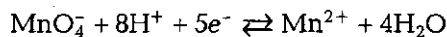
Индикаторами этого типа являются, например, дифениламин, фенилантраниловая, салициловая кислоты и др.

6.5.1. Перманганатометрия

Перманганатометрия является частным случаем титрования окислителем (оксидиметрия), в котором в качестве титранта применяют раствор KMnO_4 .

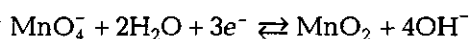
Окислительная способность KMnO_4 зависит от pH среды. Ионы MnO_4^- восстанавливаются в разные продукты в соответствии со следующими реакциями:

- в сильноокислой среде:

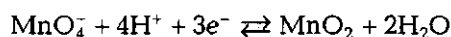


эквивалентная частица $\text{KMnO}_4 \equiv (1/5 \text{ KMnO}_4)$, молярная масса эквивалента $\text{KMnO}_4 \equiv 1/5 M(\text{KMnO}_4)$;

- в нейтральной, слабоокислой и слабощелочной средах:

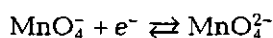


или



- эквивалентная частица $\text{KMnO}_4 \equiv (1/3 \text{ KMnO}_4)$, молярная масса эквивалента $\text{KMnO}_4 \equiv 1/3 M(\text{KMnO}_4)$;

- в сильнощелочной среде:



эквивалентная частица $\text{KMnO}_4 \equiv (\text{KMnO}_4)$, молярная масса эквивалента $\text{KMnO}_4 \equiv M(\text{KMnO}_4)$.

Наиболее распространено титрование растворами перманганата калия в сильноокислой (серноокислой) среде, так как титрование в других условиях осложнено из-за образования окрашенного темно-бурого осадка MnO_2 . При титровании раствором KMnO_4 растворов восстановителей в кислой среде окрашенные ионы MnO_4^- восстанавливаются до бесцветных Mn^{2+} . Избыток (капля) раствора KMnO_4 вызывает розовую окраску раствора, свидетельствующую о завершении титрования. Таким образом, *раствор KMnO_4 является титрантом и индикатором.*

Перманганатометрическое титрование используют для определения как восстановителей, так и окислителей. Применяют прямые и косвенные методы. Прямым титрованием в сильноокислой (серноокислой) среде определяют многие неорганические ионы, в которых атомы элементов находятся в низшей или средней степени окисления. Например, Fe^{2+} , As(III) , Sb(III) , Sn(II) , H_2O_2 и др.

Многие другие ионы определяют косвенно, используя метод замещения или обратного титрования. Так, например, определяют ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} и др. Их сначала осаждают в виде оксалатов. Затем растворяют оксалаты в сильной кислоте и титруют раствором перманганата калия связанные с ионами металла оксалат-ионы или избыток, введенный при осаждении оксалатов.

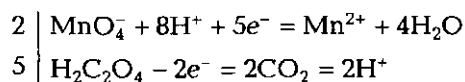
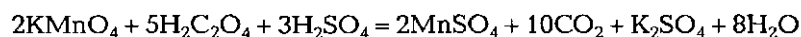
Окислители (например, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) определяют методом обратного титрования (титрованием по остатку). В этом случае к аликвотной

части титруемого раствора окислителя прибавляют определенный объем раствора восстановителя, взятый в избытке. Остаток восстановителя оттитровывают раствором перманганата калия. Концентрацию добавленного раствора восстановителя определяют отдельным титрованием его тем же раствором.

Поскольку перманганатом калия титруют в кислой среде, массу навески KMnO_4 , необходимую для приготовления раствора, рассчитывают с учетом молярной массы эквивалента $\text{KMnO}_4 = \frac{1}{5}(\text{KMnO}_4) = 158,04/5 = 31,61$ г/моль. Раствор KMnO_4 с точной концентрацией приготовить сразу по точной навеске нельзя, поскольку это вещество при хранении частично разлагается. Поэтому сначала готовят раствор с приблизительно необходимой концентрацией. Для приготовления 1 л раствора KMnO_4 с $C(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0,10$ моль/л на техно-химических весах отвешивают навеску KMnO_4 массой 3,2 г, растворяют ее в 1 л дистиллированной воды и дают отстояться. Через пять—семь суток устанавливают точную концентрацию приготовленного раствора KMnO_4 , отделив его от выпавшего осадка MnO_2 фильтрованием. Образование осадка MnO_2 в растворе KMnO_4 происходит в свежеприготовленном растворе из-за восстановления ионов MnO_4^- следами восстановителей, содержащихся в воде и самом KMnO_4 . Раствор KMnO_4 хранят в бутылках из темного стекла во избежание его разложения на свету.

Раствор KMnO_4 не должен соприкасаться с резиновыми частями приборов, поэтому следует пользоваться бюретками со стеклянными кранами. Бюретки и другую стеклянную посуду нельзя оставлять на продолжительное время с раствором KMnO_4 из-за появления на стекле налета буро-коричневого диоксида марганца. Стеклянную посуду от MnO_2 отмывают раствором FeSO_4 или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (щавелевой кислоты).

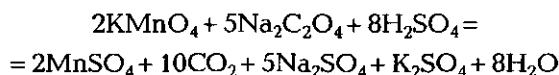
Для установления точной концентрации раствора KMnO_4 используют щавелевую кислоту, ее дигидрат ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или оксалат натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Определение точной концентрации раствора KMnO_4 по щавелевой кислоте основано на реакции:



из уравнения которой видно, что молекула щавелевой кислоты, окисляясь до диоксида углерода, отдает два электрона. Поэтому эквивалент $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а $\frac{1}{2}M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,07/2 =$

= 63,04 г/моль. Основным недостатком щавелевой кислоты как стандартного вещества является постепенное «выветривание» кристаллизационной воды, т.е. изменение формульного состава. Более надежно использовать для этой цели оксалат натрия.

Уравнение реакции KMnO_4 с $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в молекулярной форме:

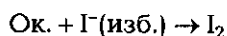


Молярная масса эквивалента $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равна $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)/2 = 134,00/2 = 67,00$ г/моль.

6.5.2. Иодометрия

Иодометрия — титриметрический метод анализа, основанный на реакциях, в ходе которых выделяется или расходуется свободный иод. Основная реакция этого метода: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ обратима — в зависимости от условий ее можно осуществить в прямом или обратном направлении. Иод — окислитель средней силы ($E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = +0,54$ В). Сильные восстановители легко окисляются свободным иодом. Восстановители можно оттитровать раствором иода. При его приготовлении добавляют иодид калия для повышения растворимости иода за счет образования KI_3 . Метод титрования раствором иода иногда называют *иодиметрией*. Его используют для определения сероводорода, тиосульфатов, сульфитов, Sn(II) , As(III) и др. Иодометрическое определение восстановителей проводят как прямым титрованием анализируемой пробы раствором иода, так и методом обратного титрования. Реакция между восстановителем и иодом в некоторых случаях идет медленно, поэтому для определения восстановителей применяют метод обратного титрования: к анализируемому раствору восстановителя добавляют избыток рабочего раствора иода. По окончании реакции избыток иода оттитровывают рабочим раствором тиосульфата натрия.

Обратная реакция — окисления иодида — протекает медленно, поэтому использовать раствор иодида для прямого титрования окислителей нецелесообразно. Вследствие этого используют титрование по замещению — добавляют к окислителю (Ок.) избыток (изб.) иодида:

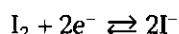


а выделившийся иод оттитровывают стандартным (рабочим) раствором тиосульфата натрия. Этот метод титрования и называют

иодометрией. Как и в первом случае используют специфический для иода индикатор — крахмал.

Рабочие растворы

Раствор иода. Из уравнения полуреакции восстановления молекулы иода:

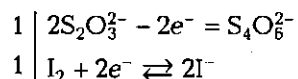
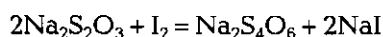


видно, что фактор эквивалентности для иода равен $1/2$, т. е. эквивалент I_2 равен $1/2 I_2$, а молярная масса эквивалента I_2 равна $1/2 M(I_2)$.

При иодометрических определениях обычно используют концентрацию иода с $C(1/2 I_2) = 0,025 M$.

Раствор иода с точно известной концентрацией готовят растворением точно взвешенной навески очищенного иода в трех-, четырехкратном по отношению к иоду растворе иодида калия. Раствор иода можно приготовить и из неочищенного иода, но в этом случае его концентрацию необходимо установить титрованием рабочим раствором тиосульфата натрия.

Тиосульфат натрия реагирует с иодом по реакции:



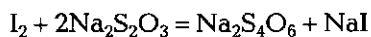
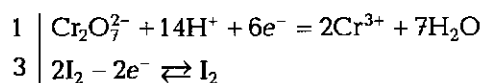
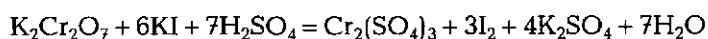
из уравнения которой видно, что фактор эквивалентности для тиосульфата натрия равен единице и молярная масса эквивалента $Na_2S_2O_3$ равна $M(Na_2S_2O_3) = 249,2$ г/моль.

Тиосульфат натрия кристаллизуется с пятью молекулами воды, т. е. химическая формула кристаллогидрата тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, но кристаллизационная вода постепенно «выветривается», поэтому химический состав соли не соответствует ее формуле. Кроме того, концентрация растворов тиосульфата натрия изменяется при хранении вследствие его частичного разложения и окисления кислородом воздуха. Поэтому приготовление растворов точной концентрации тиосульфата по точной навеске соли может привести к существенной систематической ошибке при анализе. Обычно готовят раствор тиосульфата натрия приблизительной концентрации, а точную концентрацию устанавливают по стандартным растворам других веществ. Чаще всего для этих целей используют раствор дихромата калия. Водные раство-

ры дихромата калия отличаются высокой устойчивостью, а $K_2Cr_2O_7$ легко получить в чистом виде.

Обычно при анализе используют растворы с $C(Na_2S_2O_3) = 0,025M$ и $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,025M$. Можно рассчитать, что для приготовления 1 л раствора тиосульфата натрия указанной концентрации необходимо растворить 6,2 г $K_2Cr_2O_7$ в 1 л дистиллированной воды.

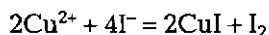
Определение точной концентрации тиосульфата натрия основано на применении титрования по замещению. В этом случае к аликвотной части раствора $K_2Cr_2O_7$, подкисленного разбавленным раствором хлороводородной или серной кислоты, прибавляют избыток (5—10 %) раствора KI, выдерживают 5—7 мин в темном месте, а затем титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия. При этом протекают следующие реакции:



Из уравнения реакции видно, что фактор эквивалентности $K_2Cr_2O_7 = 1/6$ и молярная масса эквивалента $K_2Cr_2O_7$ равна $M(K_2Cr_2O_7)/6 = 294,19/6 = 49,03$ г/моль.

Для приготовления раствора $K_2Cr_2O_7$ с $C(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,025M$ объемом 250 мл навеску $K_2Cr_2O_7$ массой около 0,3 г, взятую на аналитических весах, переносят в мерную колбу и растворяют в дистиллированной воде.

С использованием иодида и тиосульфата определяют многие окислители по методу замещения: Co(III), Cr(VI), H_2O_2 , MnO_2 , PbO_2 , V_2O_5 и др. Иодометрия является одним из лучших методов определения меди в сплавах, растворах солей меди и др. Определение основано на реакции:



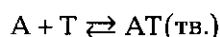
и последующем титровании раствором тиосульфата натрия.

6.6. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В осадительном титровании используют химические реакции, дающие практически нерастворимые, быстровыпадающие осадки постоянного состава. Применимость осадительной реакции для

целей титрования определяют, задав полноту связывания вещества А титрантом Т (заряды ионов опущены) в осадок АТ на 99,9%. Тогда доля не связанного в осадок вещества равна 0,1%. Если первоначальная концентрация А 0,1 моль/л, то при данной полноте связывания его концентрация в растворе $0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1/100 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.

Так как вещества реагируют в эквивалентных количествах, концентрация титранта Т в системе в точке эквивалентности также $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Следовательно, произведение растворимости полученного осадка АТ должно быть не больше $1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$ ($10^{-4} \times 10^{-4}$):



$$(K_s(AT) \leq [A][T] \leq 10^{-4} \cdot 10^{-4} = 10^{-8}).$$

Осадков точного состава, имеющих низкую растворимость ($K_s < 10^{-8}$), известно немного. Наиболее подходящи для этой цели осадки галогенидов, тиоцианатов, цианидов серебра и ртути(II), а также сульфата бария.

Известны несколько методов осадительного титрования.

Аргентометрическое титрование (аргентометрия): титрант — раствор AgNO_3 . Он образует осадки с ионами галогенидов (AgCl , AgBr , AgI), тиоцианатов (AgSCN) и цианидов (AgCN), для определения которых и используется.

Меркурометрическое титрование (меркурометрия): титрант — раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Метод применяют для определения ионов галогенидов (осадки Hg_2Cl_2 , Hg_2I_2 , Hg_2Br_2), тиоцианатов (осадок $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$).

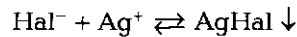
Сульфатометрическое титрование (сульфатометрия): титранты — растворы H_2SO_4 и BaCl_2 . Используют для определения сульфат-ионов и ионов солей бария (осадок BaSO_4).

Для определения конечной точки титрования с использованием реакций осадки применяют разные индикаторы. Подробнее эти методы будут рассмотрены ниже. Кроме того, для этой цели используют потенциометрический способ (см. гл. 7, потенциометрическое титрование).

6.6.1. Аргентометрия

Применяют две разновидности аргентометрического титрования: метод К. Мора (1806—1879) и метод К. Фаянса (1887—1975). В методе Мора индикатор — хромат калия, в методе Фаянса инди-

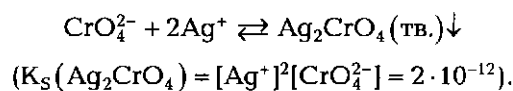
каторы — эозин и флюоресцеин. Основная титриметрическая реакция в аргентометрии:



где Hal^- — галогенид-ион (хлорид, бромид, иодид).

Этот простой, но довольно медленный способ дает лучшие результаты при определении ионов Br^- и I^- , так как они менее растворимы, чем AgCl .

Метод Мора относится к индикаторным способам титрования. Хромат-ион образует красно-коричневый осадок Ag_2CrO_4 , более растворимый, чем галогениды серебра:



Растворимость Ag_2CrO_4 (см. п. 2.3):

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \sqrt[3]{\frac{K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Аналогично можно рассчитать растворимости AgCl и AgBr :

$$S_{\text{AgCl}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$S_{\text{AgBr}} = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Поскольку растворимости AgCl и AgBr значительно меньше, чем Ag_2CrO_4 , из растворов при титровании Br^- или Cl^- сначала выпадают осадки AgBr и AgCl , и лишь после их полного осаждения образуется осадок хромата серебра. По завершении титрования осадки AgCl и AgBr окрашиваются в розовый цвет.

При применении хромата калия в качестве индикатора необходимо точно создавать его оптимальную концентрацию, так как избыток хромата калия может вызвать более раннее образование осадка хромата серебра вследствие неравномерного распределения K_2CrO_4 в растворе при титровании.

Рассчитаем, какой должна быть концентрация ионов CrO_4^{2-} , чтобы осадок Ag_2CrO_4 образовался только тогда, когда практически все ионы Cl^- окажутся оттитрованными.

$$K_S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12},$$

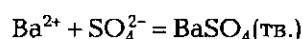
откуда

Этот метод гораздо дешевле аргентометрии, но имеет недостаток, связанный с тем, что соли ртути(II) чрезвычайно ядовиты.

В качестве индикатора применяют дифенилкарбазон, образующий с избытком ионов Hg_2^{2+} комплекс фиолетового цвета.

6.6.3. Сульфатометрическое титрование

Сульфатометрическое титрование разработано для определения ионов SO_4^{2-} и Ba^{2+} . Метод основан на образовании осадка сульфата бария:



В методе используют два титранта — 0,1М растворы серной кислоты (при определении ионов Ba^{2+}) или хлорида бария (при определении ионов SO_4^{2-}).

Индикаторами метода служат металлохромные индикаторы — нитрохромазо и органиловый А. Они в свободном виде имеют розовый цвет.

При завершении титрования ионов SO_4^{2-} эти индикаторы образуют с первой избыточной каплей раствора соли бария комплексные соединения фиолетового цвета.

6.7. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В настоящее время все шире используют биологические методы анализа, основанные на применении живых и растительных организмов. Они позволяют определять с высокой чувствительностью многие неорганические и органические физиологически активные соединения, что имеет большое значение при наблюдении за окружающей средой (воздухом, водой, почвой).

С их помощью можно сделать определения, которые невозможны в ряде случаев даже с применением сложного аналитического оборудования. Самое же главное — они позволяют быстро и своевременно оценить истинную опасность присутствия тех или иных веществ-загрязнителей в среде обитания, прогнозировать последствия их воздействия на живые организмы, хорошо дополняют методы химического и физико-химического анализа и расширяют возможности аналитической химии. Особенно привлекательны биологические методы для предварительного анализа; с их

помощью можно значительно упростить, сделать более целенаправленным детальный анализ.

Биологические методы анализа представляют совокупность методов качественного и количественного анализа химических соединений, основанных на использовании в качестве аналитических индикаторов живые организмы (биотестирование) и растения (биоиндикация). Эти методы анализа хорошо дополняют химические и физико-химические.

Живые организмы требуют для существования нормальной среды обитания — со строго определенным химическим составом. Изменение состава среды ведет к разного рода отклонениям в поведении, состоянии и развитии отдельных органов и организмов в целом.

Это проявляется в изменении характера поведения (скорости, траектории и частоты движения), интенсивности роста (количества и размера тел), скорости метаморфоза, состава крови, биоэлектрической активности органов и тканей; нарушении функций органов пищеварения, дыхания, размножения; патологии и даже способности выживать.

При выборе живого организма в качестве индикаторного принимают во внимание цель анализа, уровень организации этого организма и его особенности (индивидуальность, возраст, пол и т. д.), характер его взаимодействия с индицируемым веществом (механизм, направленность, продолжительность), природу среды (температуру, состав, рН) и воздействующих веществ, скорость появления и возможность фиксирования четкого, воспроизводимого и объективного ответного сигнала, т. е. время отклика, его чувствительность к малым содержаниям загрязнителей и т. д.

Для более полного и точного определения необходимых молекул, ионов, групп веществ часто используют сразу несколько индикаторных организмов с разной к ним чувствительностью.

Обычно чем сложнее индикаторный организм, тем большее число его жизненных функций реагирует на отклонение от нормального состава среды обитания, т. е. тем большее их число может выполнять роль индикатора, давая большую информацию о происходящих изменениях. При этом, однако, возрастает неоднозначность ответного сигнала. Чем выше организация организма, тем больше вероятность, что его реакция является комплексной, он реагирует как на воздействие загрязняющих компонентов (антропогенный фактор), так и на изменение общих условий существования (природный фактор). Поэтому для исключения такой зависимости используют биологические и растительные организ-

мы, наиболее селективные и чувствительные к определяемым веществам.

В биологических методах роль индикаторных организмов выполняют микроорганизмы, беспозвоночные, позвоночные, растения.

Из микроорганизмов широко используются бактерии некоторых видов, актиномицеты, плесневые грибы, дрожжи, водоросли. Микроорганизмы весьма распространены в природе (они присутствуют повсюду — в почве, водоемах, илах, воздухе), просты в культивировании и хранении; долго сохраняют необходимые свойства. В ходе анализа их культивируют на чистых и загрязненных питательных средах при фиксируемых условиях (температуре, рН, воздухообмене, влажности). Наблюдают за характером отклика в зависимости от среды обитания — регистрируют изменения внешнего вида, размеров и формы колоний. Обычно диаметр зон угнетения или разрастания, интенсивность изменения помутнения жидкости является линейной функцией концентрации определяемых веществ в загрязненной питательной среде в некотором ее интервале.

Продолжительность анализа с использованием быстрорастущих культур микроорганизмов составляет ~4—5 ч. Наблюдаемый эффект оценивают визуальными, оптическими, диффузионными и электрохимическими методами. Некоторые из них отличаются чрезвычайно высокой чувствительностью и селективностью. Так, некоторые микроорганизмы позволяют определять рибофлавин, никотиновую кислоту при их содержании 10^{-7} %. Фолиевая кислота обнаруживается при более низких концентрациях — до 10^{-10} %.

Для анализа ряда неорганических катионов и анионов широкое применение находят плесневые грибы определенного рода (*Aspergillus*). С их помощью можно определить содержание биогенных элементов на уровне 1—10 нг/л, например, цинка, меди, марганца, железа, молибдена.

Возможно также определение в почве усвояемых форм калия, фосфора, углерода, азота, серы. Токсическое действие на эти грибы оказывают нитраты ртути(II), кадмия, таллия, что, по-видимому, является следствием их взаимодействия с HS-группой молекулы белка микроорганизма. Из анионов наиболее токсичны для грибов гидроарсенит- и хромат-ионы.

Микроорганизмы широко применяют при контроле технологических процессов промышленного производства антибиотиков, витаминов и аминокислот; экспресс-определениях антибиотиков в крови, микробных бактерий в моче и других клинических и биохимических исследованиях.

Используется еще одно свойство микроорганизмов — способность концентрировать и выделять некоторые вещества из разбавленных растворов. В процессе жизнедеятельности микроорганизмы потребляют, усваивают и (или) накапливают их в своих клетках, очищая от них растворы, которые являются средой обитания. Способность некоторых микроорганизмов накапливать некоторые вещества находит применение в ряде технологических производств. Например, плесневые грибы используют для избирательного осаждения золота из хлоридных растворов. Эту способность используют и в качестве индикаторного признака загрязнения окружающей среды, особенно при миграции в ней токсичных веществ. Высокий коэффициент накопления фитопланктоном, например, его значения по тяжелым металлам составляют от 10^2 до 10^4 , по полихлорированным бифенолам — около $2 \cdot 10^5$. Вообще способность живых и растительных биоорганизмов накапливать в себе определенные вещества находит все большее применение для глобального и регионального наблюдения за окружающей средой. Достаточно вспомнить, что лучшим индикатором загрязнения автострад свинцом и кадмием является обычный подорожник.

Из беспозвоночных организмов в биологических методах обычно используют инфузорий, рачков, дафний. В качестве аналитических сигналов служат их двигательные реакции, некоторые физиологические показатели: выживаемость, частота движения ножек, окраска тел погибших организмов и некоторые другие параметры. Дафнии эффективно используются для оценки санитарно-гигиенического состояния вод. Это связано с простотой их культивирования в лабораторных условиях, а также высокой чувствительностью и избирательностью к действию разных токсичных органических веществ (табл. 6.4). Их реакция, легко фиксируемая с помощью специальной аппаратуры, является однозначным критерием оценки чистоты вод. Из других беспозвоночных применяют личинки комаров, жука долгоносика, дрозофилы. Регистрируя изменения скорости и траектории их движения, выживаемость, определяют наличие пестицидов в воде, экстрактах из почв, растительных и животных тканей. Используя эти же признаки для червей, например нематод, пиявок и коловраток, определяют микроколичества ионов серебра, кадмия, цинка и меди.

Из позвоночных обычно используют амфибий. На организме или отдельных изолированных органах и тканях лягушки проверяют физиологическую активность многих фармацевтических препаратов. Биопотенциал нервной ткани используют для определения концентрации кислот, щелочей, некоторых тяжелых металлов.

Таблица 6.4. Беспозвоночные и позвоночные организмы в роли аналитических индикаторов

Индикаторный организм	Определяемые соединения	Предел обнаружения, нг/л
<i>Беспозвоночные</i>		
Инфузории	Pb(II), Cd(II), Ag(I), Hg(II), Cu(II) Фурфурол, формальдегид	1—100 50
Дафнии	Фосфорорганические соединения Оловоорганические соединения	0,01 10
Личинки комара	Фосфорсодержащие пестициды	0,03—5,00
<i>Позвоночные</i>		
Амфибии	Cu(II), Zn(II), Mn(II)	0,06—1,00

Фиксация морфологических отклонений растений от нормы под действием загрязнителей лежит в основе биоиндикации. К морфологическим отклонениям растений относят изменение окраски листьев, хлороз, пожелтение, некроз (омертвление), увядание листвы и ее опадение. Существует специальная шкала некрозов. По ней оценивают интегральную степень загрязнения конкретной местности. Хорошими примерами растительных индикаторов являются обыкновенный кресс-салат и табак сорта BEL W3, который специально выведен для наблюдения за содержанием озона в промышленных районах. Даже малые дозы озона в атмосфере вызывают на листьях этого табака некротические пятна. Кресс-салат, выращенный в чашках Петри, служит хорошим тестом на загрязнение почвы и воды. Биологическими параметрами являются длина проростков и корешков, общая масса растений по сравнению с контрольными. Биоиндикацию проводят измерением ширины годичных колец, прироста в длину горизонтальных ветвей у контрольных деревьев. Данный способ оценки воздействия разных факторов позволяет проводить довольно точную биоиндикацию с малыми затратами.

Использование биологических методов анализа позволяет приблизить источник получения информации к среде, состав которой устанавливается. Этими методами можно анализировать составы почв и вод в полевых условиях, непосредственно на месте отбора проб.

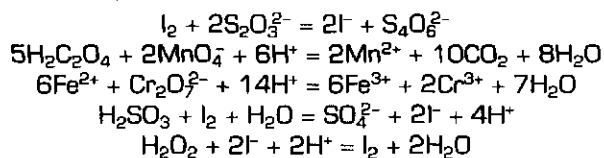
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На чем основан гравиметрический анализ?
2. Укажите достоинства гравиметрических методов и их недостатки.
3. Объясните понятие «фактор пересчета», или «аналитический множитель».
4. Какие формы осадка называют осаждаемой и гравиметрической?
5. Перечислите основные этапы гравиметрического определения.
6. Укажите требования к осаждаемой и гравиметрическим формам.
7. Почему осадки часто промывают не чистой водой, а разбавленным раствором электролита, содержащим одноименный с осадком ион?
8. Каковы причины загрязнений осадков?
9. Назовите условия получения крупнокристаллических осадков.
10. Укажите причины потерь при промывании кристаллических и аморфных осадков.
11. Какие примеси удаляются при прокаливании осадков?
12. Почему в гравиметрическом анализе используют избыточное количество осадителя?
13. Назовите приемы очистки осадков от примесей.
14. Дайте определение терминов «титрование», «титрант», «титруемое вещество», «индикатор», «точка эквивалентности», «конечная точка титрования».
15. В чем заключается сущность титриметрического метода анализа с визуальным фиксированием конечной точки титрования?
16. Каким требованиям должны удовлетворять реакции, лежащие в основе титриметрического определения? Дайте объяснения необходимости выполнения каждого требования к реакциям титрования.
17. Какие признаки можно положить в основу классификации титриметрических методов?
18. Какие методы различают в соответствии с: а) типом реакции титрования; б) способом определения конечной точки титрования; в) способом выполнения; в) природой растворителя?
19. В чем заключается сущность прямого, обратного (по остатку) и заместительного (по замещению) титрования? Приведите примеры.
20. Укажите основные составляющие титриметрической системы. Дайте краткую характеристику каждой из них.
21. Почему перед выполнением непосредственного титриметрического определения анализируемый раствор необходимо «под-

- готовить»? Что представляет заключительная стадия такой подготовки?
22. Почему анализируемую пробу переводят в мерную колбу?
 23. Как рассчитать массу навески или объем анализируемого раствора, необходимые для приготовления известного объема раствора, используемого для непосредственного титрования?
 24. Какой объем мерной колбы необходим для приготовления раствора, используемого для непосредственного титрования?
 25. Что такое титрант? Каким требованиям он должен удовлетворять?
 26. Как понять требование «титрант должен обеспечивать возможность необходимого количественного взаимодействия»? Объясните необходимость выполнения этого требования.
 27. Какими приемами можно повысить устойчивость титранта?
 28. Какую концентрацию должны иметь титранты? Объясните нижнюю и верхнюю границы допускаемого интервала их концентраций.
 29. Какими способами можно приготовить стандартные растворы? В чем сущность каждого из этих способов?
 30. Какими способами можно провести стандартизацию приготовленных растворов веществ? В чем сущность каждого из этих способов? Как рассчитывается концентрация раствора после стандартизации?
 31. В чем достоинства и недостатки метода пипетирования перед методом отдельных навесок?
 32. Что такое стандартное вещество? Каким требованиям оно должно удовлетворять? Какие стандартные вещества принято считать первичными и вторичными?
 33. Какие визуально наблюдаемые эффекты используют в титриметрии для индикации состояния системы?
 34. Что такое индикатор? Какие признаки можно использовать для классификации индикаторов, используемых в титриметрии?
 35. Что такое индикатор: а) присоединения (отдачи) ионов и электронов; б) обратимый и необратимый; в) внутренний и внешний; г) одно-, двухцветные и смешанные; д) специфические? Приведите примеры.
 36. Какие преимущества имеют смешанные индикаторы перед обычными цветными индикаторами?
 37. Укажите основные характеристики индикаторов.
 38. Что такое интервал перехода и показатель титрования индикатора? Какова связь между этими характеристиками?
 39. Какие условия выполняются при правильно выбранном индикаторе?
 40. Какова концентрация и объем добавленного раствора индикатора? Чем обусловлена их верхняя и нижняя границы?

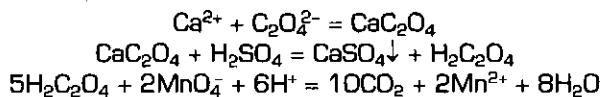
41. Какие погрешности совершаются при визуальном индикаторном фиксировании точки эквивалентности? В чем сущность каждой из них? Как можно уменьшить каждую из них?
42. Что такое «свидетель», титрование со «свидетелем»?
43. Какую допустимую величину может иметь общая индикаторная погрешность от общей погрешности титриметрического анализа?
44. В чем заключается сущность метода кислотно-основного титрования (протолитометрии)?
45. Растворы каких кислот и оснований используют в качестве индикаторов? Приведите примеры.
46. Какие первичные и вторичные стандартные вещества используют в ацидиметрии и алкалиметрии? Напишите реакции взаимодействия их с хлороводородной и серной кислотами.
47. Чем обусловлено различие в наборе кислот и оснований, применяемых при титриметрических определениях органических и неорганических веществ?
48. Как можно рассчитать концентрацию ионов гидроксония (гидроксида) и pH титруемых растворов при титровании сильных и слабых оснований (кислот) сильной кислотой (основанием): а) до т.э.; б) в т.э.; в) после т.э.?
49. Что такое кривая титрования, скачок титрования, линия нейтрализации, точка эквивалентности? Какие факторы и как влияют на них?
50. В каких координатах строят кривые титрования в протолитометрии? Какие выводы о титруемом веществе можно сделать по кривой титрования?
51. Чем отличаются кривые титрования сильных и слабых оснований сильными кислотами?
52. Как изменяется вид кривой, величина скачка и pH в точке эквивалентности при изменении: а) концентрации титруемого и стандартного раствора; б) величины константы основности (кислотности) титруемого вещества; в) температуры; г) порядка смешения растворов?
53. Какими параметрами характеризуют кислотно-основные индикаторы?
54. Объясните причины изменения окраски кислотно-основных индикаторов.
55. Изложите сущность метода комплексонометрии.
56. Назовите способы обнаружения конечной точки титрования в методе комплексонометрического титрования.
57. Что такое металлохромные индикаторы?
58. Каким требованиям должны соответствовать металлохромные индикаторы?
59. Как повысить селективность комплексонометрического титрования?

60. Приведите графическую формулу ЭДТА. Какова дентатность ЭДТА?
61. Почему на практике используют не ЭДТУ (этилендиаминтетрауксусную кислоту), а ее динатриевую соль?
62. Приведите графическую формулу комплексов двухзарядных ионов металлов с ЭДТА.
63. В каких условиях ионы кальция титруют раствором ЭДТА?
64. Почему комплексонометрическое титрование проводят с использованием буферных растворов?
65. Почему комплексонометрическое определение ионов кальция и магния проводят в щелочной среде?
66. Какова должна быть константа устойчивости комплекса металл-индикатор по сравнению с константой устойчивости комплекса металл-ЭДТА?
67. Назовите важнейшие металлохромные индикаторы.
68. Какие требования предъявляются к окислительно-восстановительным реакциям в титриметрическом анализе?
69. Какими способами можно зафиксировать конечную точку титрования в методах окисления-восстановления? Приведите примеры.
70. Определите молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакциях:

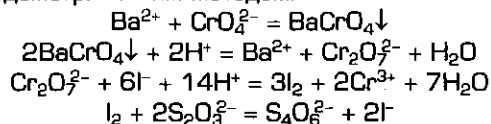


71. Определите эквиваленты для определяемого вещества и титранта:

а) кальция перманганатометрическим методом:



б) бария иодометрическим методом:



72. Какой рабочий раствор и индикатор применяют в методе перманганатометрического титрования?
73. Почему нельзя приготовить стандартный раствор $KMnO_4$ по точной навеске?
74. Какие стандартные вещества применяют для установления точной концентрации раствора $KMnO_4$?

75. Почему $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ является более удобным стандартным веществом, чем щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)?
76. Почему перманганатометрическое титрование проводят, как правило, в кислой среде?
77. Растворы каких веществ используют в иодометрии как рабочие?
78. Какие вещества определяют иодометрическим титрованием по замещению? Приведите примеры.
79. Какие требования предъявляются к реакциям в осадительном титровании?
80. Назовите способы обнаружения конечной точки осадительного титрования.
81. Можно ли провести осадительное титрование без индикатора?
82. Приведите пример проведения осадительного титрования с индикацией по образованию окрашенного осадка.
83. Приведите пример осадительного титрования с индикацией по окрашиванию раствора.
84. Приведите пример осадительного титрования с индикацией по окрашиванию продукта осаждения.
85. Что составляет основу биологических методов анализа?
86. Что используют в качестве аналитического сигнала в биологических методах?
87. Какие организмы используют в биоиндикации?
88. Какие факторы следует принимать во внимание при выборе индикаторного организма?
89. Для решения каких задач аналитической химии применяют живые организмы?
90. Какие морфологические признаки используют в биоиндикации? Приведите примеры.
91. Каким образом, используя биоиндикацию, обнаруживают присутствие озона в атмосфере?

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа, называемые еще *электроаналитическими* или *электроанализом*, основаны на явлениях, происходящих на электродах или в межэлектродном пространстве.

В качестве аналитического сигнала в электрохимических методах используются параметры, величина которых связана с концентрацией (активностью) или массой определяемого компонента.

Например, разность потенциалов электродов, сила тока, количество электричества, электропроводность, омическое сопротивление, емкость.

Электрохимические методы анализа широко используются:

- для аналитического контроля различных технологических процессов получения неорганических и органических веществ;
- при анализе экологических и биологических объектов;
- в физико-химических исследованиях, например, кинетики реакций, строения органических соединений, процессов комплексообразования.

Современные варианты электрохимических методов анализа характеризуются:

- широким диапазоном определяемых содержаний исследуемых компонентов от 100 (кулонометрия) до $10^{-10}\%$ (инверсионные методы);
- избирательностью и экспрессностью в сочетании с относительно невысокой стоимостью аппаратуры и простотой выполнения определений.

Многие из этих методов легко автоматизируются и компьютеризируются.

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Используемые в электрохимических методах анализа процессы протекают в *электрохимической ячейке*, составной частью которой являются *электроды* и *электролит*. Проводимость электролита обеспечивается направленным движением ионов, а металлических электродов — электронами. На границе раздела фаз «металлический электрод — электролит» из-за протекания электрохимических реакций происходит переход от электронной к ионной проводимости (или наоборот).

Электрохимическая ячейка содержит два или три электрода, один из которых называется *индикаторным* или *рабочим*. Этот электрод является чувствительным элементом (датчиком) электрохимической ячейки, реагирующим на изменение состава анализируемого раствора (электролита). Если протекающие на этом электроде процессы не оказывают существенного влияния на состав раствора, его называют индикаторным. В том случае, если же они существенно влияют на состав раствора, электрод принято называть рабочим.

Второй электрод ячейки является элементом электрохимической цепи и играет роль *противозэлектрода*.

В трехэлектродной ячейке, кроме индикаторного электрода и электрода сравнения (применяемого для контроля потенциала), дополнительно используют вспомогательный электрод (противозлектрод). Электрический ток протекает между индикаторным (рабочим) и вспомогательным электродами.

В простейшей двухэлектродной ячейке второй электрод совмещает функции противозэлектрода и электрода сравнения, хотя, строго говоря, таковым он не является.

Электрохимические ячейки могут работать в режимах *гальванического элемента* или *электролитической ячейки*. Гальваническим элементом называют электрохимическую ячейку, процессы окисления-восстановления в которой на электродах протекают самопроизвольно (разность потенциалов называют *электродвижущей силой*; ЭДС > 0). Если же эти процессы протекают под действием внешнего приложенного напряжения (ЭДС < 0), ее называют электролитической.

Ток может протекать или не протекать через индикаторный электрод (плотность тока $i \neq 0$ или $i = 0$), соответствующие потенциалы электрода равны $E_{i \neq 0}$ и $E_{i = 0}$. Разность потенциалов

$E_{i \neq 0} - E_{i=0}$ называют *поляризацией электрода* ΔE . Если происходит обратимая реакция и равновесный потенциал $E_{\text{равн}} = E_{i=0}$, то разность потенциалов $E_{i \neq 0} - E_{\text{равн}}$ называют *перенапряжением*.

Известно много электрохимических методов (и их вариантов), предложены различные способы их классификации.

Наиболее простая классификация электрохимических методов — по измеряемому параметру электрохимической ячейки. По этому признаку различают *потенциометрию, кулонометрию, электрогравиметрию, вольтамперометрию, кондуктометрию* и др.

Указанные методы можно подразделить на две группы:

- основанные на протекании электродной реакции (потенциометрия, кулонометрия, электрогравиметрия, вольтамперометрия);
- не связанные с протеканием электродной реакции (кондуктометрия, диэлектрометрия).

Среди первой группы можно выделить методы, в которых:

- протекающая электродная реакция практически не изменяет концентрацию определяемого вещества в объеме раствора и в приэлектродном слое (потенциометрия);
- наличие электродной реакции приводит к существенному изменению концентрации определяемого вещества в приэлектродном слое раствора (вольтамперометрия);
- в электродной реакции участвует все количество вещества в растворе (кулонометрия).

По способу выполнения анализа различают методы:

- прямые (потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия, кондуктометрия и др.);
- косвенные (титриметрические методы с электрохимическим или другим способом индикации конечной точки титрования) — потенциометрическое, кулонометрическое, амперометрическое, кондуктометрическое титрование.

Следует отметить, что в аналитической практике наибольшее использование нашли электрохимические методы, основанные на протекании электродных реакций, отличающиеся большей избирательностью и чувствительностью.

7.2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Прямая потенциометрия основана на измерении равновесных потенциалов и использовании зависимостей между их величинами и *активностью* (концентрацией) определяемого компонента

в растворе. В разбавленных растворах активность a и равновесная концентрация C равны, но в других случаях $a < C$. Кроме того, для твердых или газообразных фаз $a = 1$. Аналитическим сигналом в потенциометрии является потенциал индикаторного электрода, измеренный относительно электрода сравнения, т. е. разность потенциалов (ЭДС). В потенциометрии электрохимическая ячейка является гальваническим элементом, состоящим из двух электродов, потенциалы которых обратимо изменяются в зависимости от состава исследуемого раствора. Измерения необходимо проводить в условиях, близких к равновесным, т. е. в отсутствие тока или при малом его значении.

7.2.1. Индикаторные электроды и электроды сравнения

Индикаторный электрод — это электрод гальванической ячейки, который обратимо реагирует на изменение активности (концентрации) определяемого компонента в растворе. В качестве индикаторных электродов в потенциометрических методах анализа применяют металлические и мембранные ионоселективные электроды (ИСЭ).

Металлические электроды (например Ag, Hg), потенциал которых является функцией собственных ионов в растворе. В этом случае металлическая фаза (металл) электрода является восстановленной формой, а ионы этого металла — окисленной формой обратимой окислительно-восстановительной системы. Например, для серебряного индикаторного электрода в соответствии с обратной реакцией, зависимость потенциала от активности ионов серебра выражается уравнением Нернста:

$$E_p = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \cdot \lg a(Ag^+) \quad (7.1)$$

Металлические электроды указанного типа называют *электродами первого рода*. К ним относится и стандартный водородный электрод. Однако потенциал, являющийся функцией активности (величина которой близка к значению концентрации в разбавленных растворах) соответствующих ионов, описываемый уравнением Нернста устанавливается лишь для некоторых металлов. На поверхности ряда других металлов образуются оксидные пленки. При этом сами металлы и пленки могут взаимодействовать с компонентами исследуемого раствора (ионами H_3O^+ , OH^- , ионами

благородных металлов, окислителями и восстановителями других систем и др.). По этим причинам большинство металлов не может быть использовано для определения активности (концентрации) собственных ионов.

Электроды из благородных металлов (платина, палладий, золото) являются индикаторными для окислительно-восстановительных систем. В этом случае металлы являются лишь переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и наоборот. Для обратимых окислительно-восстановительных реакций их потенциалы являются функцией отношения активностей окисленной и восстановленных форм системы. Электроды из платины (и золота) используют при потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

Электроды из некоторых металлов пригодны и для определения анионов, образующих с ионами этих металлов труднорастворимые или комплексные соединения. В этом случае их называют *электродами второго рода*. Так, для серебряного электрода в растворе, содержащем хлорид-ионы, учитывая, что

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{K_s(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}^-)} \quad (7.2)$$

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_s(\text{AgCl}) - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-) = \\ &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^+, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-) \end{aligned} \quad (7.3)$$

Использованию таких электродов в качестве индикаторных мешает наличие в исследуемом растворе сильных окислителей, а также анионов, образующих менее растворимые соединения с ионами металла, чем определяемые анионы.

Ионоселективные электроды. В настоящее время интенсивно развиваются потенциометрические методы с использованием мембранных ионоселективных электродов (ИСЭ). Особенно успешно применяют в аналитических целях прямую потенциометрию с мембранными электродами (рН-метрия и ионометрия).

Ионоселективным электродом называется электрохимический датчик на основе мембраны, потенциал которой линейно зависит от логарифма активности (концентрации) определяемого иона в растворе и внутреннего электрода сравнения. В отличие от металлических электродов возникновение потенциала здесь связано с обменом ионов между материалом мембраны и раствором, т.е. с ионной проводимостью.

Основной частью таких электродов является проницаемая для одного из ионов (полупроницаемая) мембрана.

Различают ИСЭ с твердыми и жидкими мембранами. Твердые мембраны могут быть гомогенными (монокристаллические, стекла) или гетерогенными (инертный носитель с твердым электроноактивным компонентом: кристаллические вещества, комплексные соединения, ионообменники).

Жидкие мембраны представляют собой раствор электроноактивного компонента (комплексные соединения, физиологически активные вещества, ионообменники) в органическом растворителе, несмешивающемся с водой, отделенный от водного раствора полупроницаемой инертной мембраной. К этой же группе электродов относятся пленочные (жидкое электроноактивное вещество внедрено в полимерную матрицу) и ферментные (продукт взаимодействия определяемого вещества с ферментом приводит к появлению соответствующего аналитического сигнала).

При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС ячейки (табл. 7.1).

Отметим, что мембрана ИСЭ контактирует с растворами, содержащими определяемый ион. Активность (концентрация) этого иона a_i во внутреннем растворе постоянна и для потенциала ИСЭ справедливо следующее уравнение:

$$E_{\text{ИСЭ}} = \text{const} \pm \frac{0,059}{z_i} \lg a_i, \quad (7.4)$$

где постоянный член (const) объединяет все величины, не зависящие от активности определяемого иона в анализируемом растворе a_i , знак «+» или «-» зависит от заряда иона z_i .

Электроды сравнения. Потенциал индикаторного электрода измеряют по отношению к электроду, потенциал которого должен быть постоянным. Этот электрод называют электродом сравнения. Строго говоря, не обязательно знать численное значение потен-

Таблица 7.1. Измерение ЭДС с использованием ИСЭ

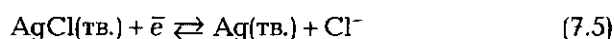
E_1	E_3	E_4	$E_{\text{дифф}}$	E_2
Ag/AgCl, KCl Внутренний электрод сравнения	$a = \text{const}$ Внутренний раствор	Мембрана	a_i Анализируемый раствор	KCl, AgCl/ Ag Внешний электрод сравнения
Ионоселективный электрод (ИСЭ)				

циала этого электрода, но должны выполняться следующие требования:

- его потенциал должен быть воспроизводим при измерениях и существенно не изменяться при протекании через него небольших токов;
- состав анализируемого раствора не должен влиять на его потенциал.

В настоящее время в качестве электродов сравнения в потенциометрии используют преимущественно электроды второго рода — хлоридсеребряный и каломельный (соответственно х.с.э. и нас.к.э. с насыщенными растворами KCl).

Электродные реакции при работе этих электродов:



Зависимости потенциалов электродов от активности хлорид-ионов в соответствии с этими реакциями и уравнением Нернста описываются следующими выражениями (при 25 °С):

$$E = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-) \quad (7.7)$$

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a^2(\text{Cl}^-) = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-) \quad (7.8)$$

7.2.2. Ионометрия, рН-метрия

Ионометрия — простой и удобный прямой метод определения многих ионов в растворе. Современные приборы для прямой потенциометрии называют иономерами. Они могут быть использованы при наличии соответствующих индикаторных электродов (и электродов сравнения) для определения концентрации (активности) различных ионов, включая определение $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+)$. В настоящее время промышленностью выпускаются портативные ионометры (рН-метры), позволяющие проводить потенциометрические измерения в лабораторных и полевых условиях.

Широкое применение нашла рН-метрия с использованием стеклянного электрода. Перед работой стеклянный электрод выдерживают некоторое время в 0,1М HCl. Потенциал подготовленного таким образом электрода описывается уравнением:

$$E = k + 0,059 \lg C(\text{H}^+) = k - 0,059 \text{pH}, \quad (7.9)$$

где $k = \text{const}$ зависит от сорта стекла и устройства электрода.

В основе определения рН лежит уравнение (7.9). Для его использования необходимо знать величину k . Поэтому при измерениях градуируют стеклянный электрод по буферным растворам с известными и устойчивыми значениями рН. Приведем для примера состав и рН некоторых буферных растворов (при 25 °С):

- 0,05М гидрофталат калия, рН 4,00;
- 0,025М дигидрофосфат калия и гидрофосфат натрия, рН 6,86;
- 0,01М тетраборат натрия, рН 9,18.

После градуировки электроды тщательно промывают, помещают в анализируемый раствор и измеряют рН этого раствора при перемешивании.

Этот же прием используют и при работе с другими ИСЭ, приготавливая ряд растворов с известными концентрациями (активностями) анализируемых ионов. Строят градуировочные графики зависимости ЭДС от отрицательного десятичного логарифма концентрации определяемого иона и далее по градуировочной зависимости определяют искомую концентрацию.

Данным методом можно определять концентрации таких ионов, как галогениды (фторид, хлорид, бромид, иодид), нитрат, калий, натрий, кальций, кадмий, свинец, медь, играющих важную роль в санитарных и медико-биологических исследованиях.

7.2.3. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование проводят в отсутствие тока ($I = 0$) или при малой его величине ($I \neq 0$), используя различные химические реакции: кислотно-основные, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. К этим реакциям предъявляются те же требования, что и в титриметрических методах с использованием индикаторов. Существенное изменение потенциала (ЭДС) наблюдается вблизи точки эквивалентности, при этом до точки эквивалентности потенциал определяется одной индикаторной полуреакцией, а после ее достижения — другой. На величину скачка титрования влияет ряд факторов: концентрация веществ, константа равновесия реакций, погрешность определения точки эквивалентности и др.

При проведении кислотно-основных реакций в качестве индикаторного можно применять любой электрод с рН-функцией. Чаще всего для этих целей используют стеклянный электрод. Индикаторным электродом при использовании окислительно-

восстановительных реакций служит платиновый электрод. В осадительном титровании при определении галогенид-ионов применяют серебряный электрод.

Ионоселективные электроды можно использовать в качестве индикаторных для титрования, если электрод чувствителен к определяемому иону или иону титранта.

Конечную точку титрования (КТТ) в потенциометрическом титровании находят различными способами. Для графического нахождения КТТ строят кривую титрования в интегральной форме или в виде первой или второй производных (рис. 7.1). Кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности при равенстве числа электронов в обеих полуреакциях (окисления и восстановления).

Используется и другой прием нахождения КТТ — титрование до заданного потенциала.

При этом предварительно оценивают потенциал в конечной точке по кривой титрования. Наиболее часто этот вариант титрования применяют в автоматических потенциометрических титраторах.

Потенциометрическое титрование в отсутствие тока ($I = 0$) при работе с необратимыми редокс-парами затруднено вследствие неустойчивого потенциала рабочего электрода. В таких случаях титрование проводят при малых токах ($I \neq 0$). Это позволяет ускорить процесс и получить устойчивую величину измеряемой разности потенциалов ΔE . Можно использовать один индикаторный электрод (вместе с электродом сравнения) или два поляризованных электрода (без электрода сравнения). Форма кривых титрования в координатах $\Delta E - V$ зависит в последнем случае от обратимости компонентов системы «вещество — титрант».

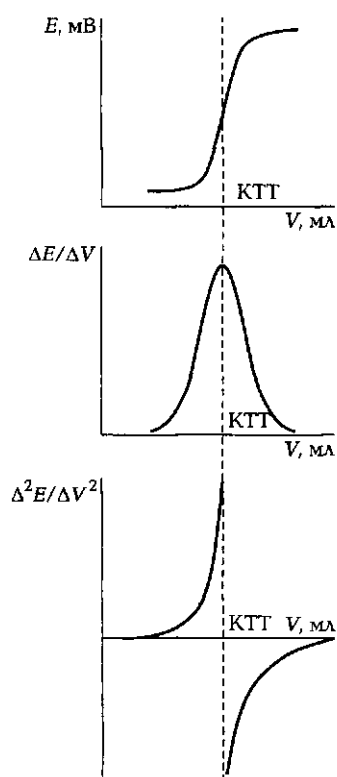


Рис. 7.1. Графические способы нахождения конечной точки титрования

7.3. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, израсходованного на электропревращение определяемого вещества. Связь между массой, полученной после электропревращения (электролиза) вещества, и затраченным количеством электричества определяется объединенным законом Фарадея:

$$m = \frac{MQ}{zF}, \quad (7.10)$$

где m — масса вещества, г; M — молярная масса вещества, г/моль; Q — количество электричества, Кл; z — число электронов, участвующих в электродной реакции; F — постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль).

Кулонометрические методы обладают существенным преимуществом перед большинством других методов анализа. Это связано с тем, что в соответствии с уравнением (7.10) коэффициент пропорциональности между аналитическим сигналом (Q) и массой определяемого вещества (m) включает только физические константы (табулированные величины). Поэтому при использовании кулонометрических определений не требуется проводить градуировку аналитического сигнала по стандартным образцам (растворы сравнения), что является необходимым условием для большинства современных физических и физико-химических методов анализа.

Кроме того, кулонометрические методы анализа обеспечивают получение результатов с лучшей воспроизводимостью, чем большинство других методов анализа при определении как малых, так и сравнительно больших содержаний; они более экспрессны и легко автоматизируются.

В зависимости от характера происходящих электродных процессов кулонометрические методы разделяются на прямую и косвенную кулонометрию (кулонометрическое титрование).

В случае прямой кулонометрии определяемое вещество непосредственно подвергается электролизу (электрохимическому превращению).

В кулонометрическом титровании при электролизе вспомогательного реагента получают (генерируют) титрант, вступающий в химическую реакцию с определяемым веществом. Зная количество электричества, израсходованное на получение титранта, рас-

считывают массу анализируемого компонента. При этом не имеет значения, проходит или не проходит электрохимическая реакция определяемого вещества, т.е. является или не является электрохимически активным оно само.

Кулонометрические определения можно осуществлять, задавая (контролируя) потенциал рабочего электрода или величину тока электролиза.

В соответствии с контролируемым параметром кулонометрические методы разделяют на две группы:

- *потенциостатические*, в которых потенциал рабочего электрода остается неизменным в течение всего времени электролиза;
- *гальваностатические (амперостатические)*, в которых сила тока в течение всего времени электролиза поддерживается постоянной.

Закон Фарадея позволяет оценить, сколь низкие содержания веществ можно определить кулонометрическим методом анализа. Так, если провести электролиз вещества с молярной массой эквивалента, равной 100 г/моль в течение 20 мин при силе тока 10^{-6} А, т.е. затратить около 10^{-3} Кл электричества, то можно определить 1 мкг (10^{-6} г) этого вещества.

Современная аппаратура позволяет надежно измерять и более слабые токи, например, ниже 10^{-8} А, и значительно меньшие количества электричества (10^{-4} — 10^{-6} Кл). В связи с этим кулонометрические методы можно использовать для определения нанограммовых количеств вещества (10^{-9} г).

При использовании кулонометрического метода анализа необходимо выполнение определенных условий.

Прежде всего, электролиз должен осуществляться со 100 % *выходом по току*.

Следовательно, количество электричества должно полностью расходоваться на основную электродную реакцию.

Выход по току менее 100 % может быть обусловлен затратами электричества на такие побочные электродные процессы, как электролиз растворителя, восстановление и окисление примесей, реакции с участием материала электрода, вторичные электродные реакции окисления и восстановления первоначально полученных продуктов электролиза.

Кроме 100 % выхода по току для осуществления анализа необходимо определить момент окончания электродной реакции в прямой кулонометрии и химической реакции в кулонометрическом титровании, а также точно измерить *количество электричества*, затраченное на проведение электрохимической реакции.

7.3.1. Прямая кулонометрия

Потенциостатический вариант прямой кулонометрии используется для определения растворенных веществ и основан на проведении электродной реакции определяемого вещества при постоянном потенциале рабочего электрода. Для выполнения определения используют трехэлектродную ячейку с рабочим электродом, на котором протекает основная электрохимическая реакция, вспомогательным электродом и электродом сравнения (контроль потенциала рабочего электрода).

Постоянное значение потенциала рабочего электрода поддерживается автоматическим устройством — *потенциостатом*, который также может работать и в режиме *гальваностата*, поддерживая постоянное значение тока.

Поскольку концентрация определяемого вещества в растворе в процессе электролиза снижается, то сила тока в цепи также непрерывно уменьшается. Зависимость силы тока от времени электролиза в перемешиваемом растворе выражается экспоненциальной кривой (рис. 7.2, а), асимптотически приближающейся к обеим осям координат, и описывается уравнением:

$$I_t = I_0 e^{-kt} = I_0 e^{-\frac{DS}{\delta V} t}, \quad (7.11)$$

где I_t — сила тока в любой момент времени; I_0 — сила тока в начальный момент электролиза; D — коэффициент диффузии определяемого вещества; S — площадь поверхности электрода;

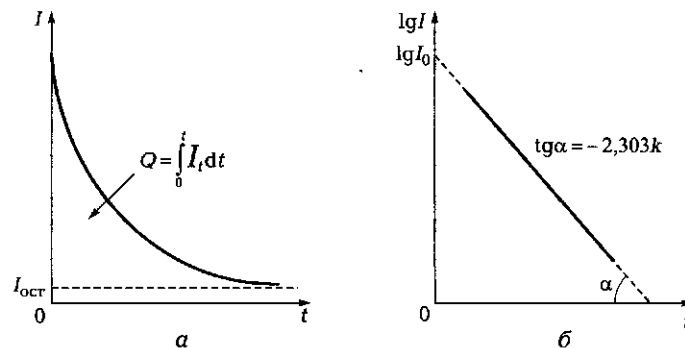


Рис. 7.2. Изменение тока электролиза во времени в потенциостатической кулонометрии

V — объем анализируемого раствора; t — время электролиза; δ — толщина диффузионного слоя.

Теоретически окончание электролиза, когда I и C определяемого компонента равны нулю, достигается при $t = \infty$. На практике измерения чаще всего завершают, когда I_t равно остаточному (фоновому) току $I_{\text{ост}}$ (см. рис. 7.2, а). Параметры I_0 и k находят графически (рис. 7.2, б), затем определяют величину Q по формуле

$$Q = \frac{I_0}{2,303 \cdot k}. \quad (7.12)$$

Для более точного измерения количества электричества используют специальные устройства — *кулонометры* и *интеграторы*, включаемые в цепь установки для кулонометрического анализа.

Электрохимические кулонометры представляют собой электролизеры, в которых со 100 % выходом по току протекает электрохимическая реакция с известной стехиометрией.

По принципу определения количества вещества различают кулонометры различных типов: электрогравиметрические, титриметрические, газовые и др.

Работа *электрогравиметрических кулонометров* основана на осаждении при электролизе металла на платиновом электроде и определении массы этого осадка путем взвешивания. Чаще других используются серебряный и медный кулонометры. Легко вычислить, что при прохождении 1 Кл электричества осаждаются соответственно 1,118 мг серебра и 0,329 мг меди.

В *титриметрических кулонометрах* при электрохимическом окислении или восстановлении происходит образование растворимых продуктов, которые затем титруют соответствующими рабочими растворами.

Газовые кулонометры позволяют определять количество электричества по объему газов, выделившихся в результате электрохимической реакции. Простейший из них — кулонометр, в котором, например, при электролизе воды измеряют объемы выделяющихся кислорода и водорода. Их приводят к нормальным условиям и по объему смеси вычисляют израсходованное количество электричества.

В настоящее время для определения Q применяют электронные интеграторы, что позволяет производить числовой отсчет в кулонах или массовых долях определяемого вещества. Одним из основных достоинств интеграторов является высокая точность определения малых количеств электричества (до 0,01 %).

Потенциостатическая кулонометрия отличается высокой избирательностью определения, что обеспечивается выбором потенциала рабочего электрода, при котором осуществляют необходимую электродную реакцию.

В качестве рабочих электродов чаще всего используют платиновые или ртутные электроды с большой поверхностью. Ртуть в виде слоя на дне электролизера применяют преимущественно для процессов восстановления в катодной области потенциалов, платину — для процессов окисления в анодной области.

Потенциостатическая кулонометрия широко используется при анализе веществ высокой чистоты для определения как основных компонентов, так и примесей. Большой интерес представляет анализ благородных металлов и сплавов на их основе. Особенно актуально применение потенциостатической кулонометрии для определения содержания основного вещества с большой точностью ($S_r = 0,002 - 0,005$).

С применением катодного восстановления разработаны методики определения меди, висмута, кобальта, никеля, свинца и др. (восстановление до металла), хрома(VI), железа(III) (восстановление до более низких степеней окисления), нитро- и галогенпроизводных органических соединений. Анодное окисление на платине и серебре положено в основу методик определения галогенидов, тиоцианатов, мышьяка(III), железа(II), хрома(II) и др.

Нижняя граница определяемых концентраций для этого метода составляет 10^{-6} моль/л и обусловлена величиной остаточного тока. Поскольку для анализа можно использовать малые объемы проб, то абсолютные количества определяемых компонентов в микрокулонометрическом варианте составляют $10^{-7} - 10^{-8}$ г.

Погрешность прямых кулонометрических определений при контролируемом потенциале зависит от способа измерения количества электричества. Относительная погрешность обычно составляет 0,001—0,05.

Гальваностатический (амперостатический) вариант прямой кулонометрии основан на проведении электролиза определяемого вещества при постоянной силе тока и находит применение только для определения веществ, находящихся на поверхности рабочего электрода в твердом состоянии (например, металлов, малорастворимых солей, оксидов).

Гальваностатическую кулонометрию используют для определения толщины металлических покрытий (процессы анодного окисления), оксидных пленок (процессы катодного восстановления), пленок солей (например, хлорида серебра).

Нижняя граница определяемых содержаний для прямой амперостатической кулонометрии составляет около 10^{-8} г.

7.3.2. Кулонометрическое титрование

Этот вариант кулонометрического анализа относится к *косвенной кулонометрии* и используется для определения растворенных веществ. Метод основан на взаимодействии определяемого вещества с титрантом, который получают (генерируют) путем электролиза вспомогательного реагента. Титрант в этом случае называют *электрогенерированным*.

В кулонометрическом титровании применяются внутренний и внешний способы генерирования титранта. В первом из них титрант получают в том же растворе, который содержит анализируемый компонент. Реже используют генерирование титранта в отдельной электролитической ячейке с последующим введением его в раствор анализируемого вещества (внешняя генерация).

Кулонометрическое титрование можно применять для определения как неэлектроактивных, так и электроактивных веществ. В первом случае электродная реакция используется только для получения титранта, во втором случае и само определяемое вещество может принимать участие в реакции на рабочем (генераторном) электроде. Наиболее часто кулонометрическое титрование осуществляют при постоянной силе тока, т. е. в гальваностатическом режиме.

При выборе вспомогательного компонента, из которого генерируется титрант, руководствуются тем, что он должен разряжаться на электроде при сравнительно низких потенциалах, в противном случае возможны побочные реакции (например, разряд молекул растворителя). Кроме того, концентрация этого компонента должна быть сравнительно высокой (в 1 000 и более раз превышать концентрацию определяемого вещества). В этом случае он служит своеобразным буфером, препятствующим смещению потенциала рабочего (генераторного) электрода до значений, при которых возможны побочные электродные реакции. В ряде случаев сам генераторный электрод является вспомогательным реагентом. Так, за счет окисления серебряного и ртутного электродов получают генерируемые ионы Ag(I) , Hg(II) и Hg(I) , широко используемые в кулонометрическом титровании.

Таким образом, в кулонометрическом титровании, как и в обычных титриметрических методах, используются химические реак-

ции между определяемым веществом и титрантом. Но, в отличие от других титриметрических методов, титрант получают электрохимически. Определения основываются на нахождении количества электричества, что, при постоянном значении тока, сводится к измерению времени электролиза от начала до завершения титрования. Вновь можно заметить аналогию между обычным титрованием и кулонометрическим: измерение объема титранта соответствует измерению времени, а концентрация рабочего раствора — величине тока электролиза. Наконец, как и для других титриметрических методов, при использовании кулонометрического титрования необходимо определить момент завершения химической реакции, т.е. КТТ.

Большинство методов определения КТТ, используемых в титриметрии, пригодны и для кулонометрического титрования. Широко применяемые в обычном титровании визуальные индикаторные методы в кулонометрическом титровании применяются редко. Значительно чаще используются инструментальные методы индикации: потенциометрические, амперометрические, фотометрические. Применение того или иного способа индикации зависит от физико-химических свойств компонентов титриметрической реакции.

Чувствительность кулонометрического титрования зависит от способа определения КТТ. Наиболее чувствительными являются амперометрические и спектрофотометрические методы индикации, позволяющие определять более низкие содержания веществ.

Методы кулонометрического титрования разработаны для всех типов химических реакций: кислотно-основных, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления.

Наибольшее распространение получили кулонометрические методы титрования генерированными окислителями и восстановителями. Одним из примеров является кулонометрическое определение микропримесей воды генерированным иодом в органических растворителях. Преимущество кулонометрического метода перед обычными классическими заключается в определении малых содержаний (10^{-4} — 10^{-5} % масс.) с высокой точностью (относительная погрешность 0,01—0,02).

Кулонометрия во многих случаях позволяет осуществить титрование, которое нельзя выполнить обычными классическими методами. В качестве примера можно указать методики, в которых используются неустойчивые или с большим трудом получаемые титранты, такие как хлор, бром, Cr(II) , Ag(II) , Cu(I) и др. Кроме того, кулонометрическое титрование не требует приготовления стан-

дартных растворов, при выполнении анализа раствор не разбавляется, процесс может быть легко автоматизирован.

7.4. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вольтамперометрия — электрохимический метод анализа и исследования, основанный на регистрации и использовании зависимости между силой тока в цепи электролитической ячейки и напряжением (потенциалом). Различают прямую и косвенную вольтамперометрию. Косвенную вольтамперометрию называют амперометрическим титрованием.

В качестве индикаторных электродов в вольтамперометрии используют стационарные и вращающиеся металлические (ртуть, платина, золото) и углеродные (графит, стеклоуглерод, углесталл) микроэлектроды, а также ртутный капающий электрод (РКЭ). Вольтамперометрию с РКЭ называют полярографией или полярографическим методом анализа. Этот метод был предложен в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским. В 1959 г. Я. Гейровский был удостоен Нобелевской премии за работы в области электроанализа.

Для прямой вольтамперометрии и амперометрического титрования наиболее часто используют вращающиеся дисковые электроды из углеродных материалов, платины или золота.

Такие электроды существенно отличаются от РКЭ. Поверхность этих электродов при получении вольтамперных кривых не возобновляется и часто загрязняется продуктами электродной реакции. Поэтому для получения надежных результатов необходимо перед регистрацией каждой новой вольтамперной кривой проводить очистку поверхности электрода. Для этой цели используют химическую обработку азотной кислотой, механические (полировку мелкодисперсным оксидом алюминия) и электрохимические способы (выдерживание электрода при некотором положительном или отрицательном потенциале). Углеродные и платиновые электроды (в отличие от ртутных) могут быть использованы главным образом для анодных процессов, т. е. процессов окисления.

Вольтамперометрию на графитовом индикаторном электроде используют при изучении органических соединений, имеющих функциональные группы, способные окисляться: гидроксо-, тио-, amino- и др.

Особенностью вольтамперометрии является то, что сила тока в цепи зависит от процессов, происходящих на микроэлектроде. Так

как за время измерения электропревращению подвергается лишь малая доля определяемого вещества, то хорошо воспроизводимые результаты измерений можно получить для одного и того же раствора в течение длительного времени.

Вольтамперометрические методы анализа разделяются на классические и релаксационные. В классических методах потенциал индикаторного электрода меняется во времени медленно и исследуемые процессы близки к равновесным. В релаксационных методах в равновесной системе резко изменяют потенциал электрода или ток и изучают поведение электрода при переходе из неравновесного состояния, вызванного вышеуказанными внешними причинами, в равновесное.

К классическим методам относится постоянно-токовая полярография с малой скоростью линейной развертки напряжения (1—5 мВ/с). Осциллографическая, импульсная и переменноточковая полярография являются примерами релаксационных методов.

В полярографии РКЭ формируется в виде небольших по размеру растущих капелек ртути, периодически вытекающих из стеклянного капилляра малого диаметра, что обеспечивает хорошую воспроизводимость площади поверхности и ее постоянное обновление (рис. 7.3); РКЭ можно использовать в достаточно широкой области потенциалов от +0,4 до -1,5 В: ограниченной в анодной области — реакцией окисления ртути, а в катодной области выделением водорода за счет восстановления ионов H^+ .

7.4.1. Постоянно-токовая полярография

Этот вариант полярографии (см. рис. 7.3) основан на изучении зависимости между силой постоянного тока и напряжением, подаваемым на РКЭ при электролизе раствора, содержащего определяемое вещество и фоновый электролит (фон). Добавление фона увеличивает проводимость раствора и соответственно уменьшает омическое сопротивление R .

Электрический ток, протекающий через ячейку, связан с фарадеевскими электрохимическими реакциями (фарадеевские токи основной реакции и микропримесей) и зарядением *двойного электрического слоя* (ток заряжения; индикаторный электрод с прилегающим раствором рассматривается как конденсатор) и определяется скоростью электродной реакции и размерами электрода. Мерай скорости, таким образом, является плотность тока $i = I/S$ (S — площадь поверхности электрода).

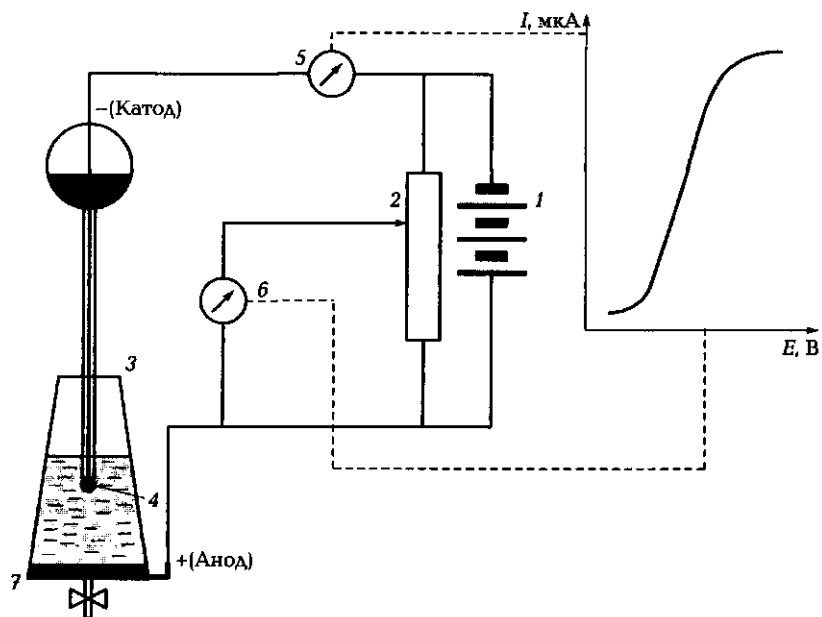


Рис. 7.3. Установка и вид получаемой полярографической кривой:
 1 — источник напряжения; 2 — реохорд; 3 — ячейка; 4 — ртутный капающий электрод; 5 — гальванометр; 6 — вольтметр; 7 — анод (донная ртуть)

При протекании тока I через электрохимическую цепь напряжение на концах цепи $E_I \neq E_{I=0}$, а их разность:

$$E_I - E_{I=0} = \Delta E_a - \Delta E_k + IR, \quad (7.13)$$

где ΔE_a и ΔE_k — поляризации анода и катода; IR — омическое падение напряжения.

Поляризация электрода $\Delta E = f(\Delta E_I)$ связана с изменением потенциала на границе раздела фаз, вызванным протекающим током, по сравнению с его равновесным значением. При малой силе тока $10^{-6}—10^{-8}$ А, которая обычно используется при измерениях, и наличии фона величина IR мала и ею можно пренебречь. Потенциал электрода сравнения (макроэлектрода) практически остается постоянным при прохождении малого тока. Поскольку поляризация анода мала, и если индикаторный электрод является катодом, то $\Delta E = -\Delta E_k$.

Электрохимическая реакция протекает на границе раздела «электрод — раствор» и является гетерогенной. Электродный про-

цесс включает стадии массопереноса вещества (доставка вещества к поверхности электрода и отвод продуктов реакции от электрода), а также электрохимический процесс разряда — ионизации. Массоперенос вещества может осуществляться путем диффузии (действие неравномерного изменения концентрации в объеме раствора), миграции (действие электрического поля) и конвекции (действие концентрационных и температурных изменений, перемешивания раствора и др.).

Наибольший интерес для электроаналитической химии представляет диффузионная составляющая массопереноса. При определенном значении потенциала исследуемое вещество диффундирует из объема раствора (концентрация C_0) к поверхности электрода (концентрация C_{II}) и сразу же вступает в электрохимическую реакцию ($C_{II} \rightarrow 0$). В соответствии с законом Фарадея, уравнением Нернста и учетом изменения концентрации реагирующего вещества получаем

$$\Delta E = [RT/(nF)] \cdot \ln(1 - i/i_d), \quad (7.14)$$

где i и i_d — плотность текущего тока и ее предельное значение, которое в некотором диапазоне потенциалов не зависит от изменения напряжения.

Графическая зависимость $I - E$ в форме волны называется полярограммой. Характерная кривая зависимости силы тока от потенциала РКЭ (рис. 7.4) наблюдается при наличии в анализируемом растворе ионов или электроактивных веществ, способных восстанавливаться (или окисляться). Следует отметить, что получаемая на РКЭ кривая является результатом регистрации фарадеевских токов на множестве капель ртути.

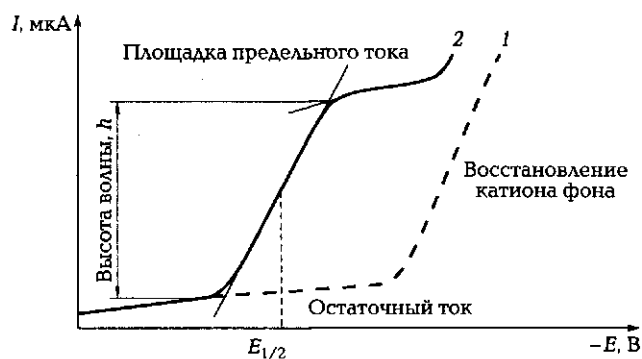


Рис. 7.4. Полярографические кривые фона и электроактивного вещества

На полярограмме наблюдаются три характерных участка. При потенциалах, недостаточных для протекания электродной реакции, через ячейку проходит небольшой, так называемый *остаточный ток*. Второй участок полярограммы начинается при потенциалах РКЭ, достаточных для разряда определяемого катиона или вещества. Ток, обусловленный разрядом частиц на рабочем электроде, является *фарадеевским током*. Увеличение тока с ростом потенциала на этом участке происходит до некоторого предела. При этом ток (пропорционально скорости электродной реакции) достигает максимального значения, называется *предельным* и не зависит на третьем участке от изменения напряжения. Разность между предельным и остаточным током называют *высотой волны*. Большинство аналитических методик полярографического анализа основано на линейной зависимости высоты волны от концентрации определяемого вещества.

Важным параметром полярографической кривой также является *потенциал полуволны* ($E_{1/2}$), соответствующий половине высоты волны. Он не зависит от концентрации определяемого вещества, но сильно зависит от его природы и наличия процессов комплексообразования. Таблицы потенциалов полуволн определяемых веществ на различных фонах можно использовать при проведении качественного анализа. При наличии в растворе нескольких электрохимически активных веществ с разными $E_{1/2}$ на полярограмме могут наблюдаться несколько волн, каждая из которых отвечает восстановлению определенного компонента.

Для характеристики полярографической кривой важна также ее форма, т. е. наклон восходящей ветви волны относительно оси потенциалов. Величина наклона зависит от числа электронов, принимающих участие в электродном процессе, а также от скорости переноса электронов.

Таким образом, в указанном варианте полярографического анализа кривые характеризуются двумя параметрами, один из которых пропорционален концентрации (высота волны). Другой параметр ($E_{1/2}$) — зависит от природы определяемого вещества и состава среды (растворителя, рН, фона, наличия комплексообразующих веществ и др.).

Электродные процессы, используемые в полярографии, связаны с переносом электронов через границу раздела «электрод-раствор», т. е. являются гетерогенными процессами. В результате этих процессов происходят электрохимические превращения, и возникают фарадеевские токи. Однако не весь ток связан с разрядом электроактивного вещества (деполяризатора). В области по-

тенциалов, где регистрируется полярографическая кривая, на границе раздела «раствор-электрод» происходят и другие процессы. Наличие таких процессов приводит к возникновению токов, которые называются *нефарадеевскими*, не зависят от концентрации определяемых компонентов и являются помехой.

Наличие *остаточного тока* $I_{\text{ост}}$ (см. рис. 7.4) обусловлено восстановлением малых количеств электроактивных примесей, кислорода и ионов металлов, содержащихся в растворителе и фоновом электролите. Эта фарадеевская составляющая остаточного тока обычно невелика и ее можно уменьшить, используя чистые растворители, реактивы и тщательно удаляя растворенный кислород.

Другая составляющая остаточного тока связана с возникновением *емкостного тока* (I_c), называемого также током заряжения или конденсаторным током. Этот нефарадеевский ток возникает при формировании на границе «ртутная капля — раствор» двойного электрического слоя, играющего роль конденсатора. При увеличении отрицательного потенциала электрода происходит почти линейное возрастание емкостной составляющей остаточного тока, совпадающей по направлению с катодным током, определяемого вещества.

В простейшем случае можно выделить три стадии электродного процесса: 1) подход деполяризатора к электроду; 2) перенос электронов, т.е. собственно электрохимическая стадия разряда — ионизации; 3) отвод продуктов электродной реакции от поверхности электрода.

При исключении конвекции и миграции (покоящийся раствор, фон) перенос разряжающихся частиц деполяризатора к поверхности электрода осуществляется только за счет диффузии. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций электроактивного вещества (деполяризатора) в объеме раствора и у поверхности электрода.

Зависимость диффузионного тока от концентрации описывается *уравнением Ильковича*:

$$\bar{I}_d = KC_0, \quad (7.15)$$

где K — постоянная величина, зависящая от конкретных условий измерений; C_0 — объемная концентрация деполяризатора.

Линейный характер зависимости предельного тока (высоты волны) от концентрации определяемого вещества в диапазоне 10^{-5} — 10^{-2} моль/л является одним из признаков того, что предельный ток является диффузионным. Для доказательства диффузион-

ной природы предельного тока используют также его зависимость от высоты «ртутного столба» (расстояние между верхним уровнем ртути в резервуаре и кончиком капилляра, см. рис. 7.3):

$$I_d \sim \sqrt{H_{\text{Hg}}}. \quad (7.16)$$

В зависимости от стадии, определяющей скорость электродного процесса, предельный ток может контролироваться процессами массопереноса (диффузия) или электрохимической кинетики — скоростью гетерогенных процессов переноса электрона. Электродные процессы могут осложняться химическими стадиями, как до, так и после выполнения электрохимической реакции, а также адсорбционными явлениями на поверхности электрода, что оказывает влияние на форму и параметры полярографической волны.

Электродные процессы с предельными диффузионными токами находят наибольшее аналитическое применение в постоянно-токовой полярографии. В некоторых случаях величина предельного тока зависит от скорости химической реакции образования электрохимически активного вещества в растворе у электрода. Такие кинетические процессы менее удобны для аналитического применения, чем диффузионные.

Кинетические предельные токи пропорциональны концентрации определяемого вещества в узком диапазоне концентраций и их величина значительно меньше, чем для диффузионных токов. Кроме того, они весьма чувствительны к изменению условий полярографических измерений. В отличие от диффузионного тока кинетический ток не зависит от высоты ртутного столба.

Каталитический ток представляет собой другой вид кинетических предельных токов, зависящих от скорости химической реакции. При этом волна восстановления вещества значительно возрастает по сравнению с диффузионной волной. Увеличение высоты волны (предельного тока) в этом случае зависит от концентрации исходного вещества и скорости реакции, приводящей к его регенерации.

Основным достоинством каталитических токов является возможность определения малых концентраций катализатора (до 10^{-8} М и ниже). Однако они, как и все кинетические токи, очень чувствительны к факторам, влияющим на скорость химической реакции, и не всегда специфичны.

Электрохимические реакции могут быть *обратимыми* и *необратимыми*. В том случае, когда скорость переноса электронов значительно превосходит скорость диффузии, соотношение концентраций (точнее, активностей) окисленной и восстановленной форм

деполяризатора у поверхности электрода описывается уравнением Нернста. Такие процессы называются обратимыми, хотя в действительности электродный процесс не является строго равновесным. Однако малое отклонение от равновесия не влияет на соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, участвующих в процессе. При этом вследствие большой скорости переноса электронов достигается потенциал, близкий к равновесному, что было использовано при выводе уравнения обратимой полярографической волны:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_d - I}. \quad (7.17)$$

Уравнение Гейровского — Ильковича (7.17) в координатах $\lg \frac{I}{I_d - I} - E$ выражается прямой, проходящей через нулевое значение ординаты при $I = I_{d/2}$ (рис. 7.5), что позволяет точно определить потенциал полуволны. Величина $E_{1/2}$ зависит от протекающих процессов комплексообразования и может значительно отличаться от E_0 .

Зная число электронов, участвующих в процессе, по обратному наклону прямой можно проверить обратимость электрохимического процесса. Величина углового коэффициента для обратимого процесса в соответствии с уравнением (7.17) при 25 °С:

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{I}{I_d - I}} = \frac{0,059}{n}. \quad (7.18)$$

Используя уравнение (7.17), можно рассчитать число электронов, участвующих в электродном процессе. При температуре 25 °С

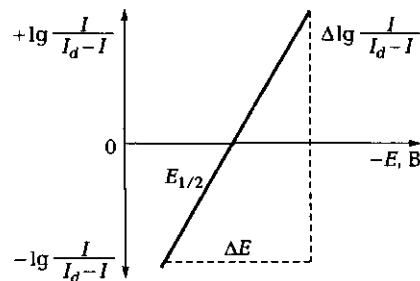


Рис. 7.5. Графическое решение уравнения обратимой волны

обратный наклон должен быть равен $0,059/n$ В или $59/n$ мВ, т.е. для процессов с участием 1-, 2- и 3-электронов он должен составлять примерно 60; 30; 20 мВ.

В отличие от обратимых электродных процессов скорость переноса электронов для необратимых процессов значительно ниже, чем скорость диффузии определяемого вещества. Этот процесс протекает медленно и потенциал электрода не достигает равновесного значения. Поэтому волна необратимого процесса характеризуется большим наклоном (рис. 7.6).

Потенциалы полуволн необратимых процессов ($E_{1/2 \text{ необр}}$) не соответствуют значениям E_0 .

Полярмографические волны для необратимых процессов можно использовать для количественных определений, однако аналитические возможности для обратимых и необратимых процессов различны.

На полярмограммах в области предельного тока могут возникать максимумы. В большинстве случаев это явление нежелательно, так как максимумы мешают правильному измерению предельных токов и потенциалов полуволн.

В зависимости от причин, вызывающих дополнительный массоперенос вещества и возникновение максимумов, рассматривают максимумы *первого* и *второго рода*. Максимумы первого рода проявляются в виде острых пиков, а максимумы второго рода — в форме пологого горба.

Максимумы первого рода вызваны неравномерной поляризацией поверхности ртутной капли и изменением поверхностного натяжения. Их устраняют добавлением небольших количеств поверхностно-активных веществ. В качестве таких веществ применяют некоторые красители (например, метиловый красный),

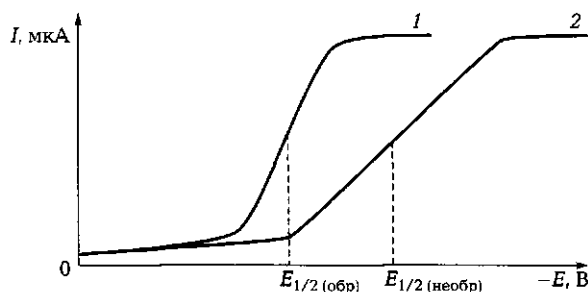


Рис. 7.6. Полярмограммы обратимого (1) и необратимого (2) процессов

растворы агар-агара, желатина и др. Поверхностно-активные вещества в основном адсорбируются на участках ртутной капли с большим поверхностным натяжением, в результате чего поверхностное натяжение выравнивается на всей поверхности ртутной капли, движение прекращается и максимум исчезает.

Возникновение максимумов второго рода связано с конвективными процессами, происходящими в ртутной капле при работе с быстро капающими капиллярами в концентрированных фоновых электролитах. Для устранения максимумов второго рода используют РКЭ с малой скоростью вытекания ртути из капилляра. Добавление поверхностно-активных веществ редко приводит к устранению максимумов II рода.

Подавление максимумов I и II рода в ряде случаев используют для определения электрохимически неактивных веществ, адсорбирующихся на ртути.

Классическая полярография в принципе может использоваться для идентификации определяемых компонентов. Качественной характеристикой электрохимически активного вещества служит потенциал полуволны. Найденное $E_{1/2}$ по уравнению Гейровского — Ильковича (см. рис. 7.5) сравнивают с табличным значением, полученным в аналогичных условиях, с учетом состава фонового электролита. Однако вследствие перекрывания полярографических волн идентификация аналитических сигналов затруднена и полярография в качественном анализе находит ограниченное применение.

Количественной характеристикой определяемого вещества (аналитическим сигналом) служит высота волны, линейно связанная с концентрацией. Для определения концентрации деполаризатора используют, как и в других методах (например, потенциометрии), различные способы градуировки аналитического сигнала: стандартные растворы, градуировочные графики, добавки. Применяют стандартные растворы, состав которых максимально соответствует составу анализируемого раствора, а условия получения полярографических кривых идентичны (параметры РКЭ, состав фонового электролита, область потенциалов поляризации индикаторного электрода).

Для полярографических волн с предельным диффузионным током анализ проводят в области концентраций от 10^{-2} до 10^{-5} моль/л. Определению меньших концентраций мешает наличие остаточного (емкостного) тока. В случае кинетических предельных токов граница определяемых концентраций выше (10^{-4} — 10^{-3} моль/л). Для каталитических токов возможны определения малых концент-

раций (10^{-7} — 10^{-8} моль/л), но методики анализа в большинстве случаев недостаточно селективны.

Количественное определение отдельных компонентов на полярограмме их смеси возможно, если потенциалы полуволн этих компонентов отличаются друг от друга. Обычно вещества реагируют на электроде независимо друг от друга, и полярограмма смеси веществ представляет сумму их отдельных волн.

Надежное определение каждого из компонентов возможно, если разность потенциалов полуволн ($\Delta E_{1/2}$) для двух компонентов составляет не менее 150—200 мВ. Для процессов, которые протекают необратимо, $\Delta E_{1/2}$ еще выше.

Постоянно-токовая полярография находит применение при анализе неорганических и органических веществ, в частности для определения компонентов, содержащихся в минеральном сырье, металлах и сплавах, продуктах органического синтеза, при содержании определяемых веществ в объектах анализа менее $10^{-2}\%$ масс.

Рассмотрим некоторые особенности анализа органических соединений. Непосредственно могут анализироваться органические соединения, содержащие функциональную группу, способную восстанавливаться на ртутном электроде: альдегиды, кетоны, некоторые карбоновые кислоты, нитросоединения, органические пероксиды, соединения с сопряженными углерод-углеродными связями, галогенпроизводные и др.

Для органических соединений, которые не восстанавливаются на ртутном электроде, разработаны специальные способы полярографического анализа. Одним из способов такого определения является проведение предварительной химической обработки таких веществ и превращение их в полярографически активные. Большинство электродных реакций с участием органических соединений протекает необратимо, что приводит к образованию пологих волн. По этой причине для получения отдельных волн при анализе смеси органических соединений разность потенциалов полуволн должна быть не менее 200 мВ.

Поскольку многие органические соединения плохо растворимы в воде, в качестве растворителей используют водно-органические смеси, содержащие различные количества хорошо смешивающихся с водой органических растворителей (например, гликолей, диоксиана, спиртов и др.). Используются и неводные растворители, такие как этиленгликоль и др. В качестве фоновых электролитов наиболее часто применяют соли тетрааммония и лития. Электродные процессы для органических соединений нередко

протекают с участием ионов водорода. Для получения правильных и воспроизводимых результатов в этом случае часто используют фоновые электролиты, обладающие буферным действием.

Отметим, что полярографический метод нашел применение и для исследования строения органических соединений.

Осциллографическая полярография. Этот метод применяется для решения ряда аналитических задач и исследования механизма и кинетики электродных процессов. Особенности метода осциллографической полярографии связаны с быстрой регистрацией вольтамперных кривых (осциллополярogramm). Количество аналитических сигналов обычно соответствует числу определяемых веществ, если различия в потенциалах электрохимических реакций составляют не менее 150 мВ. Быстрая развертка напряжения (более 100 мВ/с) приводит к тому, что площадь поверхности р. к. э. за время регистрации кривой практически не изменяется и электрод ведет себя как стационарный. Поэтому регистрация кривой происходит на одной капле ртути, служащей электродом.

Осциллополярграмма имеет форму пика, что обеспечивает лучшую разрешающую способность метода. Существенным преимуществом является также бóльшая величина диффузионных токов по сравнению с классической полярографией и, соответственно, меньшая — для емкостных токов. В наиболее благоприятных случаях можно определять до 10^{-7} моль/л электроактивных веществ. В осциллографической полярографии аналитический сигнал характеризуется высотой и потенциалом. Высота пика пропорциональна концентрации вещества в растворе и корню квадратному из скорости развертки напряжения, а потенциал пика, зависящий от природы деполяризатора и состава фонового электролита, является качественной характеристикой.

Потенциал пика не зависит от скорости изменения напряжения и связан с потенциалом полувольты соотношением

$$E_p = E_{1/2} \pm 0,029/n, \text{ В}, \quad (7.19)$$

где знак «+» соответствует анодной поляризации, а «-» — катодной.

Таким образом, аналитический сигнал можно регистрировать отдельно при катодной или анодной развертке напряжения. В исследовательской работе нашел применение и циклический вариант развертки, когда на осциллополярграмме наблюдается кривая, описывающая оба эти процесса. Разница между потенциалами анодного и катодного пиков в случае циклического варианта равна $0,058/n$, а отношение токов анодного и катодного миниму-

мов близко к 1. В случае необратимых процессов ток пика пропорционален концентрации, но эти соотношения нарушаются.

7.4.2. Некоторые варианты полярографии (вольтамперометрии)

Недостаточная чувствительность классической полярографии обусловлена неблагоприятным соотношением между полезным сигналом (фарадеевским током) и помехой (емкостным током), а малая разрешающая способность определяется формой полярографической кривой.

В ходе развития вольтамперометрических (и полярографических) методов реализованы различные способы уменьшения влияния помехи и увеличения отношения полезный сигнал/помеха. При реализации этих способов в большинстве случаев изменяется и форма получающейся кривой: вместо обычной волны получается кривая в форме пика. Такая форма полярограммы приводит к повышению разрешающей способности. В одних случаях увеличение регистрируемого фарадеевского тока определяемого вещества и уменьшение емкостного тока достигается за счет усложнения аппаратуры (осциллографическая, импульсная и переменноточковая полярография), в других — для увеличения фарадеевского тока используют предварительное концентрирование (инверсионная вольтамперометрия).

Импульсная полярография. В импульсной полярографии используется линейная развертка напряжения и напряжение в виде однополярных импульсов прямоугольной формы, амплитуда которых составляет 10—50 мВ. Импульс подается в конце «жизни» каждой ртутной капли, когда ее поверхность приближается к максимальному значению и мало изменяется во времени. Продолжительность импульса обычно значительно меньше времени жизни капли и составляет 0,04—0,10 с.

Для улучшения соотношения сигнал/помеха используется прием временной селекции, основанный на разных законах изменения величин аналитического сигнала и помехи от времени (сигнал затухает значительно медленнее, чем помеха). Поэтому измерение тока в конце длительности импульса существенно улучшает вышеуказанное соотношение.

В методе *нормальной импульсной полярографии* на электрод налагают импульсы потенциала с постепенно увеличивающейся амплитудой от некоторого начального потенциала, при котором

электродные реакции не протекают. Потенциал в промежутках между импульсами возвращается к начальному значению. Кривая имеет вид обычной полярографической волны.

Использование временной селекции при измерении приводит к существенному уменьшению емкостного тока по сравнению с классической полярографией, и, кроме того, возрастает фарадеевский ток. Нормальная импульсная полярография позволяет проводить анализ при концентрациях определяемого вещества до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, т.е. при одинаковой разрешающей способности этот метод значительно чувствительнее классической полярографии.

В *дифференциальной импульсной полярографии* потенциал электрода линейно изменяется со временем, и в конце жизни каждой ртутной капли подают однополярный импульс напряжения небольшой амплитуды и продолжительности. Измерения тока проводят дважды: перед подачей и завершением импульса.

Разность токов регистрируется как функция линейно увеличивающегося потенциала электрода. В результате получают кривую в виде пика. Потенциал пика близок к $E_{1/2}$ классической полярограммы, а высота пика пропорциональна концентрации электроактивного вещества. Еще один параметр, так называемая полуширина пика σ (разность потенциалов для двух точек на восходящей и нисходящей ветвях пика на половине его высоты) используется для оценки обратимости электродного процесса:

$$\sigma = 90/\lambda, \text{ мВ.} \quad (7.20)$$

За счет уменьшения емкостного тока и увеличения аналитического сигнала значительно возрастает чувствительность определения восстанавливаемых веществ. Нижняя граница определяемых концентраций достигает $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л, кроме того, существенно увеличивается разрешающая способность по потенциалам и концентрациям соответственно 50 мВ и $10^4:1$. Метод дифференциальной импульсной полярографии наиболее часто применяется при определении малых количеств неорганических и органических веществ.

Переменно-токовая полярография. В методах переменноточковой полярографии используют линейно возрастающее постоянное напряжение и переменное напряжение малой амплитуды. Переменное напряжение может иметь различную форму. Чаще всего используют прямоугольное или синусоидальное переменное напряжение. Полезным сигналом служит фарадеевский пиковый ток, возникающий при разряде — ионизации опреде



вещества на РКЭ. Эти варианты называются *квадратно-волновой* и *синусоидальной полярографией*.

Квадратно-волновая полярография. В этом варианте переменного-токовой полярографии на линейно возрастающий потенциал накладывается прямоугольное биполярное напряжение небольшой амплитуды.

Регистрируют только переменную компоненту протекающего тока, вызванную переменным напряжением, используя временную селекцию аналитического сигнала.

Получаемая кривая в форме симметричного пика подобна дифференциально-импульсной полярограмме.

Высота пика прямо пропорциональна концентрации деполаризатора, а потенциал пика близок к $E_{1/2}$. Выражение (7.20) справедливо и для этого варианта полярографии. Метод применим для определения малых концентраций электроактивных веществ. Для обратимо восстанавливающихся веществ нижняя граница определяемых концентраций составляет $3 \cdot 10^{-8}$ М. Разрешающая способность по потенциалам для двух компонентов составляет величину около 50 мВ, по концентрациям — 2 000 : 1.

Синусоидальная полярография. В этом варианте полярографии в качестве переменной составляющей используется синусоидальное напряжение небольшой амплитуды. Частота переменной составляющей напряжения обычно равна частоте сети, т. е. 50 Гц.

Ток ячейки складывается из суммы постоянных и переменных составляющих. В этом варианте полярографии изучают вклад только переменных составляющих тока. Для отделения аналитического сигнала от помехи применяют фазовую селекцию. Если использовать специальное устройство — фазовый детектор, настроенный таким образом, что регистрируется лишь ток, совпадающий по фазе с приложенным синусоидальным напряжением, то можно отделить эту составляющую фарадеевского переменного тока (пропорциональную концентрации электроактивного вещества) от емкостного тока.

Зависимость этой составляющей аналитического сигнала от напряжения, представляет собой переменного-токовую полярограмму. Ее иногда называют *вектор-полярограммой*. Как по принципу формирования, так и по виду вектор-полярограммы не отличаются от кривых квадратно-волнового метода. Различия касаются лишь способа отделения помехи. Эти варианты полярографии близки и по аналитическим возможностям.

Следует отметить, что в переменного-токовых методах в отличие от импульсных на аналитические сигналы в большей степени вли-

яет характер электродного процесса: и в случае необратимых процессов высоты пиков значительно уменьшаются, а пики становятся более пологими.

7.4.3. Инверсионная вольтамперометрия

В инверсионной вольтамперометрии в качестве индикаторных электродов используют стационарные микроэлектроды различных типов. Этот метод применяют для определения веществ в разбавленных растворах (10^{-6} — 10^{-9} М и менее). Инверсионный анализ включает две основные стадии: предварительное концентрирование (накопление) определяемого вещества и последующее электрохимическое растворение концентрата.

Чаще применяют электролитическое накопление при постоянном потенциале, величина которого для обеспечения высокой скорости электродной реакции выбирается в области площадки потенциалов предельного тока. Для ускорения электролиза раствор перемешивают. Накопление проводят в течение определенного времени, которое зависит от концентрации вещества в анализируемом растворе и может составлять несколько минут для растворов с концентрацией менее 10^{-7} М.

В результате электролиза на поверхности ртутного или твердого электрода происходит концентрирование определяемого вещества в виде амальгамы, металла или пленки малорастворимого соединения. После окончания концентрирования выделенное на электроде вещество электрохимически окисляют. При этом регистрируют ток растворения при развертке потенциала. Получающаяся вольтамперная кривая (рис. 7.7) имеет вид пика, потенциал которого характеризует природу вещества, а высота (площадь под пиком) пропорциональна концентрации (количеству) вещества в растворе.

Метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять несколько веществ в одном и том же растворе. Так, если проводить накопление при потенциале предельного тока наиболее отрицательного компонента ($E_{\text{нар}}$), то происходит одновременное выделение нескольких веществ, и при растворении концентрата появляются пики, высоты которых ($h_{\text{п}}$) пропорциональны содержанию каждого компонента в анализируемом растворе.

В последнее время в инверсионной вольтамперометрии успешно используют адсорбционное концентрирование определяемых компонентов на поверхности рабочего электрода. Так проводят

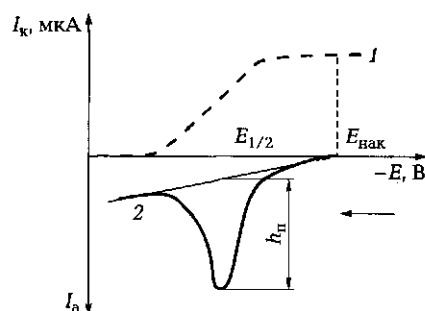


Рис. 7.7. Принцип получения сигнала в анодной инверсионной вольтамперометрии:

- 1 — накопление при $E_{\text{нак}} = \text{const}$ (масштаб I_k увеличен на несколько порядков);
 2 — растворение (окисление)

концентрирование и последующее определение комплексных соединений металлов с органическими лигандами, а также многих органических соединений.

Стадию адсорбционного электролитического концентрирования выполняют, контролируя время накопления и потенциал индикаторного электрода. Регистрацию вольтамперограмм осуществляют при быстрых и медленных развертках потенциала, а также с использованием дифференциально-импульсного и переменноточкового режимов.

Особый интерес для аналитиков представляют способы адсорбционного концентрирования с применением электродов с модифицированной поверхностью. Закрепление на поверхности химически активных веществ (полимерной пленки, функциональных групп, ферментов и т.п.) позволяет повысить не только селективность адсорбционного накопления, но и чувствительность анализа. Использование инверсионной вольтамперометрии с адсорбционным концентрированием в ряде случаев позволяет проводить определения при концентрациях определяемых компонентов порядка 10^{-8} — 10^{-9} моль/л с относительной погрешностью, не превышающей 0,10.

Наиболее часто инверсионная вольтамперометрия используется для определения ионов металлов. При определении элементов, менее благородных, чем ртуть, используют стационарные ртутные капельные или пленочные электроды различных конструкций. Для пленочных электродов в качестве подложки используют некоторые металлы (серебро, платина, золото) или углеродные материа-

лы (графит, стеклоуглерод, углеситалл, пиролитический графит), модифицированные ртутью. При формировании ртутного пленочного электрода в анализируемый раствор вводят некоторое количество соли ртути(II). Ртутно-графитовые пленочные электроды обладают рядом положительных особенностей: простотой получения воспроизводимой ртутной поверхности, возможностью применения в анализе многокомпонентных растворов, высокой чувствительностью и разрешающей способностью.

При определении самой ртути и благородных металлов (серебра, золота и др.) в качестве индикаторных используют электроды из углеродных материалов. Для определения мышьяка(III) и селена(IV) применяют золотографитовые электроды.

Благодаря возможности определения малых концентраций микрокомпонентов инверсионная вольтамперометрия широко используется в анализе экологических объектов и особо чистых веществ. Относительное стандартное отклонение большинства инверсионных методик анализа составляет 0,05—0,20.

7.4.4. Амперометрическое титрование

Метод амперометрического титрования основан на измерении предельного (диффузионного) тока, изменяющегося при титровании вследствие изменения концентрации определяемого вещества или титранта.

Амперометрическое титрование может быть выполнено в том случае, когда хотя бы один из компонентов химической реакции является электрохимически активным. Протекающий через электролитическую ячейку предельный (диффузионный) ток при определенном значении потенциала микроэлектрода является параметром, по изменению которого следят за ходом титрования.

Амперометрическое титрование с одним поляризованным электродом проводят в двухэлектродной ячейке. Установка для полярографии постоянного тока подходит и для амперометрического титрования.

Связь между амперометрическим титрованием и вольтамперометрией (полярографией) можно наглядно показать графически (рис. 7.8). Предположим, что определяемое вещество А способно восстанавливаться на электроде. Тогда для ряда растворов этого вещества может быть получена серия вольтамперных кривых (рис. 7.8, а). Из теории полярографии известно, что предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации электроактив-

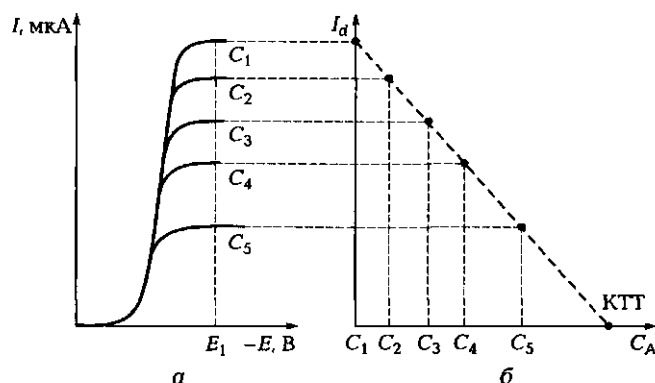


Рис. 7.8. Взаимосвязь полярографии и амперометрического титрования: *а* — полярограммы вещества А ($C_1 > C_2 > \dots$); *б* — зависимость диффузионного тока (I_d) от концентрации вещества А

ного вещества. Зависимость диффузионного тока от концентрации вещества А в растворе приведена на рис. 7.8, б.

Для амперометрического титрования используют различные типы химических реакций: осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования.

Следует иметь в виду, что определяемое вещество может быть и электрохимически неактивным, если электроактивным является титрант или продукт реакции. Последнее выгодно отличает амперометрическое титрование от полярографии.

В качестве индикаторных электродов при проведении амперометрического титрования с одним поляризованным электродом используют электроды различных типов.

Наглядное представление о том, какой электрод целесообразно выбрать для той или иной электродной реакции, дают вольтамперные кривые. На рис. 7.9 приведены кривые для 1 М раствора серной кислоты, полученные на РКЭ (1), вращающемся платиновом (2) и графитовом (3) электродах.

Приведенные на рис. 7.9 данные подтверждают, что РКЭ можно использовать преимущественно для катодных процессов, платиновые электроды лучше подходят при изучении анодных процессов.

Графитовый электрод может использоваться для исследования процессов анодного окисления и катодного восстановления. Эти электроды взаимно дополняют друг друга. Их использование позволяет значительно расширить диапазон потенциалов, при которых можно проводить амперометрическое титрование.

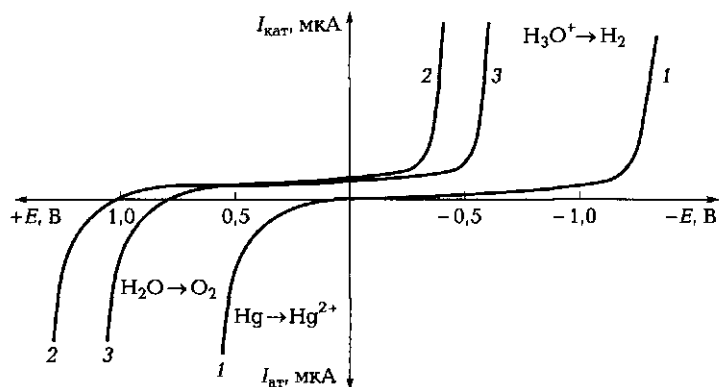


Рис. 7.9. Вольтамперные кривые выделения водорода (катодная область) и кислорода (анодная область) на ртутном капающем (1), платиновом (2) и графитовом (3) электродах в 1 М растворе серной кислоты

Для того чтобы провести амперометрическое титрование, необходимо прежде всего установить, в какой области потенциалов протекает данная реакция. Затем следует выбрать материал индикаторного электрода (ртуть, платина или графит), и установить потенциал, при котором необходимо проводить титрование.

Форма кривых амперометрического титрования зависит от потенциала индикаторного электрода, а также от электрохимической активности участников химической реакции.

Между вольтамперными кривыми, потенциалом индикаторного электрода и кривыми титрования существует определенная взаимосвязь (рис. 7.10).

Если на электроде реагирует определяемое вещество, а титрант и продукт реакции электрохимически неактивны, то будет измеряться предельный ток, который в процессе титрования уменьшается вследствие понижения концентрации определяемого вещества. В таком случае кривая титрования будет иметь вид (см. рис. 7.10, а). Вблизи КТТ на кривой наблюдается характерный криволинейный изгиб, наличие которого связано с обратимостью химической реакции. Чаще всего такая кривая амперометрического титрования получается в случае реакций осаждения (неполное связывание определяемого вещества вследствие некоторой растворимости осадка) или комплексообразования (образование не очень прочного комплекса).

Титрование, представленное кривой рис. 7.10, а, называют титрованием по току определяемого вещества. Его примерами служат

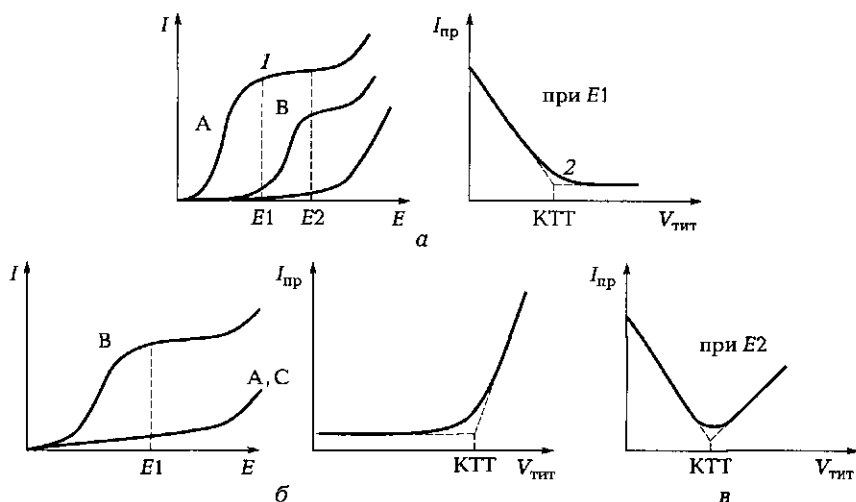


Рис. 7.10. Вольтамперные кривые (1) и кривые амперометрического титрования с одним поляризованным электродом (2); E_1, E_2 — потенциалы индикаторного электрода

титрование ионов свинца(II) сульфат- или оксалат-ионами с РКЭ и титрование иодид-ионов иодатом калия с использованием вращающегося платинового электрода (по току окисления иодида).

Если необходимо амперометрически оттитровать электроинертное вещество, то следует использовать электроактивный титрант (рис. 7.10, б). До тех пор пока титрант будет расходоваться на взаимодействие с определяемым веществом, регистрируемый ток не будет меняться (остаточный ток). После завершения химической реакции и появления избытка титранта происходит увеличение тока. Примером может служить титрование по току титранта ионов магния(II) или бериллия(II) раствором оксихинолина на РКЭ при $-1,6$ В. Оно наиболее удобно и часто используется в аналитической практике.

Кривые титрования иной формы получаются, если при выбранном потенциале на индикаторном электроде реагируют как определяемое вещество и титрант (рис. 7.10, в).

Такая кривая получается, например, при амперометрическом титровании ионов свинца(II) раствором хромата калия с РКЭ при потенциале -1 В (отн. нас. к.э.). В этом случае на индикаторном электроде будут восстанавливаться как ионы свинца, так и хромат-ионы.

Иногда можно определить КТТ для каждого компонента смеси. Предположим, что в анализируемом растворе находятся два компонента, последовательно реагирующие с титрантом. Если электроактивным является только один из них и титрант, то по кривой амперометрического титрования можно определить оба компонента.

Характерной особенностью амперометрического титрования является то, что при простом аппаратурном оформлении этот метод позволяет проводить определения в весьма разбавленных растворах. Нижняя граница определяемых концентраций составляет 10^{-5} моль/л. Обычно амперометрически титруют пробы, содержащие 0,01—1,00 мг определяемого вещества. Этот метод подобно потенциометрическому титрованию можно использовать для анализа мутных и окрашенных растворов, при этом он значительно более чувствителен.

Среди достоинств амперометрического титрования следует отметить возможность определения различных веществ, в том числе и неэлектроактивных. В последнее время этот метод все шире используется для определения различных неорганических и органических веществ (аминов, амидов, карбонильных и серусодержащих веществ, полисахаридов и др.). Амперометрическое титрование применяется в анализе минерального сырья и продуктов его переработки, природных вод и промышленных растворов, фармацевтических препаратов, продуктов и полупродуктов органического синтеза, полимеров и др.

7.5. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В растворах электролитов могут соблюдаться условия динамического равновесия, когда скорости прямого и обратного процессов одинаковы. Возникновение неравновесных процессов может быть связано с диффузией (изменение активности растворенного вещества в разных частях раствора без изменения его химического состава) и миграцией (направленное перемещение заряженных частиц — катионов и анионов — при наложении электрического поля). Миграция ионов обуславливает электропроводность электролитов, закономерности которой используются в кондуктометрических методах.

Сопротивление R проводников первого рода (металлов) и второго рода (растворов электролитов) зависит от следующих параметров:

$$R = \rho(l/S). \quad (7.20)$$

где ρ — удельное сопротивление проводника; l и S — длина и площадь его сечения.

Величина $G = 1/R$ носит название электрической проводимости. Чтобы не учитывать зависимость электропроводности от размеров и формы проводника используют величину $k = 1/\rho$, называемую *удельной электропроводностью* ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) или ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$). В разбавленных и не слишком концентрированных растворах (до 2—4 М) величина k возрастает с увеличением концентрации электролита до определенного предела, проходит максимум, зависящий от природы электролита и температуры, и далее уменьшается.

Другими характеристиками раствора электролита являются *эквивалентная (молярная) электропроводность* (проводимость слоя раствора толщиной 1 см, содержащего 1 г-экв или 1 г-моль, помещенные между электродами соответствующей площади: $\lambda_3 = 1000 k/C$).

Для бинарного электролита λ_3 равна сумме электропроводностей ионов $\lambda_+ + \lambda_-$, и при бесконечном разбавлении раствора $\lambda_3^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$.

Сильные электролиты диссоциируют полностью и уменьшение электропроводности при увеличении концентрации определяется взаимодействием ионов и некоторыми другими эффектами. Для слабых электролитов с увеличением концентрации электролита более 0,01 н происходит резкое уменьшение λ_3 .

Кондуктометрические измерения проводят, как правило, при использовании синусоидального переменного тока, поскольку в этих условиях существенно снижается возможность протекания различных побочных процессов, характерных для постоянного тока.




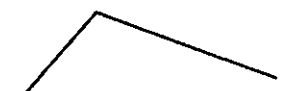
Методом низкочастотной прямой кондуктометрии можно определять константы протолиза слабых кислот, растворимость и произведение растворимости труднорастворимых солей, электропроводность воды, исследовать состав комплексных соединений. Для этого необходимо определить постоянную кондуктометрической ячейки по стандартным растворам КСl в термостатированных условиях, оценить k , а затем рассчитать λ_3 и соответствующие параметры.

Так как значения подвижностей ионов близки (за исключением H^+ и OH^-), кондуктометрические исследования позволяют получить информацию только об общей концентрации ионов в раство-

ре, т. е. прямая кондуктометрия не обеспечивает высокой селективности определения.

Тем не менее этот метод нашел широкое применение в проточных системах, например, при детектировании компонентов в ионной хроматографии.

Другими направлениями кондуктометрии являются косвенные (титриметрические) низкочастотные и высокочастотные варианты. НЧ-варианты кондуктометрического титрования относятся к контактным методам (электроды погружены в исследуемый раствор) и основаны на изменении проводящей способности исследуемого раствора в результате обменных ионных и окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию малодиссоциированных или труднорастворимых соединений (реакции нейтрализации и осаждения) и др. При этом может происходить изменение подвижностей ионов определяемого вещества и титранта, что сказывается на электропроводности раствора. Форма полученных кривых в координатах $k - V$ (объем добавленного титранта) существенно зависит от величины подвижностей ионов (табл. 7.2).

Таблица 7.2. Вид кривых кондуктометрического титрования	
Система	Форма кривых титрования
Титруемое вещество: HCl Титрант: NaOH	
Титруемое вещество: CH ₃ COOH Титрант: NaOH	
Титруемое вещество: HCl + CH ₃ COOH Титрант: NaOH	
Титруемое вещество: Fe(III) Титрант: Na ₂ H ₂ Y — раствор соли этилендиамина тетрауксусной кислоты	

Высокочастотный вариант кондуктометрического титрования относится к бесконтактным методам: ячейку с раствором помещают между двумя обкладками конденсатора или внутри индукционной ячейки. Могут быть использованы реакции нейтрализации, осаждения и др.

Измерение можно проводить в агрессивных и неводных средах, мутных растворах, взвесьях, эмульсиях, окрашенных растворах.

Методы измерения диэлектрической проницаемости (методы *диэлектростроуметрии*) во многом сходны с низкочастотным вариантом кондуктометрии и могут быть использованы при решении тех же и некоторых других исследовательских и аналитических задач.

Например, при определении воды в бинарных смесях, контроле чистоты веществ, измерении диэлектрической проницаемости и показателя преломления, исследовании пластмасс и порошков, качества масел и т. д.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какой электрод называется индикаторным?
2. Какие требования предъявляются к электроду сравнения?
3. Приведите примеры электродов сравнения и потенциалопределяющие реакции для них.
4. Какие электрохимические методы анализа основаны на протекании электрохимических реакций?
5. Какие из электрохимических методов анализа связаны с явлениями, происходящими в межэлектродном пространстве?
6. Каковы отличия косвенных электрохимических методов анализа от прямых?
7. Чем отличается гальванический элемент от электролитической ячейки?
8. В чем различие понятий «поляризация» и «перенапряжение»?
9. Какие электроды используются в качестве электродов сравнения в потенциометрии?
10. Почему металлические электроды находят ограниченное использование в качестве индикаторных?
11. Электроды из каких металлов используют для измерения окислительно-восстановительных потенциалов?
12. Какие индикаторные электроды используют в потенциометрическом титровании с применением реакций окисления — восстановления?

13. Для определения восстановителей применяют потенциометрическое титрование окислителями. Какие индикаторные и электроды сравнения можно использовать для измерений?
14. Окислители потенциометрически титруют восстановителями. Какие электроды можно использовать для этих целей?
15. В каких случаях используют потенциометрическое титрование при $I \neq 0$?
16. Назовите основные характеристики ионоселективных электродов.
17. Каково устройство стеклянного электрода и принцип его действия?
18. Какие типы мембран используются в ионометрии?
19. Для чего проводят градуировку ионоселективных электродов?
20. Какие законы положены в основу кулонометрических определений?
21. В чем сущность прямой и косвенной кулонометрии?
22. Каковы особенности кулонометрического анализа при контролируемой силе тока (амперостатической кулонометрии)?
23. На чем основана прямая кулонометрия при контролируемом потенциале?
24. Какими способами можно измерить количество электричества в кулонометрии?
25. Объясните принцип действия электрохимических кулонометров (гравиметрического, титриметрического, газового).
26. Почему при кулонометрических определениях необходимо обеспечить 100%-й выход по току?
27. Как выбирают потенциал рабочего электрода? От каких факторов зависит выбор материала рабочего электрода?
28. Как можно уменьшить время, необходимое для завершения прямых кулонометрических определений при контролируемом потенциале?
29. Какие способы используются для фиксирования КТТ в косвенной кулонометрии?
30. Почему при избытке вспомогательного реагента процесс получения электрогенерированного кулонометрического титранта протекает со 100%-м выходом по току?
31. Каковы преимущества кулонометрического титрования по сравнению с потенциометрическим титрованием?
32. В чем заключается принцип вольтамперометрического метода анализа?
33. Каковы особенности ячейки для вольтамперометрии и чем они обусловлены?
34. Изобразите полярографическую кривую и охарактеризуйте ее отдельные участки.

35. Какие параметры вольтамперной кривой характеризуют природу электроактивного вещества и его концентрацию?
36. Почему при регистрации вольтамперограмм необходимо использование фонового электролита?
37. При каких условиях предельный ток является диффузионным?
38. Каковы отличительные признаки диффузионного тока?
39. Почему классическая полярография не позволяет определять вещества при концентрациях менее 10^{-5} М?
40. Каковы функции фонового электролита в полярографии? Каким образом его выбирают?
41. Для каких целей используется уравнение Ильковича?
42. Приведите уравнение катодной обратимой полярографической волны (уравнение Гейровского — Ильковича). Как с применением этого уравнения можно определить число электронов, участвующих в электродной реакции и оценить ее обратимость?
43. Каковы аналитические возможности и ограничения классической полярографии?
44. Какие приемы используют для улучшения соотношения сигнал/помеха в современных вариантах вольтамперометрии и полярографии?
45. Какие принципы лежат в основе дифференциальной импульсной полярографии?
46. Принцип переменного-токовой полярографии с прямоугольным и синусоидальным переменным напряжением. Каковы аналитические возможности этих вариантов?
47. На чем основано использование инверсионной вольтамперометрии? Какие электроды применяют в качестве рабочих в этом методе? Каковы его аналитические возможности?
48. На чем основано амперометрическое титрование с одним поляризованным электродом? Чем обусловлен выбор материала индикаторного электрода для амперометрического титрования?
49. Как можно выбрать потенциал индикаторного электрода для проведения амперометрического титрования?
50. Как объяснить вид кривых амперометрического титрования: а) по току (окисления или восстановления) определяемого вещества; б) по току титранта; в) при электрохимической активности анализируемого вещества и титранта?
51. Каковы преимущества амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами?
52. С какими явлениями связана электропроводность?
53. Каковы особенности кондуктометрии и области ее применения?

54. Что такое удельная и эквивалентная электропроводность?
55. Как влияют на электропроводность различные факторы (природа и концентрация ионов, природа растворителя, температура и др.)?
56. Каковы особенности и области применения кондуктометрического низкочастотного (НЧ) титрования?
57. Каков вид кривых кондуктометрического НЧ-титрования для вариантов: а) кислотно-основного; б) осадительного; в) комплексометрического?
58. Каковы особенности и области применения высокочастотного кондуктометрического и диэлектрометрического титрования?

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

В основе спектроскопических методов анализа или спектрального анализа лежат следующие основные процессы:

- взаимодействие исследуемого вещества с внешним (диагностирующим) электромагнитным излучением, приводящим к его частичному поглощению — *абсорбции излучения*;
- взаимодействие исследуемого вещества с внешним электромагнитным излучением, приводящим к предварительному возбуждению атомов или молекул данного вещества, и последующему электромагнитному излучению — *люминесценции*;
- самопроизвольная *эмиссия* (испускание) электромагнитного излучения анализируемым веществом в состоянии плазмы (в пламени горелки, электрического разряда в газе: электрической дуге, искровом разряде или высокочастотном разряде);
- *рассеяние* внешнего электромагнитного излучения анализируемым веществом.

Методы анализа, основанные на явлении излучения электромагнитных волн предварительно возбужденными атомами, ионами или молекулами, называют *эмиссионными методами*.

Люминесцентные методы — спектроскопия люминесценции — также основаны на излучении анализируемым веществом. Однако в отличие от эмиссионных, люминесцентные (*флуоресцентные*) методы предполагают, что анализируемое вещество предварительно возбуждается под действием электромагнитного излучения от ламп определенного типа, лазерного излучения или в результате химической реакции (*хемилюминесценция*).

В целях качественного и количественного определения состава вещества исследуют спектры поглощения, испускания, люминесценции, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом может быть *упругим* или *неупругим*.

При упругом взаимодействии электромагнитной волны с частицей исследуемого вещества энергия электромагнитной волны остается неизменной; изменяется только направление распространения волны.

К спектроскопическим методам, основанным на упругом взаимодействии, относятся *рефрактометрические методы анализа*.

При неупругом взаимодействии происходит обмен энергии между исследуемыми частицами вещества и используемым внешним (диагностирующим) электромагнитным излучением. При этом внутреннее состояние анализируемых частиц изменяется.

В процессе спектрального анализа получают аналитический сигнал, который в регистрируемом спектре располагается в зависимости от его энергии или прямо пропорциональной ей величины — *частоты, волнового числа*, или обратно пропорциональной величины — *длины волны*.

Разделяют *атомный* и *молекулярный спектральные анализы*. Цель атомного спектрального анализа — установление элементного состава вещества. Одним из наиболее мощных методов элементного анализа является *атомно-эмиссионный спектральный анализ*. Этот метод основан на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. *Молекулярный спектральный анализ* предполагает идентификацию данного вещества и(или) определение его количества: концентрации, массы.

Совокупность спектральных методов качественного и количественного анализа, основанных на изучении спектров поглощения электромагнитного излучения исследуемым веществом, называется спектроскопией поглощения или *абсорбционной спектроскопией*. Абсорбционные методы или спектроскопия поглощения основаны на измерении интенсивности поглощенного анализируемым веществом излучения вследствие *неупругого взаимодействия* электромагнитного излучения с анализируемым веществом.

Молекулярный абсорбционный спектральный анализ, основанный на поглощении электромагнитного излучения в видимой, инфракрасной (ИК) и ультрафиолетовой (УФ) областях спектра определяемым компонентом или его соединениями с подходящим реагентом называют *фотометрическим анализом*.

Фотометрический анализ включает визуальную фотометрию или *колориметрический анализ, спектрофотометрию* и *фотоколориметрию*. Фотоколориметрический анализ отличается от спектрофотометрического тем, что поглощение света измеряют, глав-

ным образом, в видимой области спектра, реже — в ближних УФ и ИК-областях, т. е. в интервале длин волн от 320 нм до 980 нм. Для выделения нужного участка спектра, обычно шириной 10—100 нм, в фотоколориметрическом методе используют узкополосные светофильтры, тогда как в спектрофотометрии используются *монокроматоры*, что повышает чувствительность метода.

Спектроскопические методы можно также классифицировать в соответствии с областью электромагнитного излучения, используемого при анализе. Эти области включают:

- рентгеновский диапазон ($\lambda \approx 10^{-10}$ м), соответствующий энергии электронных переходов во внутренних электронных оболочках атомов;
- ультрафиолетовый диапазон (180—400 нм), относящийся к электронным переходам внешних электронов;
- видимый диапазон (400—800 нм), также связанный с электронными переходами внешних электронов;
- ближняя инфракрасная область (0,78—2,5 мкм), связанная с переходами между колебательными состояниями;
- инфракрасная область (2,5—50,0 мкм), также связанная с областью энергии переходов между колебательными состояниями;
- микроволновый диапазон (50 мкм—1 см), относящийся к переходам между вращательными состояниями молекул.

В ранних спектроскопических методах от первых исследований Р. Бунзена (1811—1899) и Г. Кирхгофа (1824—1887) использовали только излучение в видимой области и поэтому методы назывались *оптическими*.

В настоящее время спектральные методы анализа в сочетании с методами разделения и концентрирования изучаемого вещества — интенсивно развивающаяся область инструментальных методов анализа современной аналитической химии, позволяющая проводить экспрессное детектирование ультрамикрочистств вещества вплоть до одиночных атомов и молекул.

8.2. ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВЕЩЕСТВОМ

Многие свойства электромагнитного излучения описываются представлением об *электромагнитной волне*. Электромагнитная волна является электромагнитным колебанием, распространяющимся в пространстве с конечной скоростью. В свою очередь электромагнитные колебания являются взаимосвязанными коле-

баниями электрического и магнитного полей, составляющих единое *электромагнитное поле*. Волна характеризуется определенной скоростью распространения v , амплитудой A , частотой ν , фазой Φ . Направления распространения и осцилляций электромагнитной волны взаимно перпендикулярны. Уравнение для электрической составляющей, вносящей доминирующий вклад во взаимодействие с веществом, может быть записано в виде:

$$E = A \cos(2\pi\nu t + \Phi), \quad (8.1)$$

где частота ν , с^{-1} или Гц определяется только источником излучения и остается постоянной вне зависимости от среды, через которую проходит излучение; A — амплитуда колебаний; E — напряженность электрического поля, В/м; t — время, с; Φ — фазовая постоянная или фаза колебания.

Величина, обратная частоте, называется периодом колебаний:

$$T = \nu^{-1}. \quad (8.2)$$

Φ называется фазовой постоянной или фазой колебания. Часто значение фазы нас не интересует, и мы можем всегда «перевести часы» так, чтобы Φ стала равной нулю.

В отличие от других волновых процессов, например звуковой волны, электромагнитная волна не требует среды для своего распространения и может распространяться в вакууме. Однако скорость распространения волны v зависит от среды, влияющей на длину волны λ :

$$v = \nu\lambda. \quad (8.3)$$

В вакууме $v = c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и во многих расчетах принимается равной $3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

При прохождении электромагнитной волны в среде $v < c$ вследствие взаимодействия с этой средой.

Поскольку частота ν является постоянной величиной, определяемой источником света, длина волны λ уменьшается при переходе из вакуума в среду. Например, при переходе из вакуума в стекло длина волны изменяется почти на 30%. Таким образом, если в вакууме длина волны была 500 нм и соответствовала зеленой линии спектра, то в стекле она уменьшается до ~330 нм, соответствуя уже ультрафиолетовой области. Конечно, при переходе из среды в вакуум процесс обратимо восстанавливается.

В спектроскопических методах часто используется волновое число, т. е.

$$\bar{\nu} = 1/\lambda, \quad (8.4)$$

где $\bar{\nu}$ — число волн в единице длины, например в 1 м, наиболее часто $\bar{\nu}$, м^{-1} , используется в инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Энергия световой волны связана с частотой фундаментальным законом Планка (М. Планк, 1858 — 1947):

$$E = h\nu, \quad (8.5)$$

где $h = 6,62606 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка.

Из (8.3) следует, что для вакуума $\nu = c/\lambda$. Тогда энергия фотона, представляющего волну с частотой ν , пропорциональна не только частоте, но и волновому числу:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}. \quad (8.6)$$

Мощность излучения P определяется энергией луча, которая попадает на данную площадь в единицу времени:

$$P = E/t. \quad (8.7)$$

Размерность мощности излучения Дж · с⁻¹ = Вт.

Интенсивность излучения I определяется мощностью, отнесенной к телесному углу, Ω , в котором распространяется излучение:

$$I = P/\Omega = E/(\Omega t). \quad (8.8)$$

Телесный угол измеряется в стерadianах, ст. Таким образом, размерность интенсивности Дж · ср⁻¹ · с⁻¹ = Вт · ср⁻¹. Величины мощности и интенсивности пропорциональны квадрату амплитуды световой волны: ($P; I$) $\propto A^2$.

Вследствие этого понятия мощности и интенсивности используют как слова-синонимы, хотя это и не совсем корректно.

Показатель преломления n или индекс рефракции показывает, насколько световая волна движется быстрее в вакууме, чем в данной среде:

$$n = c/v \geq 1. \quad (8.9)$$

Например

$$n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,33,$$

где $v_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2,26 \cdot 10^8$ м/с. На измерении показателя преломления основан метод рефрактометрии.

Рассмотрим подробнее, какую информацию о составе анализируемого вещества можно получить, исследуя электромагнитное излучение и обратный излучению процесс поглощения электромагнитного излучения веществом. Количественными характери-

стиками этих процессов являются *спектры испускания и поглощения исследуемых веществ*.

Спектр испускания — распределение интенсивности излучения по частотам этого излучения. *Спектр поглощения* — распределение по частотам интенсивности поглощаемого излучения. Вид спектров испускания и поглощения тел зависит от многих факторов. Так, спектр испускания определяется составом излучающего вещества, его агрегатным состоянием, температурой, концентрацией. Спектр поглощения зависит также от состава исследуемого вещества, его агрегатного состояния, температуры, концентрации, кроме того, *от спектрального состава падающего на тело излучения* и от толщины слоя вещества, в котором происходит поглощение.

Опытное изучение спектров испускания и поглощения привело к обнаружению яркой и неожиданной закономерности. Оказалось, что все атомные спектры *линейчатые*, или *дискретные*: распределение интенсивности по частоте $I(\nu)$ как для испускаемого, так и поглощаемого излучения, представляет набор острых пиков интенсивности, узких линий, между которыми интенсивность очень мала. Пики интенсивности называются *спектральными линиями*. Часто используют термин «расположение линий в спектре». Оно определяется частотой, которой соответствует данный пик в спектре.

Линейчатые спектры обладают следующими свойствами:

- для одного и того же химического элемента расположения спектральных линий одинаковы для спектров испускания и поглощения и не зависят от температуры;
- относительная интенсивность разных линий зависит от температуры, а для спектров поглощения зависит также от спектрального состава поглощаемого излучения;
- расположение спектральных линий спектров разных элементов различное;
- расположение спектральных линий изменяется при соединении атомов в молекулы;
- переход вещества в конденсированное состояние приводит к переводу линейчатых спектров в непрерывные.

Спектры испускания и поглощения каждого химического элемента имеют очень много линий, в расположении которых, на первый взгляд, не видно никакого порядка. Однако в результате многочисленных наблюдений ряда исследователей удалось установить, что частоты всех линий спектра испускания или поглощения атома водорода описываются простой формулой (И. Я. Бальмер, 1825 — 1898):

$$\nu = R_H(n_1^{-2} - n_2^{-2}), \quad (8.10)$$

где R_H — постоянная Ридберга (И. Р. Ридберг, 1854—1919); $n_1 = 1, 2, 3, \dots$; $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$

При $n_1 = 1$, а $n_2 = n = 2, 3, 4, \dots$ формулу (8.10) можно представить в виде:

$$\nu = \bar{\nu}_n = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right). \quad (8.11)$$

Для разности двух частот

$$\nu_{pq} = \bar{\nu}_p - \bar{\nu}_q, \quad (8.12)$$

т. е. каждая спектральная частота атома водорода выражается разностью двух частот из набора $\bar{\nu}_n$, соответствующего (8.11).

Дальнейшие исследования показали, что соотношение (8.10) справедливо для спектров любых атомов. Для спектра испускания или поглощения любого атома можно подобрать такой набор частот $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \dots$, что частота каждой спектральной линии оказывается разностью двух частот из набора. В этом заключается комбинационный принцип Ритца (В. Ритц, 1878—1909). Частоты $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \dots$ называются *спектральными термами*.

Из принципа Ритца следуют простые связи между наблюдаемыми спектральными частотами, такие, например, как

$$\nu_{31} = \nu_3 - \nu_1 = (\nu_3 - \nu_2) + (\nu_2 - \nu_1) = \nu_{32} + \nu_{21}. \quad (8.13)$$

Эти связи наблюдались во всех изученных атомных спектрах.

Происхождение принципа Ритца было непонятно и находилось в противоречии с классической физикой. Согласно этим представлениям обращающиеся вокруг ядра электроны должны излучать на всех частотах, т. е. испускать электромагнитные волны с непрерывным, а не с дискретным спектральным составом.

Объяснение принципа Ритца дал в 1913 г. Н. Бор (1885—1962), объединив представления о квантах электромагнитного излучения с энергетическим спектром атома.

Энергетическим спектром физической системы называют совокупность всех возможных значений энергии, которую может иметь система. Если спектр дискретен, то каждое значение энергии в нем называется энергетическим уровнем, или, сокращенно просто уровнем системы. Низший уровень называется основным, а все остальные — возбужденными.

Бор связал с каждым спектральным термом ν_n энергию E_n , воспользовавшись соотношением Планка (8.5):

$$E_n = h\nu_n = \frac{h}{2\pi}\omega_n = \hbar\omega_n, \quad (8.14)$$

и предположил, что энергетический спектр атома описывается только этими значениями энергии. Другими словами, утверждалось, что *атом возбуждается только скачкообразно, причем любое допустимое значение энергии возбуждения пропорционально разности двух спектральных термов атома с коэффициентом пропорциональности, равным постоянной Планка.*

С принятием идеи Бора и с учетом существования квантов излучения принцип Ритца, сформулированный как результат обобщения опытных данных о спектрах испускания и поглощения атомов, становится простым следствием закона сохранения энергии. Умножив (8.12) на \hbar и подставив в правую часть $E_n = \hbar\omega_n$, получим формулу Бора для частот испускания и поглощения атома:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_{n_2} - \hbar\omega_{n_1} = E_{n_2} - E_{n_1}, \quad (8.15)$$

где $n_2 = n$ и $n_1 = m$. Смысл формулы Бора понятен: при переходе с уровня E_n на уровень $E_m < E_n$ атом испускает квант излучения с частотой ω . При обратном переходе атом поглощает квант электромагнитного излучения.

Содержание формулы Бора (8.15) отражает два фундаментальных утверждения: 1) энергетический спектр атома дискретен; 2) частоты атомного излучения связаны с атомными энергетическими уровнями.

Энергетические уровни принято изображать горизонтальными линиями (рис. 8.1). Расстояния между любыми линиями пропорциональны возможным значениям энергии возбуждения.

Дискретный спектр возникает только в пространственно ограниченной системе. Например, спектр электрона, покидающего атом, становится непрерывным. Меняется и спектр образовавшегося из этого атома положительно заряженного иона.

Если атомы могут взаимодействовать и образуют, предположим, двухатомную молекулу, то в этой *пространственно ограниченной системе* появляются два дополнительных вида движений: *колебания ядер и вращение молекулы.* Электронное состояние молекулы также изменяется по сравнению с электронным состоянием каждого из отдельных атомов, ее образующих. Энергию такой молекулярной системы можно представить в виде суммы энергий

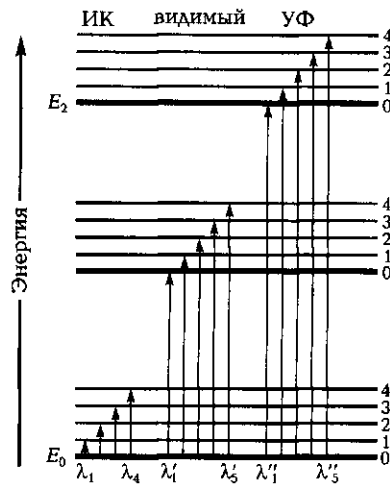


Рис. 8.1. Схема энергетических уровней. Стрелки, направленные вверх, соответствуют возбуждению системы; 0, 1, 2, 3, 4 — колебательные уровни

трех видов движения — электронного, колебательного и вращательного:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}. \quad (8.16)$$

Это приближенное разделение энергии возможно потому, что

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} \approx 10^4 : 10^2 : 1. \quad (8.17)$$

Итак, для молекулы в отличие от атома возникают еще два дискретных спектра — *колебательный* и *вращательный*. Энергия колебательных переходов, обусловленная движениями ядер молекулы в эффективном потенциале, создаваемом электронной подсистемой, значительно меньше энергии переходов между электронными уровнями.

Эти переходы соответствуют инфракрасной области, вращательные же — микроволновой.

Такое приближенное разделение внутренней энергии молекулы на электронную, колебательную и вращательную носит название *приближения Борна—Оппенгеймера* (М. Борн, 1882—1970; Р. Оппенгеймер, 1904—1967) по имени исследователей, которые ввели это разделение энергии в 1927 г. для описания спектров двухатомных молекул.

8.3. КОМПОНЕНТЫ ПРИБОРОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Большая часть спектральных аналитических приборов содержит пять основных компонентов (рис. 8.2):

- 1) стабильный источник излучения;
- 2) систему выделения необходимой длины волны;
- 3) одну или более кювет для вещества;
- 4) детектор излучения, преобразующий энергию излучения в измеряемый сигнал, обычно электрический;
- 5) процессор, представляющий и(или) считывающий сигнал; например осциллограф, числовой анализатор или другое записывающее устройство.

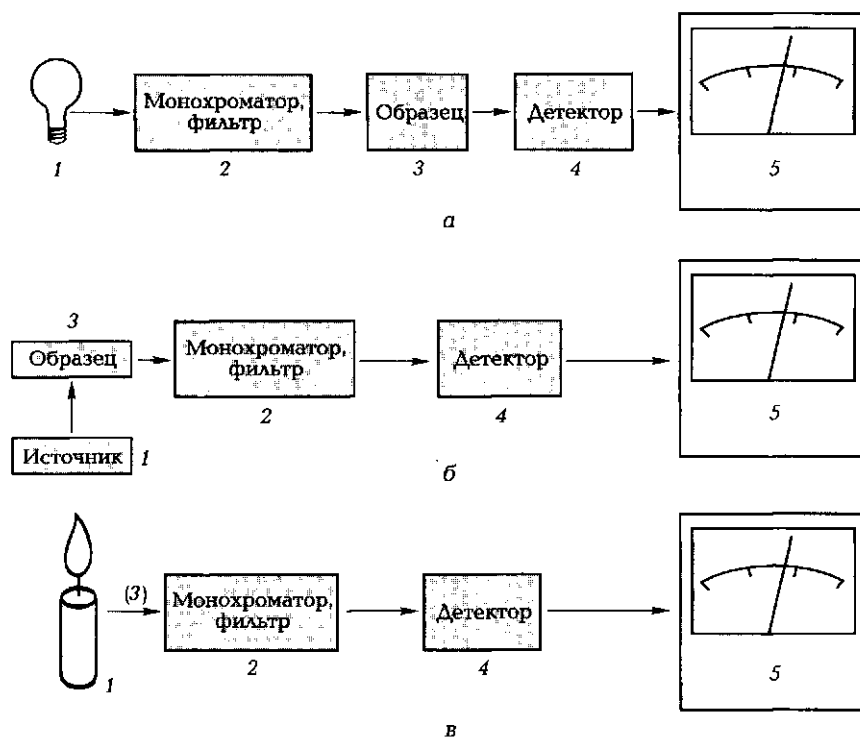


Рис. 8.2. Основные блоки приборов спектроскопии поглощения (а), люминесцентной (б) и эмиссионной (в)

Для измерения спектра поглощения луч от источника проходит прямо через образец в селектор длины волны.

Для измерения спектров люминесценции источник возбуждает образец для возникновения люминесценции, спектр которого измеряется обычно под прямым углом относительно падающего луча.

Для получения эмиссионных спектров не требуется внешний возбуждающий источник излучения: образец является эмиттером излучения. В эмиссионной спектроскопии образец подвергается действию электрической дуги, искрового разряда, высокочастотного индукционного разряда или пламени, которое переводит образец в состояние низкотемпературной плазмы. Таким образом, источник одновременно содержит образец и возбуждает эмиссию его характеристического излучения.

Прозрачность оптических материалов. Кюветы, окна ввода излучения, линзы, светофильтры и другие оптические элементы спектральных приборов, очевидно, должны быть прозрачны в области используемых длин волн. Для этого используются специальные оптические материалы. Обычное силикатное стекло прозрачно в видимой области спектра. Однако для измерения в ультрафиолетовой области излучения требуются оптические элементы, например, из плавленого кварца или фторида лития. Для работы в ИК-диапазоне оптические элементы изготавливают из NaCl, AgCl, KBr и некоторых других специальных материалов.

Источники излучения. Прежде всего, для легкого детектирования и измерения спектрального аналитического сигнала они должны быть значительной мощности. С этой целью используют лазеры, дающие стабильное и монохроматическое излучение. Дешевыми источниками излучения, используемыми до настоящего времени, являются лампы разных типов. Характеристики некоторых из этих источников приведены в табл. 8.1.

Для выделения нужных длин волн используются светофильтры, монохроматоры, дифракционные решетки. Использование монохроматоров и дифракционных решеток позволяет улучшить *разрешающую способность спектральных приборов, определяемую величиной*

$$R = \lambda / \Delta\lambda, \quad (8.18)$$

где λ — длина волны внешнего источника излучения; $\Delta\lambda$ — полуширина линии (рис. 8.3).

Детекторы излучения. В современных приборах в качестве детекторов излучения используются фотоумножители, фотодиодные

Таблица 8.1. Источники излучения, используемые в молекулярном спектральном анализе

Источники	λ , пм	Метод
Хе-лампы	0,25—0,60	Люминесцентный анализ
H, D-лампы	0,16—0,38	УФ-молекулярная абсорбция
W/I-лампы	0,24—2,50	УФ, видимая, ИК-молекулярная абсорбция
W-лампы	0,35—2,20	Видимая и ближняя ИК-область молекулярного поглощения
Ni/Cr-лампы	0,75—20,0	ИК-поглощение
«Globar»	1,20—40,0	ИК-поглощение

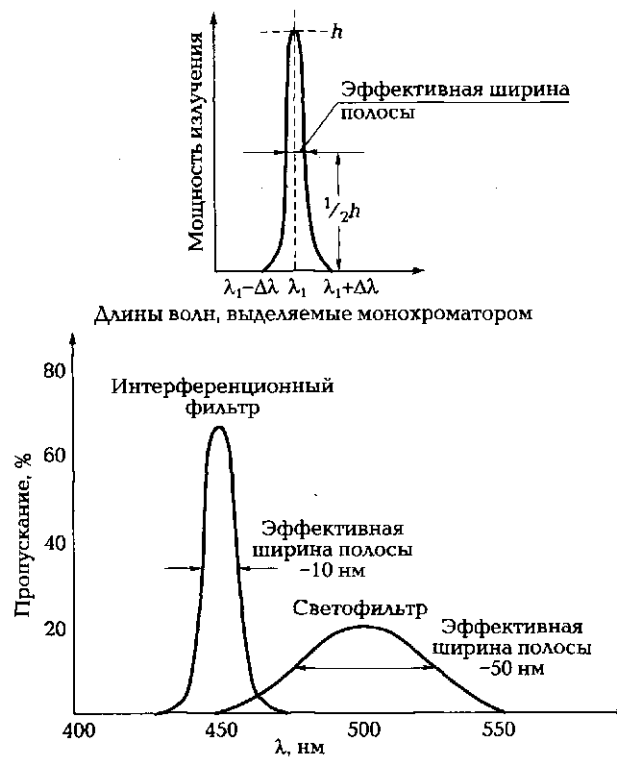


Рис. 8.3. Распределение мощности или интенсивности излучения на выходе из монохроматора по длинам волн при равномерном освещении входной щели монохроматическим излучением (аппаратная функция)

кремниевые линейки, тепловые детекторы, двумерные анализаторы с зарядовой связью — CCD (Charge Coupled Device)-камеры. За исключением фотоумножителей эти устройства являются многоканальными детекторами, как правило, с системой сбора и анализа информации — многоканальными анализаторами. Возможно выделение полезного сигнала измерения сопряженным с ним компьютером (например, с использованием хорошо разработанных методов фильтрации постороннего сигнала и шума).

Характеристикой качества детектируемого сигнала, определяющей погрешность измерения спектра, является отношение средней величины амплитуды сигнала к среднему значению амплитуды шума:

$$P = S/N, \quad (8.19)$$

которое в современных приборах может быть задано в соответствии с требованиями, предъявляемыми к точности измерения спектра, и регулироваться в соответствии со временем накопления сигнала.

8.4. АТОМНЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

8.4.1. Основные принципы

Атомный спектральный анализ позволяет установить элементный состав вещества. Атомные спектры возникают при испускании или поглощении электромагнитного излучения свободными атомами. Эти спектры являются линейчатыми, т. е. состоят из отдельных линий, соответствующих квантовому переходу между дискретными энергетическими уровнями атома E_m и E_n :

$$\bar{\nu} = (E_m - E_n)/(hc) = \Delta E_{mn}/(hc). \quad (8.20)$$

В атомной спектроскопии величину $\Delta E_{mn}/(hc) = \bar{\nu}$ называют *разностью термов* и часто обозначают ее ΔF :

$$\Delta F = \Delta E/(hc). \quad (8.21)$$

Атомные спектры наблюдаются в видимой, УФ- и ближней ИК-областях спектра.

Эмиссионные спектры атомов получают при их возбуждении разными способами. Например, нагреванием в пламени, возбуждением в электрическом разряде, электронным ударом, действием мощного лазерного излучения, приводящих к образованию плазмы.

Атомные спектры обладают ярко выраженной индивидуальностью, обусловленной характеристичностью энергетических переходов для каждого элемента. Атомы каждого нейтрального элемента имеют свой спектр. Образующиеся из атомов данного элемента положительно заряженные ионы при последовательной ионизации атомов также имеют свой характеристический, индивидуальный спектр. Линии в атласах и таблицах спектров обозначают римскими цифрами. Так, например, линиям Fe, Fe⁺, Fe²⁺ в спектрах железа соответствуют обозначения Fe(I), Fe(II), Fe(III).

Спектральная линия характеризуется тремя основными величинами — положением, интенсивностью и шириной.

Положение спектральной линии определяется возможными квантовыми переходами в атоме или ионе. Оказывается, что в атомных спектрах проявляются не все возможные квантовые переходы, а лишь разрешенные правилами отбора. Правила отбора определяются, по существу, наиболее вероятными энергетическими переходами среди всех возможных комбинаций атомных термов. Так, в случае атома с одним внешним электроном разрешенными являются переходы между уровнями, для которых орбитальное квантовое число l изменяется на 1, т. е. $\Delta l = \pm 1$. Таким образом, возможны переходы между s -, для которых $l = 0$, и p -уровнями, для которых $l = 1$. Также возможны переходы между p - ($l = 1$) и d -уровнями ($l = 2$). Переходы между s - и d -уровнями или p - и f -уровнями маловероятны, их интенсивность низка, и они являются запрещенными по правилам отбора.

Интенсивность спектральной линии определяется не только вероятностью энергетического перехода, но и заселенностью рассматриваемого уровня, т. е. относительным количеством атомов или ионов, находящихся в некотором энергетическом состоянии E_i . Заселенности энергетических уровней определяются распределением Больцмана (Л. Больцман, 1844—1906):

$$N_i = N_0 \exp[-E_i/(kT)], \quad (8.22)$$

где $k = 1,3806488 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹ — константа Больцмана; T — абсолютная температура, К.

Сумма заселенностей всех энергетических уровней равна общему числу частиц N_0 в системе. В соответствии с распределением Больцмана в основном состоянии с энергией E_0 находится наибольшее число частиц. Заселенность верхних возбужденных энергетических уровней уменьшается с ростом энергии E_i по экспоненциальному закону. Если уровни энергии E_i имеют одно и то же значение, то такие уровни называются вырожденными. Кратность

вырождения уровня обычно обозначают g_i . Сумма заселенностей всех энергетических уровней равна общему числу частиц N_0 в системе, и отношение заселенностей двух энергетических уровней, например E_0 и E_1 , будет определяться величиной:

$$N_1/N_0 = (g_1/g_0)\exp[-(E_1 - E_0)/(kT)], \quad (8.23)$$

где g_1 и g_0 — кратности вырождения для E_1 и E_0 соответственно.

Как видно из (8.23), отношение заселенностей при данной температуре T определяется расстоянием между уровнями энергии. Уравнение (8.23) показывает также, что с ростом температуры доля возбужденных частиц (с энергией E_1) возрастает.

Форма спектральной линии отличается от бесконечно узкой линии, которую можно было бы ожидать в соответствии с формулой Бора (8.15), если бы энергии E_m и E_n имели строго определенные значения. Тогда спектральные линии соответствовали бы строго монохроматическому излучению. В действительности уровни энергии не обладают строго определенными значениями энергии. Они подвергаются разным воздействиям или возмущениям, что делает их в той или иной степени «размытыми». Это приводит к тому, что спектральная линия имеет некоторую ширину $\delta\nu$, определяемую степенью «размытости», т. е. неопределенностью положения соответствующей пары энергетических уровней. Такое явление называется *уширением спектральной линии*. Основные причины уширения спектральных линий:

- естественное или радиационное уширение;
- уширение за счет теплового движения или так называемое доплеровское уширение;
- уширение спектральных линий вследствие взаимодействия излучающего атома с частицами окружающей среды.

Естественная ширина спектральных линий связана с неопределенностью в величине энергии стационарных состояний атома. Энергия системы E может быть известна лишь с точностью δE , связанной с временем жизни состояния τ , равного времени излучения. Это отражает фундаментальный принцип, который называется принципом неопределенности Гейзенберга (В. Гейзенберг, 1901 — 1976), и для данного случая может быть записан в виде:

$$\delta E\tau \geq h/(2\pi) = \hbar. \quad (8.24)$$

В соответствии с формулой Планка (8.5)

$$\delta E = \hbar\delta\nu, \quad (8.25)$$

и для естественного уширения линии с $\hbar\delta\nu$ получим:

$$\delta\nu_N = 1/(2\pi\tau). \quad (8.26)$$

Для видимой области спектра время излучательного перехода $\tau \sim 10^{-8}$ с, следовательно, естественное уширение линии в шкале длин волн $\delta\lambda_N \sim 10^{-5}$ нм. Это весьма малый эффект по сравнению с наблюдаемой шириной линий, которая больше, по крайней мере, в 100 раз. Доминирующий вклад в уширение спектральных линий обусловлен другими причинами. Это уширение за счет теплового движения из-за эффекта Доплера (Х. Доплер, 1803—1853). Тепловое движение излучающих атомов и ионов относительно детектирующего устройства приводит к изменению частоты излучения в соответствии с эффектом Доплера на величину

$$\delta\nu_D = (u/c)\nu, \quad (8.27)$$

где $u \ll c$ — проекция скорости движения излучающего атома или иона на направление детектора.

В газе частицы движутся по всем направлениям, поэтому доплеров сдвиг $\delta\nu_D$ для каждого из них различен. При тепловом равновесии все направления движения равновероятны, т. е. распределение скоростей частиц изотропно, при этом наиболее вероятна скорость частиц, определяемая ее массой M и температурой T , соответствующая максимуму функции распределения скоростей:

$$u = \sqrt{2kT/M}. \quad (8.28)$$

Тогда доплерово уширение полосы с учетом (8.27) и (8.28):

$$\delta\nu_D = (\nu/c)\sqrt{2kT/M} \approx 7,16 \cdot 10^{-7} \nu \sqrt{T/M}. \quad (8.29)$$

Оно является серьезным препятствием для измерения близко расположенных оптических переходов.

Пример. Атом Na имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ с легковозбуждаемым внешним электроном $3s$. Переходу этого электрона из состояния $3p$ в состояние $3s$ соответствуют желтые линии — дублет с $\lambda = 589,0$ и $589,6$ нм. Это наиболее яркие линии, с которых начинается так называемая главная серия Na. Линии этой серии в спектре испускания соответствуют переходам из состояний $3p, 4p, 5p, \dots$ в состояние $3s$ (рис. 8.4). Каждая из этих линий имеет также дублетную структуру. Величина расщепления около 2 пм. Доплерово уширение > 2 пм для каждой из линий дублета уже при $T > 500$ К:

$$\delta\nu_D = 7,161 \cdot 10^{-7} \cdot 589,0 \sqrt{T/22,99},$$

где $\delta\nu_D \approx 2$ пм при $T = 500$ К.

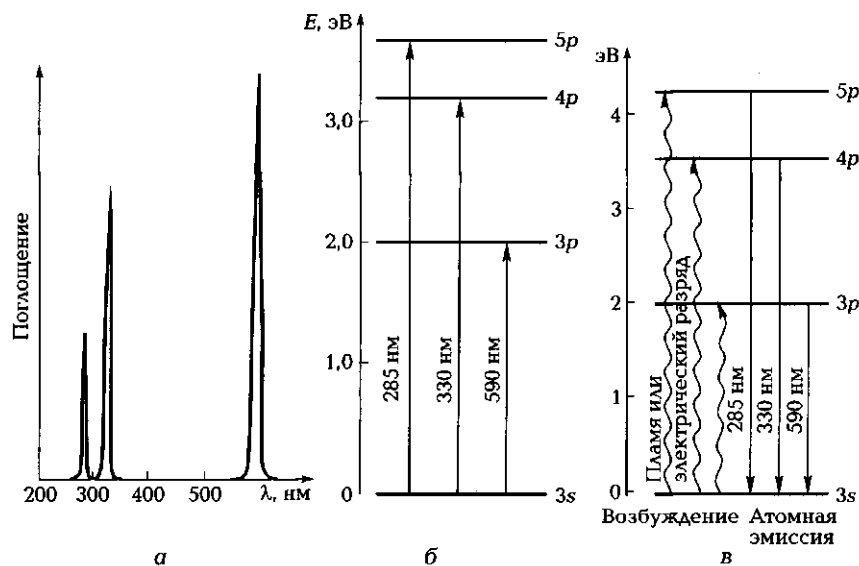


Рис. 8.4. Происхождение трех эмиссионных линий в спектре натрия (а); часть спектра поглощения паров натрия (б); электронные переходы (в), соответствующие линиям в части спектра б

При повышении плотности газа, в котором находятся излучающие атомы и молекулы, уже невозможно пренебречь их взаимодействиями. Атомы подвергаются внешним воздействиям полей окружающих атомов, молекул, электронов и ионов. Вследствие столкновений излучающего атома с другими нейтральными и заряженными частицами в разряде время жизни атома τ в возбужденном состоянии сокращается, что ведет к дополнительному уширению линии, так как ширина линии обратно пропорциональна времени жизни атома в возбужденном состоянии согласно (8.26).

Уширение спектральной линии, вызванное столкновениями излучающего атома с другими нейтральными или заряженными частицами среды (так называемая лоренцева ширина линии), определяется также из соотношения (8.26), в котором время $\tau = \tau_{ст}$ является средним временем между столкновениями частиц (среднее время свободного пробега сталкивающихся частиц).

В соответствии с выводами газокинетической теории, средняя относительная скорость сталкивающихся частиц определяется их температурой и массами частиц:

$$\bar{v} = \sqrt{8RT/(\pi\mu)}, \quad (8.30)$$

где μ — так называемая *приведенная масса* сталкивающихся частиц с массами M_1 и M_2 :

$$\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2). \quad (8.31)$$

Средняя длина свободного пробега определяется суммой радиусов сталкивающихся частиц ρ_0 и концентрацией частиц в единице объема n_A :

$$\bar{L} = \left[(2)^{1/2} \pi \rho_0^2 n_A \right]^{-1}. \quad (8.32)$$

Таким образом, для среднего времени свободного пробега частиц:

$$\tau_{ст} = \bar{L}/\bar{v} = (S n_A \bar{v})^{-1} = (\pi \rho_0^2 n_A \bar{v})^{-1} = (4 \rho_0^2 n_A)^{-1} \sqrt{\mu/(\pi RT)^{1/2}}, \quad (8.33)$$

где $S = \pi \rho_0^2$ — эффективная площадь или сечение столкновений.

Используя формулу (8.26) для величины уширения линии, получаем:

$$\delta v_L = (2\pi\tau_{ст})^{-1} = 2\rho_0^2 n_A \sqrt{RT/\pi\mu}. \quad (8.34)$$

Как видно из (8.34), так же как и для доплерова уширения, увеличение температуры приводит к дополнительному уширению линий. Кроме того, в отличие от доплерова уширения, которое не зависит от концентрации (давления) частиц, лоренцево уширение прямо пропорционально n_A — концентрации частиц в единице объема (см. 8.34).

Из (8.35) видно, что лоренцево (его также называют ударным или столкновительным) уширение прямо пропорционально давлению излучающего газа, Па:

$$P = n_A RT. \quad (8.35)$$

Тогда, подставляя значение n_A из формулы (8.35), получим величину лоренцева уширения линии:

$$\delta v_L = 2\rho_0^2 \frac{P}{RT} \sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}} = \frac{2\rho_0^2 P}{\sqrt{\pi R \mu T}} = 1,33 \cdot 10^{21} \rho_0^2 \frac{P}{\sqrt{\mu T}}. \quad (8.36)$$

Пример. При $P = 0,1$ кПа, $T = 1\,000$ К, $\mu = 30$, $\rho_0 = 5$ нм величина $\delta v_L \sim 1$ фм, т.е. на порядок меньше естественного уширения линии; при $P = 100$ кПа

$\delta v_L \sim 10$ пм становится сравнимой с доплеровым уширением уже при средних температурах.

Экспериментально наблюдаемая ширина линии приближенно определяется суммой вкладов разных факторов, в том числе рассмотренных выше, а также разнообразными инструментальными факторами, совокупность которых обозначим δv_A :

$$\delta v_{\text{эсп}} = \delta v_N + \delta v_D + \delta v_L + \delta v_A. \quad (8.37)$$

Влияние этих факторов неодинаково в разных методах анализа. Понимание причин возникновения уширения спектральных линий необходимо для правильного выбора оптических условий измерения аналитического сигнала и идентификации полученных спектров.

8.4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)

При комнатной температуре практически все атомы в образце вещества всех известных химических элементов находятся в основном электронном состоянии. Например, единственный внешний электрон атома Na занимает 3s-орбиталь. Для возбуждения этого электрона на более высокие уровни требуется значительная энергия, которая может быть достигнута при нагревании в пламени, электрической дуге или электрической искре. Время жизни возбужденного состояния мало, и атом возвращается в основное состояние в течение $\sim 10^{-8}$ с, испуская фотон характеристического излучения.

Некоторые из наиболее интенсивных — резонансных переходов — между энергетическими уровнями атома натрия и соответствующие им спектральные линии иллюстрируются на рис. 8.4. Наиболее интенсивными при обычных условиях возбуждения атома натрия являются две линии с максимумами при $\lambda_1 = 589,0$ нм и $\lambda_2 = 589,6$ нм (на рис. 8.4 представлены линией с максимумом при $\lambda \sim 590$ нм). Именно эти линии используются в аналитических целях.

Существенно меньший сигнал наблюдается для линии $\lambda_3 = 570,0$ нм, который в действительности является неразрешенным дублетом, соответствующим двум энергетическим переходам $4d \rightarrow 3p$. Как отмечалось в п. 8.4, спектральные линии в АЭС достаточно узкие. Эффекты уширения обычно приводят к $\delta\lambda \approx 2 \dots 5$ пм.

Интенсивность спектра определяется заселенностью возбужденного состояния N^* в ансамбле атомов анализируемого вещества в соответствии с (8.22):

$$N^* = N_0(g^*/g_0)\exp[-(E^* - E_0)/(kT_0)], \quad (8.38)$$

где N_0 — число атомов в основном состоянии; g^* и g_0 — степени вырождения возбужденного и основного состояний соответственно, а E^* и E_0 — энергии возбужденного и основного состояний соответственно.

Доля возбужденных состояний N^* определяется превышением энергии возбужденного состояния над основным, т.е. разностью $(E^* - E_0)$ и температурой частиц T . Как видно из (8.38), при увеличении температуры T доля возбужденных частиц возрастает.

Пример. Найти отношение числа атомов натрия в возбужденном $3p$ -состоянии к числу атомов в основном состоянии при $T_1 = 2000$ К и $T_2 = 3000$ К, если наблюдаемая линия в спектре, соответствующая переходу $3p \rightarrow 3s$, имеет максимум при $589,3$ нм (центр дублета $\lambda = 589,0$ нм и $\lambda = 589,6$ нм). Те же расчеты выполнить для $T_1 = 2500$ К и $T_2 = 2510$ К (H_2/O_2 -пламя), а также для $T_1 = 1750$ К и $T_2 = 1850$ К (природный газ/воздух-пламя).

Решение. Величина разности энергий перехода $3p \rightarrow 3s$ для атома натрия соответствует наблюдаемой в эмиссионном спектре резонансной линии $\lambda \sim 589,3$ нм. Используя определение волнового числа (8.4) и формулу (8.20), получим:

$$\begin{aligned} E^* - E_0 &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} (\text{Дж} \cdot \text{с}) \cdot 2,9979 \cdot 10^8 (\text{м} \cdot \text{с}^{-1})}{589,3 (\text{нм}) \cdot 10^{-9} (\text{м} \cdot \text{нм}^{-1})} = \\ &= 3,371 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Чтобы рассчитать заселенность возбужденного электронного состояния по формуле (8.38), определим энергию теплового возбуждения атомов Na при $T_1 = 2000$ К и $T_2 = 3000$ К:

$$\begin{aligned} kT_1 &= 1,3806 \cdot 10^{-23} (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot 2 \cdot 10^3 (\text{К}) = 2,7612 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \\ kT_2 &= 1,3806 \cdot 10^{-23} (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot 3 \cdot 10^3 (\text{К}) = 4,1419 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Поскольку в состоянии $3s$ имеются два состояния, то $g_0 = 2$; для $3p$ может быть шесть состояний, поэтому $g^* = 6$. Следовательно:

$$\begin{aligned} \frac{N^*(2000 \text{ К})}{N_0} &= \frac{6}{2} \exp\left(-\frac{3,371 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{2,761 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}}\right) = 1,48 \cdot 10^{-5}, \\ \frac{N^*(3000 \text{ К})}{N_0} &= \frac{6}{2} \exp\left(-\frac{3,371 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{4,142 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}}\right) = 8,71 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Таким образом, $N^*(3000\text{К})/N^*(2000\text{К}) = 58,89 \approx 60$ раз.

H_2/O_2 -пламя:

$$T_1 = 2\,500\text{K}; kT_1 = 3,4516 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$T_2 = 2\,510\text{K}; kT_2 = 3,4654 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$N^* \frac{(2\,500\text{K})}{N_0} = 1,7101 \cdot 10^{-4}; \quad N^* \frac{(2\,510\text{K})}{N_0} = 1,7768 \cdot 10^{-4}.$$

Увеличение числа возбужденных атомов ~4 %.

Природный газ/воздух-пламя:

$$T_1 = 1\,750\text{K}; T_2 = 1\,850\text{K};$$

$$N^*(1\,750\text{K})/N_0 = 2,594 \cdot 10^{-6}; N^*(1\,850\text{K})/N_0 = 5,515 \cdot 10^{-6};$$

$$N^*(1\,850\text{K})/N^*(1\,750\text{K}) = 2,126,$$

т.е. заселенность меняется в два раза. Соответственно это приведет к резкому изменению интенсивности спектральных линий. Таким образом, *метод АЭС требует точного контроля температуры пламени.*

Из проведенных расчетов также видно, что доля возбужденных атомов весьма мала. Например, при 3 000 К доля возбужденных атомов натрия составляет лишь 0,087 %. Именно эта доля вещества в АЭС определяет аналитический сигнал. Тем не менее доля возбужденных атомов при данной температуре взаимно однозначно связана с общим количеством анализируемого вещества, находящегося в зоне его возбуждения. Следовательно, существует и взаимно однозначное соответствие между концентрацией введенного вещества и аналитическим сигналом — интенсивностью на данной частоте (длине волны, волновом числе). Поскольку интенсивность излучения на данной длине волны прямо пропорциональна числу излучающих частиц, то существует и прямо пропорциональная зависимость между интенсивностью наблюдаемой линии и концентрацией определяемого элемента в пробе C :

$$I(\lambda) = a(\lambda)C. \quad (8.39)$$

В этом соотношении коэффициент пропорциональности $a(\lambda)$ зависит от ряда условий процесса и может быть определен в результате серии измерений для разных концентраций данного вещества. При увеличении концентрации данного вещества в анализируемом паре (плазме) может проходить ряд физико-химических процессов, приводящих к отклонениям от прямо пропорциональной зависимости интенсивности аналитического сигнала от кон-

центрации. Например, это может быть неполное испарение пробы анализируемого вещества или поглощение части излучения возбужденных атомов невозбужденными атомами того же элемента (самопоглощение). Кроме возбуждения атомов определяемого элемента может происходить также их ионизация, которая приведет к уменьшению доли возбужденных атомов и, как следствие, снижению интенсивности излучения. Возможны также разные химические взаимодействия частиц, находящихся в объеме анализируемого вещества. Например, образование термически устойчивых оксидов таких металлов, как Mg, Zn, Cr и др.

Для учета влияния этих процессов используются соотношения, имеющие дополнительные параметры. Одним из широко используемых эмпирических соотношений, которое называется уравнением Ломакина — Шайбе, является двухпараметрическое соотношение:

$$I(\lambda) = \alpha(\lambda)C^{b(C)}. \quad (8.40)$$

Здесь дополнительный параметр $b = b(C)$ зависит от концентрации C . Однако при работе в узком диапазоне концентраций величину этого параметра можно считать практически постоянной. Тогда зависимость логарифма интенсивности от логарифма его концентрации линейна:

$$\lg I(\lambda) = \lg \alpha(\lambda) + b \lg C. \quad (8.41)$$

Для проведения анализа методом АЭС проба исследуемого образца должна быть *атомизирована*, т.е. приведена в состояние плазмы, состоящей из свободных атомов, ионов и электронов. Существует несколько способов атомизации, по которым обычно классифицируют разные варианты метода АЭС. Одним из наиболее распространенных среди этих методов является *метод эмиссионной фотометрии пламени*.

В этом методе анализируемую пробу в виде раствора с помощью форсунки распыляют в окислительную, наиболее высокотемпературную зону пламени. Контроль за температурой и составом зоны пламени осуществляется изменением относительного напуска горючего газа и окислителя. Температура пламени зависит от состава горючей смеси и изменяется от ~1 700 К (природный газ — воздух) до ~3 200 К (ацетилен C_2H_2 — оксид азота N_2O).

При таких температурах, как видно из приведенного в этом разделе примера, возможен анализ элементов, характеризующихся относительно небольшими величинами энергий перехода из основного в возбужденное состояние. К числу таких элементов от-

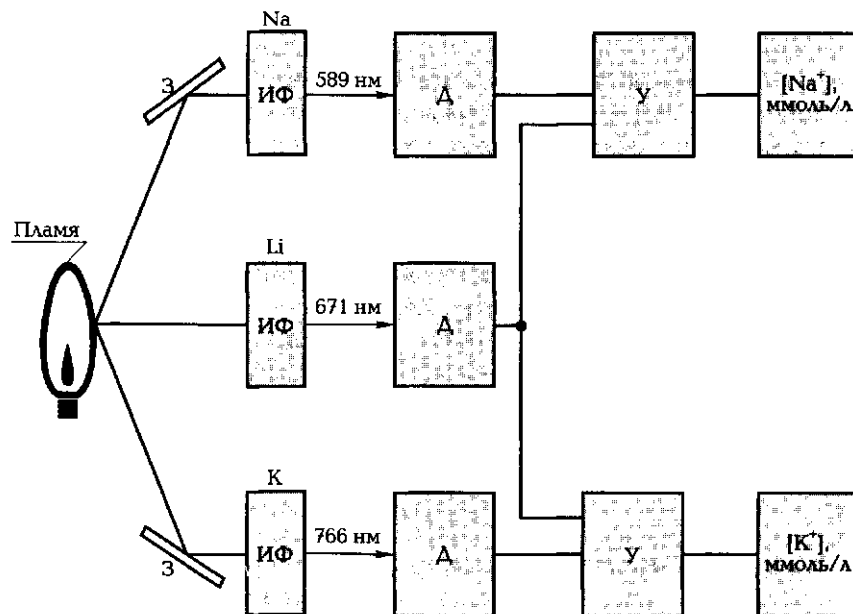


Рис. 8.5. Схема пламенного атомно-эмиссионного фотометра для определения натрия и калия в плазме крови:

З — зеркала; ИФ — интерференционные фильтры; Д — детекторы определения натрия, лития (внутренний стандарт), калия; У — усилители разностного сигнала

носятся щелочные металлы, щелочно-земельные металлы (Ca, Sr, Ba), железо, никель. Для этих элементов метод эмиссионной фотометрии пламени является одним из самых чувствительных. Достижимый предел обнаружения $C_{\min} \sim 10^{-7}$ масс.%. В частности, автоматизированные пламенные фотометры используются для одновременного определения содержания ионов Na^+ и K^+ в плазме крови и других биологических жидкостях.

Метод имеет высокую стабильность и достаточно хорошую воспроизводимость результатов измерений: $S_r = 0,01 \dots 0,05$.

На рис. 8.5 схематически представлен один из вариантов автоматического трехканального пламенного фотометра для определения Na^+ и K^+ в сыворотке крови, используемых в клинических лабораторных испытаниях.

Этот прибор включает три независимых фотометра: два из них — для независимого определения Na^+ и K^+ и один — для определения Li^+ , который является так называемым *внутренним стан-*

гартом для данной аналитической процедуры. Каждый фотометр имеет свой интерференционный фильтр, пропускающий эмиссионную линию только одного из элементов: $\lambda(\text{K}) = 766 \text{ нм}$, $\lambda(\text{Li}) = 671 \text{ нм}$ и $\lambda(\text{Na}) = 589 \text{ нм}$. Строго определенное количество лития добавляется в каждый из стандартных образцов и в анализируемую пробу, что позволяет получить отсчетный сигнал внутреннего стандарта. Каждая из амплитуд сигналов, поступающих от датчиков фотометров Na и K, затем делится на амплитуду сигнала, поступающего от датчика фотометра Li. Эта схема улучшает точность анализа, поскольку интенсивности эмиссии линий для всех трех элементов одинаковым образом подвержены влиянию экспериментальных условий, таких как температура пламени, скорость подачи топлива, фон постороннего излучения. Эта методика работает только в том случае, если в образце отсутствует Li (за исключением того количества, которое было введено как внутренний стандарт). Эти приборы обычно автоматизированы, что позволяет проводить около 100 одновременных определений Na и K в течение часа. Применение внутреннего стандарта позволяет иметь очень высокую точность и воспроизводимость результатов.

Для анализа твердых образцов, содержащих элементы, электронное возбуждение которых достигается при больших температурах, используются *методы атомизации в электрической дуге* постоянного или переменного тока. Температуры в процессе атомизации $\sim 4\,000 \dots 8\,000 \text{ К}$. Этот метод успешно применяется для определения таких элементов, как Mn, Cr, Si, Zn и др. Энергетические параметры дуги относительно менее стабильны, чем пламени, поэтому данная методика атомизации дает предел обнаружения на один-два порядка выше, чем эмиссионная фотометрия пламени: $C_{\text{min}} \sim 10^{-4} \text{—} 10^{-2} \text{ масс.}\%$. Воспроизводимость результатов ниже примерно на порядок и составляет $S_r \sim 0,1 \text{—} 0,2$.

Для анализа трудновозбудимых элементов, к числу которых относятся Cl, Vg, I, P и другие, используют искровой атомизатор, предназначенный в первую очередь для анализа твердых образцов. Поскольку процессы при искровом разряде являются термодинамически неравновесными, то, строго говоря, мы не можем определить энергетику такого атомизатора понятием «температура». Из величины средней энергии искрового разряда $T_{\text{эфф}} = (2/3)(\bar{E}/k)$ можно вычислить лишь эффективную температуру, которая варьируется в пределах $\sim 10\,000 \dots 20\,000 \text{ К}$. Искровой разряд существенно стабильнее дугового, поэтому воспроизводимость результатов выше, чем при атомизации в электрической

дуге: $S_r \sim 0,05—0,10$. Минимально определяемая концентрация $C_{\min} \sim 10^{-3}—10^{-1}$ масс. %.

С начала 1980-х гг. промышленность выпускает приборы для атомно-эмиссионного анализа, в котором процесс атомизации исследуемого вещества происходит в низкотемпературной плазме высокочастотного индукционного разряда.

Подобно плазме электрической дуги плазма в высокочастотном индукционном разряде термодинамически равновесна и характеризуется температурой $\sim 8\,000—11\,000$ К. Безэлектродный высокочастотный разряд обычно зажигают внутри диэлектрической

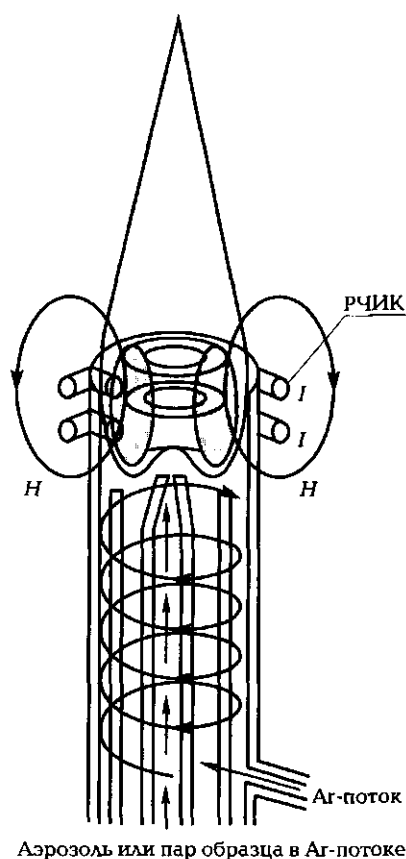


Рис. 8.6. Источник индуктивно связанной плазмы в методе ИСП-АЭС:
 H — магнитное поле; РЧИК — радиочастотная индукционная катушка; I — поток индукции

трубки, по которой проходит поток аргона высокой чистоты (рис. 8.6).

Эта трубка вставлена в индукционную катушку, по которой пропускается высокочастотный ток. Переменное продольное магнитное поле индуцирует в разрядной плазме кольцевое замкнутое электрическое поле (см. рис. 8.6) и связанные с ним индукционные токи. Для инициирования образования плазмы используется искровой разряд, который вызывает ионизацию Ag в проходящем потоке, и внутри индукционной катушки образуется низкотемпературная плазма, состоящая преимущественно из атомов Ag, ионов Ag^+ , электронов и исследуемого вещества в атомизированном состоянии. Анализируемое вещество подается в атомизатор вместе с потоком аргона по центральной трубке. Проба вещества может вводиться в виде аэрозоля, пара или тонко измельченного порошка. Условия возбуждения в данном методе отличаются высокой стабильностью. Пределы обнаружения $10^{-4}—10^{-6}$ масс.%, стандартное отклонение $S_r \approx 0,01—0,02$. Этот метод называется «Атомно-эмиссионная спектроскопия индукционно связанной плазмы» — АЭС-ИСП (AES-ICP).

Современные приборы АЭС-ИСП позволяют одновременно определять до 30 элементов, при этом линейное соотношение между интенсивностью аналитического сигнала и концентрацией определяемого элемента сохраняется при изменении концентрации на несколько порядков ее величин.

8.4.3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ

Основные принципы. Атомно-абсорбционный спектральный анализ — метод количественного анализа, основанный на поглощении электромагнитного излучения атомами анализируемого вещества.

В результате неупругого взаимодействия внешнего (диагностирующего) излучения с атомами определенная доля этого излучения поглощается. Таким образом, интенсивность падающего излучения при прохождении через слой вещества уменьшается.

В результате поглощения излучения атомы переходят в возбужденные энергетические состояния. Таким переходам в атомных спектрах поглощения соответствуют так называемые резонансные линии. Энергия резонансных переходов и соответствующие им частоты поглощения являются строго специфичными для ато-

мов каждого химического элемента. В соответствии с величиной энергии диагностирующего излучения, используемой в атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), в атомах анализируемого вещества происходит возбуждение внешних электронов.

Для изучения поглощения используются оптические приборы — спектрофотометры, состоящие из источника света, камеры для образца, монохроматора и детектора излучения. Применение атомно-абсорбционной спектроскопии в количественном химическом анализе основано на существовании взаимно однозначного соответствия между величиной поглощения и концентрацией атомов анализируемого вещества. Это соотношение определяется следующими законами светопоглощения.

Закон Бера (А. Бер, 1825—1863): каждая частица (атом или молекула) поглощает одну и ту же долю энергии излучения. Тогда коэффициент поглощения k пропорционален количеству поглощающих частиц, которое в свою очередь определяет концентрацию анализируемого вещества:

$$k(\lambda) = \alpha(\lambda)C. \quad (8.42)$$

Размерность коэффициента $\alpha(\lambda)$, как следует из (8.42), обратна размерности концентрации C . Эта величина зависит от длины волны падающего излучения, которая определяет энергию электронного возбуждения и вероятности переходов между электронными уровнями. В свою очередь совокупность переходов между энергетическими уровнями создает спектр поглощения $I(\bar{\nu})$ или $I(\lambda)$, зависящий от длины волны.

Закон Бера (8.42) справедлив для идентичных частиц поглощающей среды. Если, например, при взаимодействии атомов A образуются димеры A_2 , происходит или ионизация атомов, или образование молекул при взаимодействии с молекулами или атомами среды, то количество поглощающих частиц уменьшается. Это приводит к кажущемуся отклонению от закона Бера.

Закон Бугера—Ламберта (П. Бугер, 1698—1758; И. Ламберт, 1728—1777): если среда однородна и слой вещества перпендикулярен падающему параллельному (коллимированному) световому потоку, то интенсивность $I(\lambda)$ уменьшается с увеличением толщины поглощающего слоя по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 \exp(-kl), \quad (8.43)$$

где I и I_0 — интенсивности падающего и прошедшего излучения; l — толщина слоя вещества.

Отклонения от закона Бугера—Ламберта известны только для световых потоков очень большой интенсивности, например мощного лазерного излучения. Для источников света, используемых в аналитических приборах ААС, данный закон выполняется с достаточной точностью.

Объединяя уравнения (8.42) и (8.43), мы получим формулу для основного закона поглощения света — *закона Бугера—Ламберта—Бера*:

$$I = I_0 \exp(-\alpha Cl). \quad (8.44)$$

В спектральном анализе используется величина относительно-го пропускания света:

$$T = I/I_0 = \exp(-\alpha Cl). \quad (8.45)$$

Эту безразмерную величину часто выражают в процентах.

Линейное соотношение между концентрацией и поглощением можно получить, если ввести

$$A = -\lg T = \lg(I_0/I). \quad (8.46)$$

Безразмерную величину

$$A = \lg(I_0/I) = \alpha Cl \lg e \approx 0,4343\alpha Cl = \varepsilon Cl \quad (8.47)$$

называют абсорбцией поглощающего слоя, где $\varepsilon = 0,4343\alpha$.

Если величина концентрации выражена в молях на литр, то ε называют коэффициентом молярного поглощения. Часто используемая размерность ε , моль⁻¹·л·см⁻¹.

Градуировочный график, построенный в координатах (A, C), представляет прямую, проходящую через начало координат.

Чувствительность метода не зависит от концентрации и определяется величиной молярного поглощения $\varepsilon(\lambda)$:

$$S = \frac{dA}{dC} = \varepsilon(\lambda)l. \quad (8.48)$$

Таким образом, анализ следует проводить на длине волны λ_{\max} излучения, соответствующей максимуму $\varepsilon(\lambda)$.

Так же, как и в методе атомно-эмиссионной спектроскопии, в ААС анализируемое вещество должно находиться в атомизированном состоянии. Однако в отличие от АЭС здесь не требуются высокие температуры, приводящие к электронному возбуждению атомов анализируемого вещества с последующей спонтанной эмиссией излучения. Напротив, в ААС диагностирующее излучение вызывает резонансное электронное возбуждение свободных

атомов, находящихся в основном состоянии. Как следует из распределения Больцмана (8.22) и приведенных в подразд. 8.4.2 примеров, доля атомов, находящихся в основном состоянии, является преобладающей.

При неизменных условиях атомизации исследуемого вещества концентрация атомов в атомизаторе пропорциональна истинной концентрации определяемого элемента в пробе. Тогда для поглощающего слоя можно записать:

$$A = KIC, \quad (8.49)$$

где коэффициент K включает коэффициенты молярного поглощения $\varepsilon(\lambda)$ [см. формулу (8.47)] и перехода от истинной концентрации определяемого элемента в пробе к его концентрации в атомизаторе. Таким образом, так же как и в АЭС, коэффициент K в формуле (8.49) находится опытным путем при проведении серии измерений для стандартных образцов исследуемого вещества.

Способы атомизации, селекции и детектирования. Как отмечалось, в ААС основной функцией атомизатора является перевод пробы в атомарное состояние. Обычно это достигается в рабочем диапазоне $T = 1\,100 - 3\,200$ К. В современных приборах ААС процесс атомизации осуществляется в пламени или в электротермических атомизаторах. В отличие от АЭС пламя имеет форму узкой вытянутой щели, что обеспечивает достаточную длину оптического пути l диагностического излучения и в соответствии с формулой (8.49) приводит к увеличению аналитического сигнала.

Наиболее распространенными горючими смесями являются смеси: пропан — бутан — воздух ($T = \sim 1\,800 - 2\,100$ К); ацетилен — воздух ($T = \sim 2\,500 - 2\,800$ К); ацетилен — N_2O ($T = \sim 2\,900 - 3\,200$ К). Пламенные атомизаторы обеспечивают достаточно высокую стабильность работы прибора. Однако, поскольку проба подается в атомизатор в виде раствора с большой скоростью, атомизируемое вещество находится в пламени короткое время. Это приводит к невысокой эффективности пламенного атомизатора. Таким образом, не полностью реализуется потенциально заложенная в методе ААС высокая чувствительность. Для большинства элементов в пламенной ААС достигается предел обнаружения $10^{-4} - 10^{-6}$ масс. %.

Существенное увеличение чувствительности метода достигается при использовании *электротермического атомизатора*. При этом предел обнаружения составляет $10^{-9} - 10^{-7}$ масс. %. Электротермический атомизатор в ААС был предложен в 1950-х гг. Б. В. Львовым. Такой атомизатор представляет графитовую трубку,

нагреваемую импульсным током. При этом чаще всего проба испаряется с внутренней поверхности графитовой трубки. Предварительно с помощью микропипетки или микрошприца в электротермический атомизатор вводится 5—50 мкл пробы анализируемого вещества, которое высушивается на внутренней поверхности трубки при ~400 К.

Изменяя величину тока нагрева, можно увеличивать температуру атомизатора до ~3 200 К. Эффективность атомизации пробы существенно повышается вследствие длительного пребывания пара исследуемого вещества в атомизаторе и его достаточно полного испарения.

В качестве внешнего источника излучения в методе ААС используются лампы с полым катодом, заполненные инертным газом, — неоном или аргоном при низком давлении (обычно 1—5 мм рт. ст.). Материалом катода служит тот же металл, который предполагают определять в пробе исследуемого образца. При электрическом разряде, возникающем в лампе с полым катодом, при напряжении ~300 В происходит ионизация инертного газонаполнителя, приводящая к образованию ионов Ar^+ (или Ne^+). Положительные ионы инертного газа, ускоренные в электрическом поле катода «бомбардируют» внутреннюю полость катода, выбивая электронно-возбужденные атомы металла, из которого изготовлен катод. При переходе этих атомов в основное состояние возникает излучение с длиной волны, соответствующей резонансному поглощению атомов определяемого элемента. Именно по этой причине полый катод должен быть изготовлен из того же металла или поверхностно покрыт слоем того же металла, который предполагают определить в пробе анализируемого образца.

Промышленность выпускает лампы с полым катодом для определения около 40 элементов. Некоторые из таких ламп снабжены катодом, содержащим более одного элемента. Соответственно, они могут быть использованы для определения нескольких элементов.

Метод количественного ААС обычно использует градуировочные кривые, которые, как следует из (8.49), представляют линейную зависимость аналитического сигнала A от концентрации C . Однако в процессе атомизации анализируемого вещества регулирование температурного режима, излучения и поглощения фона возникают трудно контролируемые помехи. Для уменьшения ошибок, вносимых в метод ААС такими помехами, широко используется метод стандартных добавок (см. гл. 5). Относительная ошибка определения большинства элементов методом ААС 1—2%. Метод

отличается высокой селективностью и чувствительностью. Вследствие этого ААС применяют для анализа следов элементов, в основном неорганических веществ. Метод ААС также широко применяется в судебно-медицинской и клинической практике, анализе окружающей среды и пищевых продуктов.

8.5. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Как и в атомном спектральном анализе, молекулярные спектральные методы основаны на том, что каждое индивидуальное анализируемое соединение способно поглощать или испускать характеристическое электромагнитное излучение.

В молекулярной спектроскопии исследуются спектры поглощения, испускания и отражения электромагнитных волн, а также спектры люминесценции в диапазоне от дальней УФ-области ($\lambda \sim 180$ нм) до дальней ИК-области ($\lambda \sim 0,1$ см). Молекулярный спектральный анализ включает спектральные методы в видимой и

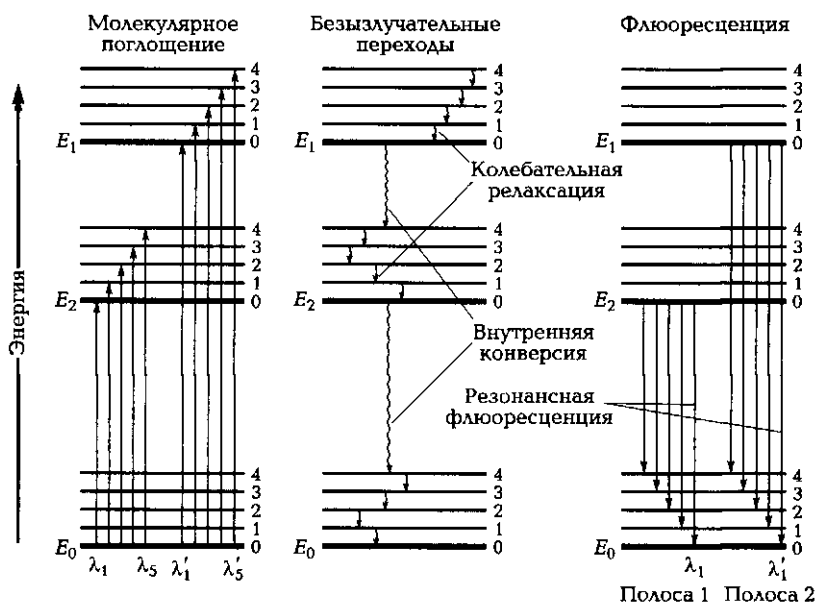


Рис. 8.7. Электронные и колебательные уровни энергии молекулы и переходы между ними

УФ-области (спектрофотометрия, фотометрический анализ) и инфракрасную спектроскопию.

В УФ и видимой области спектры возникают в результате переходов, вовлекающих электронные, колебательные и вращательные уровни энергии молекулы (рис. 8.7). В ИК-спектроскопии спектр обусловлен переходами между колебательными и вращательными уровнями энергии [см. рис. (8.7)].

8.5.1. Молекулярно-абсорбционный анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Основные принципы

Качественный анализ смеси соединений методами УФ и видимой спектроскопии практически затруднителен, поскольку спектр анализируемого вещества в растворе имеет одну или всего несколько полос поглощения. Обычно это бесструктурные широкие полосы (рис. 8.8). Поэтому однозначная идентификация соединения становится практически невозможной.

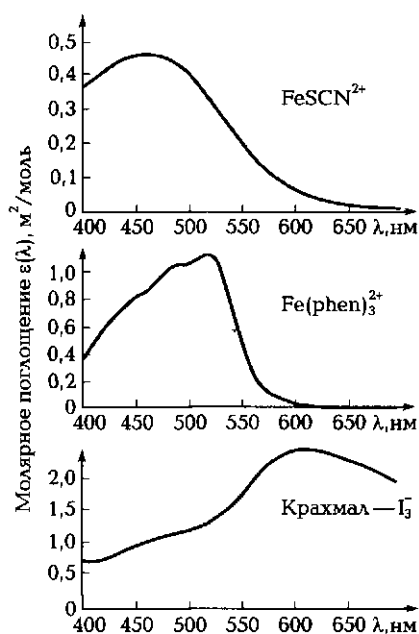


Рис. 8.8. Пример электронных спектров с переносом заряда

Однако как метод количественного анализа молекулярная абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ-областях — один из наиболее мощных и часто используемых методов, обычно называемый спектрофотометрией. Он широко применяется в анализе как неорганических, так и органических и биохимических систем. Метод имеет высокую чувствительность. Пределы обнаружения составляют $\sim 10^{-4}$ — 10^{-7} М, а также высокую точность: ~ 1 — 3% . Современные спектрометры позволяют достигать точности измерения $\sim 0,1\%$.

Аналитическим сигналом в методе молекулярной абсорбционной спектроскопии является величина поглощения внешнего излучения A , или пропускания T , связанная с концентрацией C и длиной поглощающего слоя вещества l соотношением Бутера—Ламберта—Бера (8.46). Анализируемое вещество находится в кювете, которая представляет сосуд из прозрачного материала с плоскопараллельными гранями. При прохождении излучения через кювету возникают трудно контролируемые потери вследствие рассеяния света в растворителе, рассеяния и отражения света на стенках кюветы. Эти потери весьма существенны. Например, при прохождении желтого света через стеклянную кювету, содержащую воду, как можно установить, теряется $\sim 8,5\%$ излучения. В соответствии с условиями, при которых выполняется закон Бутера—Ламберта—Бера (8.45), среда, через которую проходит излучение, должна быть однородной. Следовательно, любые неоднородности, возникающие в растворе, например, вследствие различий температуры по объему кюветы, приводят к кажущимся отклонениям от основного закона светопоглощения. Вследствие этого в спектрофотометрии используется сравнительный метод: интенсивность пучка света, прошедшего через кювету с раствором анализируемого вещества, сравнивается с интенсивностью пучка света, прошедшего через чистый растворитель. Измерения проводятся при одинаковых условиях — идентичные кюветы, температура, источник излучения и т.п. Тогда экспериментально определяемая величина аналитического сигнала — поглощения A или пропускания T' может быть максимально приближена к истинному значению, т.е.

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_{\text{растворитель}}}{I_{\text{раствор}}}. \quad (8.50)$$

Как следует из (8.50), величина поглощения A меняется в пределах от нуля до бесконечности, что соответствует области измене-

ний пропускания $0 \leq T \leq 1$. $A = 0$, $T = 1$ при $I = I_0$; $A \rightarrow \infty$, $T \rightarrow 0$ при $I \rightarrow 0$.

В дальнейшем для установления связи между измеряемой величиной поглощения A , которую также называют *оптической плотностью* и *абсорбционностью*, и концентрацией определяемого вещества C используют закон Бугера — Ламберта — Бера [уравнения (8.45) и (8.48)]:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)Cl, \quad (8.51)$$

где $\varepsilon(\lambda)$ — молярный коэффициент поглощения, величина которого определяет чувствительность метода. Максимальная величина $\varepsilon(\lambda_{\max}) \approx 10^3 - 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (или $10^2 - 10^4 \text{ м}^2/\text{моль}$).

Пример. Раствор перманганата калия с концентрацией $C = 3,20 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ имеет пропускание $T = 66,7\%$ при измерении в кювете длиной $1,00 \text{ см}$ на длине волны $\lambda = 523,5 \text{ нм}$. Определить поглощение раствора A и коэффициент молярного поглощения $\varepsilon_{\text{KMnO}_4}$.

Решение. Используя определение поглощения и пропускания [формула (8.46)], получим:

$$A = -\lg T = -\lg 0,667 = -(-0,1759) = 0,1759.$$

Тогда

$$\varepsilon = \frac{A}{lC} = \frac{0,1759}{1,00 \cdot 3,20 \cdot 10^{-5}} = 5\,500 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \text{ (или } 550 \text{ м}^2/\text{моль}).$$

Закон Бугера — Ламберта — Бера может быть применен для нескольких поглощающих веществ в растворе. Если вещества, находящиеся в растворе, химически не взаимодействуют, либо установилось равновесие в системе взаимодействующих частиц при некоторой температуре T , величина поглощения $A_{\text{общ}}$ может быть представлена суммой величин поглощения:

$$A_{\text{общ}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 l C_1 + \varepsilon_2 l C_2 + \dots + \varepsilon_n l C_n = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i. \quad (8.52)$$

Закон аддитивности (суммы составляющих) оптических плотностей (8.52) определяет возможность анализа многокомпонентных смесей. Например, если в смеси мы имеем два поглощающих вещества — M и N , имеющих разные значения коэффициентов молярного поглощения $\varepsilon_M(\lambda_1)$ и $\varepsilon_N(\lambda_2)$ при разных длинах волн λ_1 и λ_2 , тогда, проводя измерения при поглощении для λ_1 и λ_2 , получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} A(\lambda_1) = \varepsilon_M(\lambda_1)lC_M + \varepsilon_N(\lambda_1)lC_N \\ A(\lambda_2) = \varepsilon_M(\lambda_2)lC_M + \varepsilon_N(\lambda_2)lC_N. \end{cases} \quad (8.53)$$

Если детерминант этой системы линейных уравнений

$$\det(\varepsilon) = \varepsilon_M(\lambda_1)\varepsilon_N(\lambda_2) - \varepsilon_M(\lambda_2)\varepsilon_N(\lambda_1) \neq 0, \quad (8.54)$$

то система имеет единственное решение:

$$C_M = \frac{1}{l} \frac{A(\lambda_1)\varepsilon_N(\lambda_2) - A(\lambda_2)\varepsilon_N(\lambda_1)}{\varepsilon_M(\lambda_1)\varepsilon_N(\lambda_2) - \varepsilon_M(\lambda_2)\varepsilon_N(\lambda_1)}, \quad (8.55)$$

$$C_N = \frac{1}{l} \frac{A(\lambda_1)\varepsilon_M(\lambda_2) - A(\lambda_2)\varepsilon_M(\lambda_1)}{\varepsilon_M(\lambda_1)\varepsilon_N(\lambda_2) - \varepsilon_M(\lambda_2)\varepsilon_N(\lambda_1)}. \quad (8.56)$$

Из (8.54) следует, что для совместного определения двух компонентов методом спектрофотометрии измерения поглощений $A(\lambda_1)$ и $A(\lambda_2)$ должны проводиться на таких длинах волн, чтобы:

$$\varepsilon_M(\lambda_1)/\varepsilon_M(\lambda_2) \neq \varepsilon_N(\lambda_1)/\varepsilon_N(\lambda_2). \quad (8.57)$$

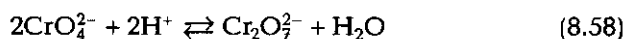
Как следует из этого соотношения, для анализа необходимо выбирать участки спектров с возможно более разным ходом поглощения компонентов смеси.

При использовании современных вычислительных методов можно одновременно определять пять-шесть компонентов. Для повышения точности, как и в ААС, широко используется метод стандартных добавок (см. гл. 5). Использование серии измерений со стандартными добавками компенсирует ряд возможных систематических ошибок измерений.

Основные источники систематических ошибок измерений в методе спектрофотометрии:

- немонохроматичность используемого излучения;
- высокая мощность источника излучения;
- высокая ($C > 0,01M$) концентрация анализируемого раствора;
- межмолекулярные взаимодействия, приводящие к ассоциации молекул, в частности, при образовании водородной связи;
- химические взаимодействия в анализируемой пробе образца (например, процессы, связанные с изменением химического состава в растворе пробы при изменении pH раствора).

Такие изменения протекают в системе ($\text{CrO}_4^{2-} - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):



Максимумы поглощения иона CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ соответствуют существенно разным длинам волн. При постоянном значении pH увеличение концентрации иона CrO_4^{2-} в растворе, как следует из (8.58), приводит к увеличению концентрации иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Вследствие этого аналитический сигнал — поглощение уже не является линейной функцией концентрации. Кроме того, вследствие разного поведения коэффициентов молярного поглощения $\epsilon(\text{CrO}_4^{2-})$ и $\epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ в зависимости от длины волны, систематическое отклонение от закона Бугера — Ламберта — Бера также зависит от длины волны, на которой проводятся измерения, и может приводить к систематически как заниженным, так и завышенным значениям концентрации.

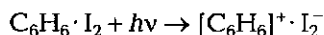
Эти отклонения от основного закона светопоглощения являются кажущимися, т. е. при корректном учете химических процессов, которые происходят в пробе исследуемого образца, систематические отклонения от закона Бугера — Ламберта — Бера могут быть эффективно устранены.

Практическое применение метода спектрофотометрии. Неорганические и комплексные соединения. Растворы неорганических соединений элементов первых периодов Периодической системы, как правило, не поглощают излучение в видимой и УФ-областях спектра. Аквакомплексы катионов этих элементов обычно не имеют полос поглощения в области 180—800 нм. Некоторые анионы, например, Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- имеют широкие полосы поглощения в УФ-области. Интенсивные полосы простых анионов галогенов — Cl^- , Br^- , I^- в водных растворах обусловлены переносом заряда при электронном возбуждении этих анионов. Переход, при котором электрон переносится с одного атома или группы в молекуле на другой атом или группу, называется *электронным переходом с переносом заряда*. Результатом такого перехода является очень интенсивная полоса поглощения с молекулярным коэффициентом поглощения $\epsilon(\lambda_{\text{max}}) > 10^4$. Обычно эти линии лежат в УФ-области. Очень интенсивными полосами характеризуется поглощение анионов ClO_4^- и SO_4^{2-} .

Окраска аквакомплексов катионов тяжелых металлов связана с заполнением *d*-оболочек. При полностью занятых *d*-уровнях, например у Zn^{2+} и Cd^{2+} , растворы солей бесцветны. При незанятых *d*-оболочках, например, у Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и других переходных элементов, аквакомплексы окрашены. Цвета растворов соединений этих элементов являются дополнительными к цвету поглощенного излучения. Интенсивную окраску ионов MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ можно объяснить электронным переходом с переносом заряда

p-электронов атома кислорода на атом марганца или хрома. Этот процесс приводит к восстановлению этих металлов в электронно-возбужденном состоянии.

Молекулярный иод также склонен образовывать комплексы с переносом заряда, выступая в качестве акцептора электронов:



Большой интерес представляют спектры поглощения редкоземельных элементов и актинидов. Эти спектры связаны с наличием заполняющихся *f*-подуровней при занятых более высоких *s*- и *p*-подуровнях. Эти спектры весьма сложны (рис. 8.9) и имеют дискретную структуру, характерную для спектров атомов.

Различия в электронной конфигурации катионов этих элементов, обычно Me^{3+} , обуславливают высокую характеристичность спектров растворов их солей. Но чувствительность спектрофотометрического метода определения весьма мала, так как молярный коэффициент поглощения аквакомплексов обычно не выше 10^2 , и увеличить чувствительность можно, используя реагенты, пере-

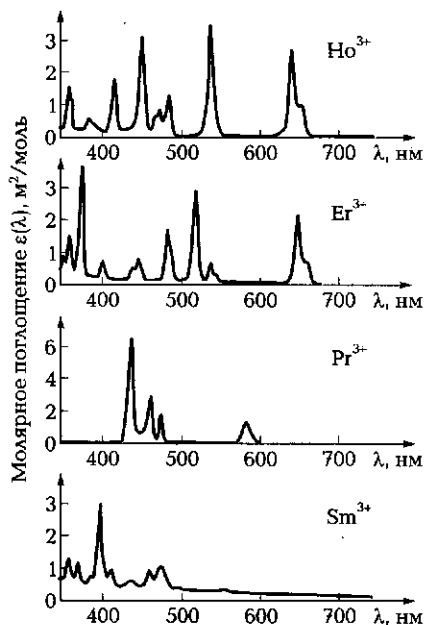


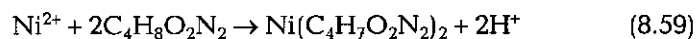
Рис. 8.9. Спектры поглощения водных растворов ионов некоторых редкоземельных металлов, Me^{3+}

водящие определяемые вещества в соединения, имеющие сильное поглощение в определенном участке спектра.

Одной из важнейших является реакция комплексообразования с органическими или неорганическими реагентами. Комплексные соединения ионов металлов с органическими лигандами обычно растворимы в воде и характеризуются высокими значениями коэффициентов молярного поглощения: $\epsilon \approx 10^4 - 10^5$. Им соответствуют интенсивные полосы поглощения в спектре. Неизменное требование, которое предъявляется к таким реакциям, состоит в том, чтобы процесс комплексообразования проходил практически до конца.

Примером одного из комплексообразующих органических реагентов, используемых при спектрофотометрическом определении переходных элементов, является диметилглиоксим (см. подразд. 6.4).

Реакция образования окрашенного в красный цвет комплекса диметилглиоксима ($C_4H_8O_2N_2$) с ионами Ni^{2+} :



Поскольку стехиометрия реакции (8.59) образования *хелатного* комплекса (см. подразд. 6.4) известна, и реакция практически полностью идет до конца, ее используют при спектрофотометрическом определении никеля.

К числу неорганических фотометрических реагентов относятся: тиоцианаты (SCN^-) — их используют для определения Fe(III), Mo(V), W(V), Nb(V), Co(II) и др.; пероксид водорода H_2O_2 — используют для определения Ti(IV), V(III), Nb(V), Ta(V) и др.; аммиак NH_3 — при определении меди. Ряд аквакомплексов определяемых элементов также обладает окраской, хотя молекулярные коэффициенты поглощения таких соединений невелики: $\epsilon \approx 10^2$. К таким комплексам относятся гидратные соединения Cu(II), Co(II), Fe(III) и некоторых других переходных металлов.

В ряде случаев изменение степени окисления первоначальной формы определяемого элемента может привести к образованию интенсивно окрашенного соединения. Например: $Mn(II) \rightarrow Mn(VII)$; $Cr(III) \rightarrow Cr(VI)$.

Органические соединения. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что для определенных рядов органических соединений, имеющих одни и те же структурные фрагменты, наблюдаются полосы поглощения приблизительно в одной и той же области и близкой интенсивности. Эти наблюдения привели к возникновению концепции *хромофорных групп* или *хромо-*

форов. К ним относят фрагменты молекулы или группировки атомов с сохраняющимся для ряда молекул электронным спектром.

Хромофорами, ответственными за поглощение в УФ и видимой области (180—800 нм), являются разнообразные группы, содержащие изолированные и сопряженные кратные связи, атомы и радикалы с неподеленными электронными парами, циклические ароматические соединения, ряд других соединений. Достаточно полные сведения содержатся в справочной литературе по электронной спектроскопии, в компьютерных базах данных. Таблица 8.2 иллюстрирует области поглощения и коэффициенты молярного поглощения некоторых хромофорных групп.

Спектрофотометрия и фотометрическое титрование. При фотометрическом титровании точка эквивалентности может быть определена с существенно большей точностью, чем при использовании химических методов количественного анализа, изложенных в гл. 3—6. В этом случае использование спектрофотометрического метода предполагает, что одно или более из определяемых веществ или продуктов реакции имеет спектры поглощения или титрование проводится в присутствии индикатора, дающего спектр поглощения.

Таблица 8.2. Абсорбционные характеристики некоторых органических хромофоров

Хромофоры	Пример	Растворитель	λ_{max} , нм	ϵ_{max} , м ² /моль
Алкены	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	н-Гептан	177	1 300
Сопряженные алкены	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	н-Гептан	217	2 100
Алкины	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	н-Гептан	178	1 000
Карбонил	$\text{RR}'\text{C}=\text{O}$	н-Гексан	186	100
Карбоксил	RCOOH	Этанол	204	4,1
Нитро-	CH_3NO_2	Изооктан	280	2,2
Нитрато-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Диоксан	270	1,2
Ароматические	Бензол	н-Гексан	204	790
			256	20
Нафталин	C_{10}H_8	Этанол	375	556

При фотометрическом титровании измеряется величина поглощения, как функция объема добавляемого титранта известной концентрации, V_T на определенной длине волны λ :

$$A_\lambda = f(V_T). \quad (8.60)$$

Некоторые примеры кривых фотометрического титрования приведены на рис. 8.10. Конечная точка титрования определяется по излому кривой титрования. Зная расход титранта, соответствующий точке излома кривой титрования, вычисляют содержание определяемого вещества по обычным формулам титриметрического анализа (см. п. 6.2).

Фотометрическое титрование позволяет работать с растворами меньшей концентрации, чем при обычном титровании. Этим методом с удовлетворительной воспроизводимостью и высокой чувствительностью можно определять малые количества вещества в сильно разбавленных (до 10^{-5} — 10^{-6} моль/л) растворах.

При фотометрическом титровании не обязательно точно определять точку эквивалентности в процессе измерения. В особенности это удобно в том случае, если процесс установления равновесия требует длительного времени. В этом случае точка эквивалент-

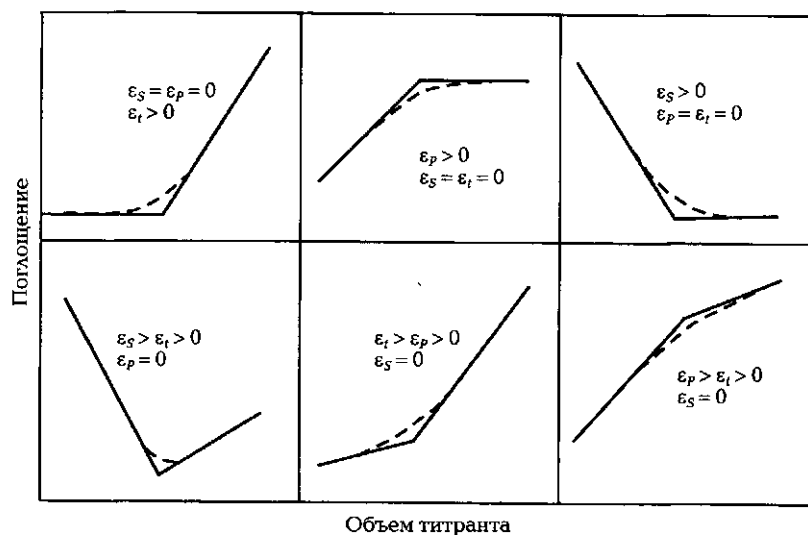


Рис. 8.10. Кривые фотометрического титрования; ϵ_S , ϵ_P , ϵ_T — молекулярные коэффициенты поглощения соответственно титруемого вещества, продукта и титранта

ности может быть получена экстраполяцией смежных областей фотометрических кривых титрования (см. рис. 8.10).

Спектрофотометрическое титрование возможно в присутствии некоторого окрашенного вещества в растворе, если это вещество не поглощает в рабочем интервале длин волн, используемых для титрования.

8.6. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

8.6.1. Основные принципы

Инфракрасные (ИК) спектры получают и исследуют теми же методами, что и соответствующие спектры в видимой и ультрафиолетовой области. Метод ИК-спектроскопии используется преимущественно для изучения спектров молекул, поскольку именно в ИК-области расположено большинство энергетических переходов между колебательными и вращательными уровнями молекулярных систем.

Наиболее широко применяется метод абсорбционной ИК-спектроскопии. Это связано с тем, что для получения ИК-спектра поглощения требуется лишь небольшое количество вещества. Вещество можно исследовать в разных агрегатных состояниях, при разных температурах и давлениях, в растворах и в твердом состоянии. Молекулярно-абсорбционный анализ методом ИК-спектроскопии позволяет исследовать спектры окрашенных и непрозрачных в видимой области веществ.

ИК-спектры поглощения возникают в результате селективного поглощения излучения, когда его частота совпадает с некоторыми частотами собственных колебаний атомов в молекуле или кристаллической решетки в твердом теле. В результате селективного поглощения в *непрерывном спектре* ИК-излучения, прошедшего через вещество, образуются «провалы» интенсивности — полосы поглощения.

Сколько полос поглощения может наблюдаться в молекуле из N атомов? Каждый атом при движении в пространстве имеет три степени свободы, N атомов — $3N$ степеней свободы. Некоторые комбинации этих индивидуальных степеней свободы соответствуют поступательному движению молекулы как целого, что соответствует трем степеням свободы. Для нелинейной молекулы есть

еще три комбинации координат, с учетом вращения молекулы вокруг ее главных осей, что также соответствует трем степеням свободы. Для линейной молекулы главных осей только две.

Таким образом, общее число колебаний, которое соответствует внутренним степеням свободы молекулы (внутримолекулярным колебаниям ядер), равно $N_V = 3N - 3$ (вращение) $- 3$ (поступательное движение) $= 3N - 6$, для нелинейной молекулы. Для линейной молекулы $N_V = 3N - 2$ (вращение) $- 3$ (поступательное движение) $= 3N - 5$. В общем случае это правило записывают как:

$$N_V = 3N - 6 \text{ (или 5)}, \quad (8.61)$$

(число 5 соответствует линейной молекуле). Таким образом, в молекуле осуществляется $3N - 6$ (5) независимых колебаний. Эти колебания приводят к изменению длин связей в молекуле и (или) валентных углов между связями и их называют *нормальными колебаниями*. Нормальные колебания молекул SO_2 (нелинейная молекула) и CO_2 (линейная молекула) иллюстрирует рис. 8.11.

Нормальные колебания представляют независимые, повторяющиеся движения молекулы. Положение центра масс молекулы (как и угловой момент) не меняется при нормальных колебаниях. Каждое из таких колебаний характеризуется своей частотой, или

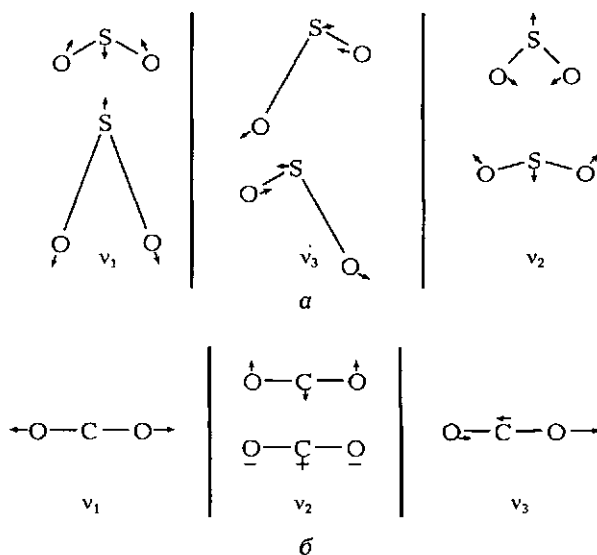


Рис. 8.11. Нормальные колебания молекул SO_2 (а) и CO_2 (б); ν_n — частота

волновым числом, $\bar{\nu}$. Некоторые из нормальных колебаний могут иметь одну и ту же частоту, например, вследствие высокой симметрии молекулы. Такие колебания называются вырожденными, и в ИК-спектре поглощения им будет соответствовать одна полоса. Например, в молекуле CH_4 или CX_4 (где $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), имеющей тетраэдрическое расположение атомов H или X с атомом углерода в центре тетраэдра, имеется $3N - 6 = 3 \cdot 5 - 6 = 9$ нормальных колебаний. Из них одно колебание имеет степень вырождения 2 (дважды вырожденное) и два колебания имеют степень вырождения 3 (трижды вырожденное). Таким образом, число колебаний, имеющих различные частоты, равно: $9 - 1$ (для дважды вырожденного колебания) — $2 \cdot 2$ (для двух трижды вырожденных колебаний) = 4.

Однако не все колебания будут проявляться в ИК-спектре. Это связано с тем, что взаимодействие электромагнитного излучения в ИК-диапазоне с молекулой, приводящее к поглощению излучения, является неупругим процессом. При взаимодействии ИК-излучения с молекулой *осциллирующая электрическая компонента электромагнитного поля взаимодействует с осциллирующим при колебаниях дипольным моментом молекулы*. Дипольный момент молекулы μ обусловлен несимметричным распределением заряда в молекуле и определяется произведением величины заряда q на расстояние R , которое разделяет положительный и отрицательный заряды в молекуле:

$$\vec{\mu} = q\vec{R}. \quad (8.62)$$

В молекулярном масштабе порядок физической величины пространственного разделения зарядов 0,1 нм (= 1 Е). Типичный заряд — это заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Поэтому следует ожидать, что дипольный момент имеет величину $\mu \sim 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Внесистемная единица измерения дипольного момента — дебай, $1 \text{ Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (П. Дебай, 1884—1966). Таким образом, дипольный момент симметричных двухатомных молекул, например, таких как H_2 , X_2 , N_2 , O_2 , равен нулю. Для двухатомных молекул, образованных разными атомами, $\mu \neq 0$, для симметричных же молекул, таких как CO_2 , CH_4 , CX_4 , SF_6 , UF_6 , $\mu = 0$. Если при колебаниях молекулы ее дипольный момент остается неизменным, то молекула не будет поглощать энергию ИК-излучения.

Вводя для координаты нормального колебания обозначение Q_i ($i = 1, 2, \dots, 3N - 6(5)$), мы получим условие, при котором данное колебание проявляется в ИК-спектре:

$$\frac{d\mu}{dQ_i} \neq 0. \quad (8.63)$$

Следовательно, колебание двухатомных гомоядерных молекул не должно приводить к поглощению ИК-излучения; симметричное колебание ν_1 в молекуле CO_2 (см. рис. 8.11) также не дает поглощения в ИК-спектре. То же относится и к симметричному растяжению — сжатию связей в молекулах CH_4 и CX_4 , SF_6 , UF_6 и т.п. Примерами колебаний, которые приводят к изменению направления вектора дипольного момента, являются деформационное колебание молекулы CO_2 , ν_2 ; антисимметричное колебание молекулы CO_2 , ν_3 и все нормальные колебания молекулы SO_2 , представленные на рис. 8.11.

Колебательные спектры — уникальная физическая характеристика вещества, поскольку они обладают высокой характеристичностью. Поэтому ИК-спектры широко используют для идентификации химических соединений и примесей в индивидуальных соединениях, исследования механизмов химических реакций.

Каждому индивидуальному соединению соответствует свой спектр, нет двух таких веществ, которые имели бы идентичные ИК-спектры. Более того, даже очень мало отличающиеся по своим свойствам изомеры имеют разные спектры. Поэтому оптический спектр сравнивают с дактилоскопическим отпечатком. Объяснить чрезвычайно высокую характеристичность ИК-спектров можно, используя модель молекулярных колебаний. В основе этой модели лежит понятие о потенциальной функции взаимодействия ядер молекулы в эффективном поле, создаваемом электронной подсистемой. Такое приближение можно сделать потому, что, как уже отмечалось в п. 8.2, энергия электронного движения существенно больше энергии колебательного движения ядер в молекуле. Качественно легко представить вид потенциальной функции для простейшего случая двухатомной молекулы. Действительно, при сильном сближении одноименно заряженные ядра атомов, образующих молекулу, будут сильно отталкиваться, соответственно их потенциальная энергия $U(r)$ будет возрастать (r — межъядерное расстояние). При сильном удалении одного ядра от другого молекула распадается на атомы — диссоциирует, и при значительном расстоянии между ними разделяющиеся атомы перестают «чувствовать» один другого, а их энергия остается неизменной, равной энергии диссоциации молекулы. В своем «нормальном» состоянии ядра атомов совершают колебания относительно некоторого положения равновесия, которое определяется равновесным межъядер-

ным расстоянием r_e . Потенциальная энергия двухатомной молекулы с положениями колебательных уровней показана на рис. 8.12. Она может быть представлена в виде функции:

$$U(r) = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_e)]\}^2, \quad (8.64)$$

широко используемой при описании спектров двухатомных молекул и называемой по имени предложившего ее исследователя — функция Морзе (Ф. Морзе, 1903—1986). D_e — энергия диссоциации, a — константа Морзе. Для многих молекул $a \approx (1,5 \dots 2,5) \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$.

Потенциальная функция однозначно определяет спектр молекулы. Вследствие того, что потенциальная функция является уникальной характеристикой данной молекулы, такой же уникальной характеристикой является и ее спектр.

Относительное отклонение ядер атомов от положения равновесия, как видно из рис. 8.12, увеличивается при увеличении колебательного уровня молекулы, например, с увеличением температуры.

Количественно это описывается распределением Больцмана [формулы (8.22) и (8.23)]. Можно рассчитать, используя формулу (8.23), что при частотах $\bar{\nu} \leq 100 \text{ см}^{-1}$ доля возбужденных колебательных состояний молекулы (относительная заселенность) уже при комнатной температуре ($\sim 300 \text{ К}$) становится весьма существенной, $n_1/n_0 = 0,62$. Обычная область валентных колебаний различных молекул: $\bar{\nu} > 500$, и при комнатной температуре подавляющая часть молекул находится в самом низком — основном колебательном состоянии. Тогда среднее отклонение ядер от положения



Рис. 8.12. Потенциальная функция двухатомной молекулы:

1 — гармонический, 2 — ангармонический осцилляторы (функция Морзе)

равновесия $\overline{(r - r_e)}$ весьма мало, обычно $\Delta\bar{r} = (r - r_e) \approx 5,0$ пм. Если учесть, что $a \approx 1,5 \dots 2,5 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$, величина произведения $a\Delta\bar{r} \approx 0,05 \cdot 2,0 = 0,1$.

Тогда

$$\exp[-a(r - r_e)] \approx 1 - a(r - r_e). \quad (8.65)$$

Следовательно, потенциальная функция Морзе в этом приближении переходит в параболу:

$$U(r) \approx D_e[1 - (1 - a(r - r_e))]^2 = D_e a^2 (r - r_e)^2. \quad (8.66)$$

Обычно вместо постоянных D_e и a используют их произведение $K = 2D_e a^2$, тогда

$$U(r) = 0,5K(r - r_e)^2 = 0,5K(\Delta r)^2. \quad (8.66a)$$

Отклонения ядер от положения равновесия, описываемые параболой (8.66), происходят симметрично относительно положения равновесия r_e и называются гармоническими. Реальные колебания более точно описываются кривой Морзе (8.64) и происходят асимметрично относительно положения r_e . Степень асимметрии определяется постоянной Морзе a . Такие колебания называют ангармоническими, a называют постоянной ангармоничности. Она определяет уменьшение энергии колебательного перехода при увеличении номера колебательного уровня (см. рис. 8.12). В спектре этому будет соответствовать «сгущение» полос перехода. Для гармонического осциллятора с потенциальной энергией (8.66) колебательные уровни расположены эквидистантно. Следовательно, частота перехода не изменяется с изменением номера уровня. Она определяется массами колеблющихся ядер атомов в молекуле АВ, m_A и m_B и постоянной K в (8.66a). Постоянную K , определяющую кривизну потенциальной энергии и меру взаимодействия атомов А и В молекулы АВ, называют, по аналогии с механической моделью, упругой постоянной.

Обозначим m величину, которую называют приведенной массой:

$$m = m_A m_B / (m_A + m_B), \quad (8.67)$$

частота гармонических колебаний

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}. \quad (8.68)$$

Пример. Вычислить частоту колебаний молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, см^{-1} , имеющей упругую постоянную $k = 1,902 \cdot 10^3 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

Решение. Определим приведенную массу m молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, состоящей из изотопов $m(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$ и $m(\text{O}) = 16 \text{ г/моль}$:

$$m = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = 6,857 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} =$$

$$= \frac{6,857 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ атом} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1,139 \cdot 10^{-23} \text{ г} \cdot \text{атом}^{-1}.$$

Тогда

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10}} \sqrt{\frac{1,902 \cdot 10^3}{1,139 \cdot 10^{-26}}} =$$

$$= 5,305 \cdot 10^{-12} \cdot 4,087 \cdot 10^{14} = 2168 \text{ см}^{-1}.$$

В молекулах органических соединений колебание >C=O группы обычно лежит в области от 1500 до 1900 см^{-1} .

Как видно из (8.68), частоты колебаний для изотопов с разными массами будут различными.

$$\nu_1/\nu_2 = [(1/2\pi)\sqrt{k/m_1}]/[(1/2\pi)\sqrt{k/m_2}] = \sqrt{m_2}/\sqrt{m_1} \quad (8.69)$$

или

$$\nu_1\sqrt{m_1} = \nu_2\sqrt{m_2}. \quad (8.70)$$

Например, для водорода H и дейтерия D:

$$\frac{\nu_{\text{H}}}{\nu_{\text{D}}} = \sqrt{\frac{2/N_{\text{A}}}{1/N_{\text{A}}}} = \sqrt{2} \approx 1,41.$$

Таким образом, меняя изотопный состав в разных группах молекулы, можно получить дополнительную аналитическую информацию об исследуемом соединении по величине изменения положения соответствующей полосы поглощения в ИК-спектре. Этот прием, называемый *изотопозамещением*, широко применяют в анализе ИК-спектров.

Часто как «область отпечатков пальцев» выделяют частоты поглощения в ИК-спектре от 100 см^{-1} до 1500 см^{-1} . В этой области картина спектра наиболее чувствительна к малейшим изменениям в структуре индивидуальной молекулы и вещества в разных агрегатных состояниях.

8.6.2. Качественный анализ по ИК-спектрам. Корреляция спектров со структурой молекулы. Характеристические частоты

Идентификация неизвестного соединения по ИК-спектрам, если такое соединение уже было получено ранее, может осуществляться сравнением его спектра с *эталонным спектром*. Для этого создаются обширные картотеки спектров, компьютерные банки данных. При этом чрезвычайно важным элементом при сравнении спектров является *стандартность условия их регистрации*. Как для эталонных спектров, которые могут иметь разный класс точности, так и для любых других спектров должен обязательно быть указан спектрометр, условия регистрации спектра, способ подготовки пробы и другие важные параметры: степень чистоты, растворитель, агрегатное состояние, температура измерения.

В настоящее время известно около 10 млн химических соединений и единой библиотеки для всех соединений нет. На практике создаются *информационно-поисковые системы* для разных областей химии, например, элементорганические соединения, гео-, биохимия и т. п.

Идентификация вещества по ИК-спектру является полностью достоверной только при точном совпадении со спектром эталона по частоте, форме и относительной интенсивности всех полос, т. е. на всей спектральной кривой.

Наличие в спектре идентифицируемого вещества большего числа полос по сравнению со спектром эталона может быть вызвано как различием веществ, спектры которых сравниваются, так и загрязнениями, примесями, зависящими от «истории» получения вещества и его очистки.

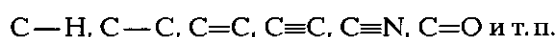
Отсутствие же каких-либо полос в спектре, сравниваемом с эталонным, *однозначно указывает, что соединения не идентичны.*

Кроме того, следует иметь в виду, что спектры, снятые на разных спектральных приборах или при разных условиях регистрации, могут быть существенно разными. *ИК-спектры зависят от температуры, концентрации анализируемого вещества, растворителя и, в особенности, агрегатного состояния исследуемого вещества.*

Одна из наиболее сложных задач анализа методом ИК-спектроскопии поглощения — идентификация неизвестных и ранее неизученных веществ. Это и одна из наиболее актуальных задач, поскольку в настоящее время синтезируется ежегодно око-

до 100 тыс. новых веществ, каждое из которых требует идентификации.

Первый качественный анализ можно сделать на основании так называемых карт Колтупа, предложенных в 1950 г. В этих картах указаны спектральные области появления многих *характеристических частот* и их возможное отнесение. *Характеристическими* называют одинаковые или мало отличающиеся один от другого частоты колебаний определенных групп атомов в разных молекулах. Они соответствуют определенным типам химических связей:



Несмотря на то что при нормальном колебании в динамическом процессе участвуют все атомы молекулы, приближенно можно выделить разные группы или участки молекулы, движения которых можно разделить. *Устойчивость характеристических частот связана с сохранением динамических свойств одинаковых групп атомов в разных молекулах.* Интенсивности спектральных линий, соответствующих характеристическим частотам одинаковых групп в разных молекулах, часто имеют близкие значения.

Примеры некоторых характеристических частот поглощения в ИК-спектрах приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3. Примеры характеристических частот колебаний

Группа атомов	Тип колебания	Частота, см ⁻¹
C—H	Валентные	2 850—2 960
C—H	Деформационные	1 340—1 465
C—C	Деформационные и валентные	700—1 250
C=C	Валентные	1 620—1 680
C≡C	То же	2 100—2 260
O—H	»	3 590—3 650
C—Cl	»	600—800
C—Br	»	500—600
C—I	»	500
CO ₃ ²⁻		1 410—1 450
NO ₃ ⁻		1 350—1 420
SO ₄ ²⁻		1 080—1 130

Следует еще раз подчеркнуть, что выделение характеристических частот является приближенным. Часто колебания разных групп молекулы перекрываются и, таким образом, данное приближение не выполняется. В этом случае требуется проведение дополнительных расчетов молекулярных колебаний на основе предполагаемой модели молекулы и использование других физико-химических методов анализа, дающих дополнительную информацию для идентификации анализируемого вещества.

Не менее важна задача идентификации неизвестных примесей и загрязнений как в продукции разных производств химической, пищевой, медицинской промышленности, так и окружающей среды. Часто использование только одного метода ИК-спектроскопии не позволяет однозначно идентифицировать неизвестное соединение. В этом случае существенно более эффективный способ — использование комплексного исследования одного и того же соединения разными физико-химическими методами.

Для такого комплексного анализа в настоящее время разработано новое направление, которое называется *методом искусственного интеллекта* в аналитической спектроскопии. При таком подходе используются методы математической логики, теории графов, теории распознавания образов и вычислительная техника для моделирования способа рассуждения специалиста при идентификации вещества *на основе корреляции состав — структура — спектр*.

Методы ИК-спектроскопии весьма эффективны для качественного анализа смесей частично известного или полностью неизвестного состава. Например, если известен основной компонент и нужно определить примеси, то можно использовать двухлучевой ИК-спектрометр, поместив в канал сравнения кювету с изменяемой толщиной и известным компонентом. Регулируя толщину слоя, можно скомпенсировать поглощение этого компонента в образце.

При наличии в смеси нескольких известных или предполагаемых компонентов можно использовать разностный метод, вычитая из спектра смеси спектры известных компонентов.

Количественный анализ ИК-спектров затруднителен вследствие неточности определения абсолютной интенсивности линий, определяющих характеристическое поглощение аналита, а также тем, что соответствующие линии достаточно узки.

Одно из важнейших применений метода — анализ примесей вредных газов в атмосфере. Поскольку O_2 и N_2 — основные газы атмосферы — не дают ИК-спектров, этот метод может быть эффективно использован для дистанционного анализа загрязнений

воздуха такими газами, как SO_2 , CO или парами ядовитых веществ, например, $\text{CH}_3\text{—OH}$, $\text{CH}_3\text{—(C=O)—CH}_3$, $\text{CH}_3\text{—(C=O)—CH}_2\text{—CH}_3$, CHCl_3 и другие, имеющими характеристические частоты в ИК-спектре. Эти примеси можно определить с высокой степенью точности даже при относительно малых концентрациях. Поскольку величины молярных коэффициентов поглощения ИК-излучения сравнительно невелики ($\epsilon \leq 10^3$), пределы обнаружения составляют $10\text{—}10^{-1}$ масс.% при стандартном отклонении $S_r \approx 0,05\text{...}0,20$. Это определяет невысокую точность количественного определения соединений методом ИК-спектроскопии. Поэтому преимущественно в аналитической химии метод ИК-спектроскопии применяют с целью идентификации соединений.

8.7. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Метод рефрактометрического анализа или рефрактометрии (от лат. *refractus* — преломленный и греч. *metreo* — измеряю) основан на определении показателя преломления (коэффициента рефракции) и некоторых его функций. Метод основан на упругом взаимодействии электромагнитного излучения с анализируемым веществом в отличие от спектральных методов, уже рассмотренных в этой главе.

При прохождении излучения через прозрачную среду электрическая компонента электромагнитной волны испытывает взаимодействие с электронной системой частиц в исследуемой среде. Вследствие этого скорость распространения света в среде уменьшается по сравнению со скоростью в вакууме. Скорость распространения света в среде зависит от длины волны, поэтому показатель преломления также зависит от длины волны:

$$n(\lambda) = c/v(\lambda). \quad (8.71)$$

Зависимость показателя преломления от длины волны называется *дисперсией*. Если измерение показателя преломления проводится на длине волны, существенно смещенной от области поглощения излучения, то наблюдаемая дисперсия называется нормальной. При совпадении длины волны излучения с областью поглощения наблюдается аномальная дисперсия. В рефрактометрии используется область длин волн, соответствующая нормальной дисперсии света.

Показатель преломления для большинства жидкостей находится в пределах $1,3\text{—}1,8$. Для большинства твердых тел $n(\lambda) \approx 1,3\text{—}2,5$.

Измерение показателя преломления анализируемого вещества осуществляется обычно по изменению направления распространения (рефракции) коллимированного пучка света при его прохождении из одной среды в другую (рис. 8.13). Для двух сред M_1 и M_2 отношение показателей преломления согласно закону Снеллиуса (В. Снеллиус, 1580—1626):

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}, \quad (8.72)$$

где v_1 и v_2 — скорости распространения света в среде M_1 и M_2 соответственно; θ_1 и θ_2 — углы падающего и преломленного лучей.

Если M_1 — вакуум, то $n_1 = c/c = 1$. Тогда в соответствии с (8.72) имеем:

$$n_2 = n_{\text{вакуум}} = c/v_2 = \sin \theta_1 / \sin \theta_2, \quad (8.73)$$

где $n_{\text{вакуум}}$ — абсолютный показатель преломления для среды M_2 . Таким образом, показатель преломления $n_{\text{вакуум}}$ может быть получен в результате простого измерения углов θ_1 и θ_2 . Конечно, намного удобнее измерять показатель преломления относительно некоторой среды, чем относительно вакуума (например, относительно воздуха). Большинство показателей преломления для жидкостей и твердых тел приведено в справочной литературе относительно воздуха при комнатной температуре и обычном давлении. Изменение давления, приводящее к изменению плотности вещества, влияет на коэффициент преломления. Существование взаимосвязи между показателем преломления и плотностью вещества, по-видимому, впервые было отмечено еще Ньютоном (И. Ньютон, 1643—1727) в конце XVII в.

Впоследствии, уже в 1880—1910 гг. стало понятным, что зависимость показателя преломления от плотности вещества связана с влиянием его состава и структуры на прохождение электромагнитной волны. Было установлено существование определенного соотношения между показателем прелом-

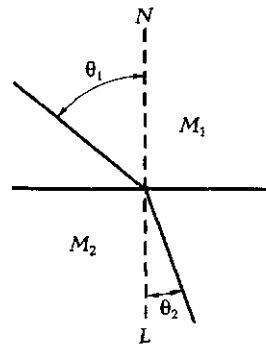


Рис. 8.13. Рефракция коллимированного пучка света при переходе из менее плотной среды M_1 в более плотную M_2 ; скорость света при переходе из среды M_1 в M_2 уменьшается

ления и плотностью среды, которое практически не зависит от плотности, температуры и агрегатного состояния вещества. Эта величина, которая, как и показатель преломления характеризует способность вещества преломлять свет, называется молекулярной рефракцией:

$$R = \frac{(n^2 - 1) M}{(n^2 + 2) \rho}, \quad (8.74)$$

где R — молекулярная рефракция; ρ — плотность; M — молекулярная масса вещества.

Таким образом, размерность коэффициента молекулярной рефракции в системе СИ: $(\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}) / (\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}) = \text{м}^3 / \text{моль}^{-1}$.

Величина молекулярной рефракции пропорциональна поляризуемости атомов, ионов или молекул, составляющих исследуемое вещество:

$$R = (4/3)\pi N_A \alpha, \quad (8.75)$$

где α — поляризуемость; N_A — число Авогадро.

Размерность поляризуемости тождественна размерности объема: м^3 . Величина α характеризует способность частиц исследуемого вещества приобретать дипольный момент $\vec{\mu}$ [см. (8.62)] в электрическом поле напряженности \vec{E} :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}. \quad (8.76)$$

Уже отмечалось, что величина молекулярной рефракции практически не зависит от температуры и часто может быть представлена как сумма «рефракций» атомов или групп атомов, составляющих молекулу сложного вещества, или их связей в сложной молекуле. Например, молекулярная рефракция предельного углеводорода C_nH_{2n+2} может быть вычислена через величины атомных рефракций атомов углерода C , $R(C)$ и атомов водорода H , $R(H)$:

$$R(C_nH_{2n+2}) = nR(C) + (2n + 2)R(H). \quad (8.77)$$

Это практически важное свойство молекулярной рефракции, называемое аддитивностью, позволяет успешно применять рефрактометрические методы для идентификации веществ и определения состава сложных смесей в аналитической химии. Вместе с молярной (или мольной) рефракцией R [формула (8.74)] используют понятие удельной рефракции:

$$r = \frac{R}{M} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)\rho}. \quad (8.78)$$

Из определения g очевидно, что $R = Mg$. Удельная и молярная рефракция очень полезны в практике анализа, поскольку, как было установлено, их величины имеют закономерные изменения для разных гомологических рядов разных соединений.

Показатель преломления и плотность вещества относятся к так называемым «неспецифическим» величинам, которые практически могут быть близки для нескольких соединений. Тем не менее благодаря возможности сравнительно точного их определения, ими пользуются для идентификации веществ и испытания их на чистоту.

Обычно показатель преломления жидких и твердых тел определяют с точностью до 10^{-4} на рефрактометрах, в которых измеряют предельные углы полного внутреннего отражения. Максимальная точность абсолютных измерений $10^{-6}—10^{-7}$.

Для измерения показателя преломления используют приборы, называемые *рефрактометрами*. Существует несколько видов рефрактометров для измерения показателей преломления жидких, твердых и газообразных образцов. В этих приборах используются методы прямого измерения углов преломления света при прохождении им границы раздела двух сред; метод, основанный на явлении полного внутреннего отражения, а также на явлении интерференции света.

Для жидкостей и твердых тел показатель преломления определяют, как правило, относительно воздуха, для газов — относительно вакуума.

Значения показателя преломления зависят от длины волны света и температуры, которые в литературе указывают в подстрочном и надстрочном индексах соответственно. Например, часто используемое обозначение n_D^{20} показывает, что показатель преломления измерен при 20°C и длине волны D — линии спектра атома Na, $\lambda = 589$ нм.

Если известны показатели преломления n_A и n_B двух веществ, составляющих смесь $m_C = m_A + m_B$, становится возможным количественное определение состава двухкомпонентной смеси. Для этого мы должны дополнительно измерить показатель преломления смеси n_C и вычислить коэффициент удельной рефракции смеси g_C . Тогда, используя свойство аддитивности для молекулярной рефракции $R = Mg$, получим систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} m_C g_C &= m_A g_A + m_B g_B \\ m_C &= m_A + m_B \end{aligned} \right\} \quad (8.79)$$

Решая эту систему уравнений относительно m_A , получим:

$$m_A = m_C (r_C - r_B) / (r_A - r_B). \quad (8.80)$$

Для систем из большого числа компонентов необходимо одновременно определять дополнительные величины (например, при анализе трехкомпонентных растворов, основанном на одновременном измерении их показателя преломления и плотности или вязкости). Эти способы применяют при контроле нефтепродуктов, фармацевтических препаратов и др. Органические соединения, минералы, лекарственные вещества идентифицируют по таблицам показателей преломления, которые можно найти в обширной справочной литературе. Для рефрактометрического анализа растворов в широких диапазонах концентраций пользуются справочными таблицами или эмпирическими формулами, важнейшие из которых (например, для растворов сахарозы, этанола и т.д.) утверждаются международными соглашениями и лежат в основе построения узко специализированных рефрактометров для анализа промышленной и сельскохозяйственной продукции.

Метод рефрактометрии используется также для контроля содержания метана CH_4 в воздухе рудников, а также для обнаружения скопления газа в сетях бытового газоснабжения.

Для контроля и управления технологическим процессом, например таким, как ректификация, используют автоматические рефрактометры, непрерывно регистрирующие показатель преломления в потоках жидкостей. Аналогичные приборы могут служить универсальными детекторами жидкостных хроматографов.

8.8. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Люминесценция (от лат. *lumen*, родительный падеж *luminis* — свет и — *escent* — суффикс, означающий слабое действие) — один из видов излучения вещества, избыточного над тепловым излучением тела при данной температуре. Излучение наблюдается вследствие перехода электронно-возбужденных атомов, молекул, радикалов, ионов — так называемых центров люминесценции, в основное состояние. По длительности процесса излучения различают кратковременную люминесценцию, называемую *фотолюминесценцией* (время излучения от 10^{-13} с = 100 фемтосекунд до 10^{-7} с = 100 наносекунд) и медленную люминесценцию, называемую *фосфоресценцией* (время излучения до нескольких минут).

В 1852 г. Джордж Г. Стокс (1819—1903) установил, что длина волны фотолюминесценции больше длины волны возбуждающего света (*правило Стокса*). В 1864 г. им предложено использование явления люминесценции для качественного анализа органических веществ. Широкое применение люминесцентные методы анализа получили в 30-е гг. XX в. благодаря работам С.И. Вавилова и его школы (Сергей Иванович Вавилов 1891—1951).

Процесс люминесценции может происходить в различных веществах, находящихся в разных агрегатных состояниях. Люминесцентными центрами могут быть атомы, молекулы, радикалы, ионы, эксимеры (от англ. *excited dimer*) и эксиплексы (от англ. *excited complex*) — молекулы и их соединения, устойчивые только в электронно-возбужденном состоянии. При переходе в основное электронное состояние эксимеры и эксиплексы распадаются, испуская при этом квант электромагнитного излучения. Особенности излучения различных люминесцентных центров могут быть использованы в аналитических целях.

Для возбуждения люминесцентного центра могут быть использованы различные источники. Необходимым условием их эффективности является величина энергии излучения, которая должна быть достаточной для возбуждения электронного перехода в исследуемом веществе. Возбуждение квантами света приводит к явлению *фотолюминесценции*. Если вещество возбуждается потоком электронов определенной энергии (длины волны), наблюдается *катодолюминесценция*. С помощью рентгеновского излучения возможно возбудить *рентгенолюминесценцию*. На этом основан *метод рентгенофлуоресцентного анализа* (см. подразд. 8.9).

Под действием ионизирующего излучения возникает *радиолюминесценция* или *сцинтилляции*. Воздействие электрического поля на исследуемое вещество приводит к *электролюминесценции*. Под действием трения возникает *триболюминесценция*. Ультразвуковое воздействие приводит к *сонолюминесценции*.

Энергия, выделяемая в результате химической реакции, может быть источником *хемилюминесценции*. При адсорбции вещества на поверхности может выделиться энергия, достаточная для возбуждения люминесценции. Это явление называется *адсорболоминиесценцией* или *гетерохемилюминесценцией*. Разные виды люминесценции находят применение в различных вариантах метода люминесцентного анализа.

Наиболее универсальный метод возбуждения люминесценции — фотовозбуждение исследуемого вещества. Он используется чаще всего как в атомных, так и в молекулярных методах анализа.

При фотовозбуждении легко регулировать длину волны возбуждающего излучения, его интенсивность и поляризацию. При анализе многокомпонентной смеси возможно возбудить электронный переход, сопровождающийся люминесценцией только у одного из компонентов смеси. Таким образом, становится возможным проводить избирательный (селективный) анализ смеси веществ.

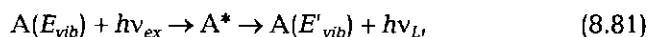
Процесс электронного возбуждения протекает очень быстро и характеризуется временем порядка 10^{-14} с — период колебания используемых электромагнитных волн. Электронное возбуждение сопровождается процессом *внутримолекулярного колебательного перераспределения энергии* (колебательной релаксации — *Intramolecular Vibrational Relaxation* — *IVR*), который зависит от структуры возбуждаемой молекулы, уровня возбуждения и поэтому может протекать в широком интервале времени — от 10^{-6} до 10^{-14} с.

Процесс перехода в основное электронное состояние, сопровождающийся излучением кванта света, может быть также достаточно быстрым — порядка 10^{-7} — 10^{-13} с (от десятков наносекунд до десятков фемтосекунд). Он называется *фотолюминесценцией*. Более продолжительное свечение — от долей до десятков миллисекунд и более называется *фосфоресценцией*.

Наиболее широкое применение в аналитических целях имеет молекулярная фотолюминесценция для веществ, находящихся в растворе.

8.8.1. Основные принципы метода

Схематически процесс возбуждения и сопровождающий его процесс люминесценции возможно представить следующим образом:



где $A(E_{vib})$ и $A(E'_{vib})$ — основное состояние центра люминесценции A до и после поглощения и испускания кванта люминесценции соответственно; E_{vib} — колебательная энергия основного состояния до поглощения излучения и E'_{vib} — после люминесценции; A^* — возбужденное состояние; $h\nu_{ex}$ — энергия кванта фотовозбуждения; $h\nu_L$ — энергия кванта люминесценции.

Различают *спонтанную* и *вынужденную люминесценцию* возбужденного состояния A^* . Спонтанная фотолюминесценция сопровождается разрешенным правилами отбора электронным переходом возбужденного центра люминесценции, $A^* \rightarrow A$, в уравнении (8.81).

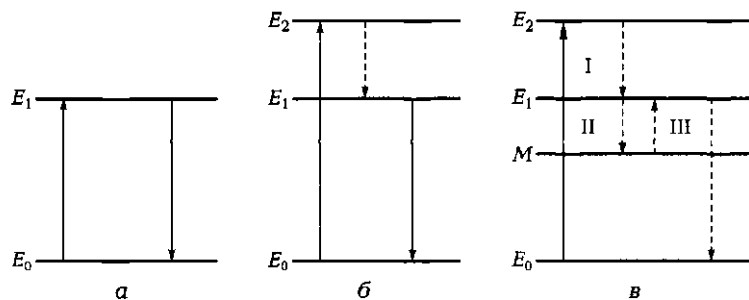


Рис. 8.14. Схема возникновения резонансной спонтанной (а), нерезонансной спонтанной (б) и вынужденной (в) люминесценции: E_0 — основное состояние; E_1 , E_2 — возбужденные состояния; M — метастабильное состояние люминесцентного центра. Пунктирные стрелки обозначают безызлучательные переходы (I, II, III)

Если энергия возбуждающего кванта $h\nu_{ex}$ равна энергии электронного перехода, сопровождающего последующий процесс фотолюминесценции, тогда наблюдается *резонансная фотолюминесценция*. Вероятность такого перехода не зависит от температуры, определяющей распределение по колебательным уровням основного и электронно-возбужденного состояний центра люминесценции и определяется только правилами отбора электронных переходов. Спектры спонтанной люминесценции наблюдаются для паров металлов и ряда сложных органических молекул, находящихся в растворах.

В ряде случаев прямой переход из возбужденного электронного состояния в основное маловероятен вследствие правил отбора. Тогда, например, при повышении температуры можно достичь возбуждение состояния, для которого спонтанный переход в основное состояние разрешен правилами отбора (рис. 8.14). такому переходу соответствует спектр вынужденной люминесценции.

Вынужденная люминесценция наблюдается в растворах сложных органических молекул при низких температурах, а также для соединений, локализованных в полимерных пленках, стекле и т. п.

8.8.2. Механизм и свойства люминесценции

Классификация электронных состояний молекулы может быть проведена в соответствии с различными характеристиками. Например, по мультиплетности электронных состояний; типу хими-

ческой связи (номенклатура Куша (Каша)). (Поликарп Куш; P. Cush, 1911—1993); по свойствам симметрии молекулы.

В 1935 г. польским физиком А. Яблонским (1898—1980) для объяснения явлений фотолуминесценции и фосфоресценции была предложена схема электронных переходов, в которой учитывался переход из возбужденного электронного уровня на промежуточный метастабильный уровень, на котором электрон, имеющий избыток энергии, может некоторое время удерживаться.

Избыток энергии затем относительно медленно «высвечивается», и этим объясняется явление *фосфоресценции*. Тип метастабильного состояния А. Яблонский не конкретизировал. Им была также предложена схема, наглядно поясняющая ряд процессов, происходящих при возбуждении молекулы и последующем ее переходе в основное состояние. Схема учитывает различную мультиплетность основного и возбужденных электронных состояний. Диаграмма приведена на рис. 8.15.

В 1943 г. А. Н. Теренин (1896—1967) выдвинул и обосновал положение о том, что метастабильные состояния являются *триплетными*, т.е. *бирадикальными*. Эти работы открыли новое направление в спектроскопии и люминесцентном анализе, связанное с изучением переходов между триплетными уровнями сложных органических и биоорганических молекул.

В основном электронном состоянии большинства соединений молекулярные орбитали заполнены парами электронов. Такое состояние называется *синглетным* и обозначается символом S_0 . В соответствии с принципом Паули электроны, заполняющие одну и ту же орбиталь, должны иметь противоположно направленные спины. Таким образом, спиновое квантовое число в основном состоянии равно нулю. Мультиплетность состояния J равна единице в соответствии с названием — синглетное состояние (*Singlet State*, S): $J = 2S + 1 = 1$. При электронном возбуждении противоположная ориентация спинов может сохраниться, и система снова окажется в синглетном состоянии — S_1, S_2, \dots . Такой переход, $S_0 \rightarrow S_1, S_2, \dots$, в соответствии с принципами квантовой механики имеет наибольшую вероятность и называется разрешенным переходом. Это соответствует правилу отбора для электронных переходов:

$$\Delta J = 0; \text{ следовательно, } \Delta S = 0. \quad (8.82)$$

Если при электронном возбуждении перешедший на верхнюю молекулярную орбиталь электрон ориентирован в том же направлении, что и электрон в основном состоянии, S_0 , то результирующее квантовое число будет равно единице: $S = (+1/2) + (+1/2) = 1$;

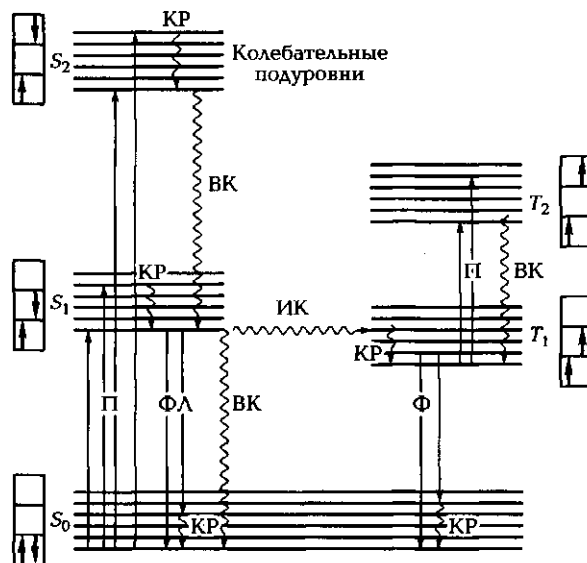


Рис. 8.15. Схема процессов электронно-колебательного возбуждения и дезактивации многоатомной молекулы (диаграмма Яблонского—Теренина). S_0 — основное синглетное электронное состояние; S_1, S_2 — возбужденные синглетные электронные состояния; T_1, T_2 — возбужденные триплетные электронные состояния; П — поглощение; ФЛ — флуоресценция; Ф — фосфоресценция; КР — колебательная релаксация; ВК — внутренняя конверсия; ИК — интеркомбинационная конверсия; \rightarrow излучательные процессы; \rightsquigarrow безызлучательные процессы

мультиплетность $J = 2S + 1 = 3$. Такая мультиплетность может быть и у молекул в основном состоянии. Примером является молекула кислорода O_2 .

При орбитальном движении электрона создается магнитное поле. В соответствии с принципами квантовой механики проекция спина электрона, находящегося в S -состоянии, на ось, коллинеарную направлению магнитного поля электрона, может принимать три значения: $+1, 0, -1$. Такое состояние называется триплетным и обозначается символом T (Triplet State). Его энергия меньше энергии соответствующего возбужденного синглетного состояния — правило Ф.Гунда (1896—1985). Качественно это соответствует наименьшей энергии кулоновского отталкивания электронов, если они находятся на разных, ортогонально расположенных орбиталях. Правила отбора (8.82) для перехода $S_0 \rightarrow T$ не выполняются,

поскольку $\Delta J \neq 0$. Следовательно, вероятность такого перехода мала. Существенную заселенность триплетного состояния возможно создать при использовании источников излучения большой интенсивности, например импульсных ламп или импульсных лазеров.

Процесс излучения, обусловленный переходом между состояниями одинаковой мультиплетности, например $S_1 \rightarrow S_0$ или $T_1 \rightarrow T_0$ называется *фотолюминесценцией*. Это быстрый процесс, характеризующийся временами порядка $10^{-7} - 10^{-13}$ с (от десятков наносекунд до десятков фемтосекунд). Излучение света в результате перехода между электронными состояниями разной мультиплетности, например $T_1 \rightarrow S_0$ или $S_1 \rightarrow T_0$ называется *фосфоресценцией*. Вероятность этого процесса существенно ниже, чем фотолюминесценции, что определяет относительно большую длительность процесса фосфоресценции. Дезактивация электронно-возбужденного состояния молекулы может проходить в результате излучательного процесса (прямые стрелки на рис. 8.15), или безызлучательного процесса (волнистые стрелки на рис. 8.15).

Безызлучательным процессом дезактивации возбужденного состояния может быть внутренняя конверсия энергии возбуждающего излучения (ВК), интеркомбинационная конверсия (ИК) или колебательная релаксация (КР). Схематическое изображение этих процессов иллюстрирует рис. 8.15.

8.8.3. Энергетический и квантовый выход люминесценции

Количественными характеристиками люминесценции являются:

- *абсолютный энергетический выход* (или *энергетический выход*), $\Phi_{\text{эн}}$. Эта величина определяется отношением излучаемой энергии E_L к энергии, поглощаемой при возбуждении излучения E_A :

$$\Phi_{\text{эн}} = E_L/E_A = (N_L h \langle \nu_L \rangle / N_A h \langle \nu_A \rangle) = (N_L \langle \nu_L \rangle / N_A \langle \nu_A \rangle), \quad (8.83)$$

где N_L и N_A число квантов люминесценции и поглощенного излучения соответственно; h — постоянная Планка, $\langle \nu_L \rangle$ и $\langle \nu_A \rangle$ — среднее значение частоты излучения и поглощения соответственно;

- *квантовый выход люминесценции* $\Phi_{\text{кв}}$ определяется отношением числа излучаемых квантов к числу поглощенных:

$$\Phi_{\text{кв}} = N_L / N_A. \quad (8.84)$$

Таким образом, из соотношений (8.83) и (8.84) следует, что энергетический и квантовый выход люминесценции связаны между собой простым соотношением:

$$\Phi_{\text{эн}} = \Phi_{\text{кв}} (\langle \nu_L \rangle / \langle \nu_A \rangle). \quad (8.85)$$

Из уравнения (8.85) видно, что если $\langle \nu_L \rangle < \langle \nu_A \rangle$, $\Phi_{\text{эн}} < \Phi_{\text{кв}}$.

Вероятности излучательных переходов (α) и безызлучательных переходов (β) могут существенно различаться. Если N — общее число возбужденных молекул, то число квантов люминесценции равно $N_L = N\alpha$. Число поглощенных квантов $N_A = N\alpha + N\beta = N \times (\alpha + \beta)$. Тогда, принимая во внимание определение (8.85), получим:

$$\Phi_{\text{кв}} = \alpha / (\alpha + \beta). \quad (8.86)$$

Вследствие многочисленности безызлучательных процессов, величина β сравнима с вероятностью излучательных процессов α или существенно больше ее. Поэтому, $\Phi_{\text{кв}} \ll 1$. Квантовый выход зависит от состава и структуры центра люминесценции, растворителя, температуры, наличия посторонних примесей.

Для всех частот, определяющих спектр возбуждения молекулы, находящейся в растворе, вероятности излучательных переходов α и безызлучательных переходов β равны. Это объясняется тем, что процессы колебательной релаксации происходят очень быстро: за время порядка 10^{-12} с молекулы приобретают температуру окружения (среды). Вследствие этого выполняется *закон Вавилова*: квантовый выход люминесценции в растворах не зависит от длины волны возбуждающего излучения для любого ее значения в области полосы поглощения. Если при фотовозбуждении молекулы переходят в различные электронные состояния, то квантовый выход может меняться, и закон Вавилова не будет выполняться.

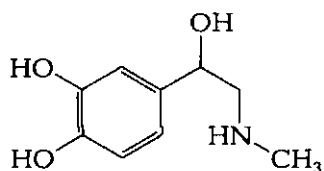
Неселективное и не возбуждающее люминесценцию поглощение примесями или основным веществом оказывается больше возбуждающего люминесценцию, что приводит к уменьшению доли возбуждающих люминесценцию квантов из всех поглощенных, т. е. к падению выхода люминесценции.

Измерение абсолютных значений квантовых выходов $\Phi_{\text{эн}}$ и $\Phi_{\text{кв}}$ представляет достаточно сложную задачу. Поэтому в практике аналитических исследований измеряют так называемый относительный выход люминесценции ϕ путем измерения интенсивности люминесценции I_L в зависимости от концентрации C при неизменных условиях возбуждения.

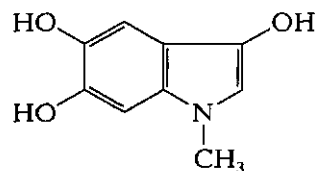
8.8.4. Тушение люминесценции

Из уравнения (8.86) следует, что увеличение вероятности безызлучательных переходов β приводит к уменьшению квантового выхода люминесценции. Тушением люминесценции называют процессы, приводящие к безызлучательным переходам энергии, поглощенной центром люминесценции.

Замечено, что наибольшей способностью к люминесценции обладают симметричные молекулы с протяженной системой сопряженных связей. Наиболее значительным фактором, обуславливающим люминесценцию молекул, является жесткая и плоская структура молекулы. Образование жесткой плоской структуры молекул способствует образованию новых циклов или появлению внутримолекулярных хелатных или водородных связей. Например, известный гормон адреналин не люминесцирует, но при окислении превращается в ярко люминесцирующий триоксидон, бициклическая молекула которого имеет жесткую систему сопряженных связей:

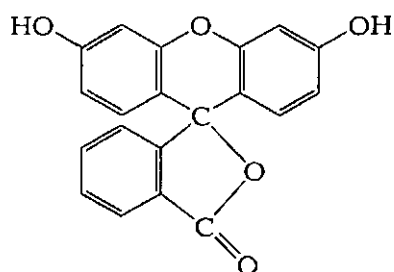


Адреналин

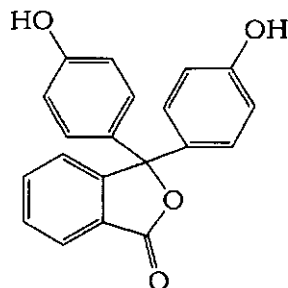


Триоксидон

Люминесцирующий флуоресцеин отличается от нелюминесцирующего фенолфталеина только тем, что кислородный мостик в молекуле флуоресцеина жестко удерживает два кольца в одной плоскости, что способствует взаимодействию систем электронов этих колец.



Флуоресцеин



Фенолфталеин

Электронодонорные заместители в большинстве случаев уменьшают вероятность безызлучательных процессов, а электроноакцепторные, за исключением группы —CN, увеличивают. Их взаимное расположение также влияет на вероятность каналов дезактивации возбуждения.

Для нежестких структур, например молекул, в которых возможно внутреннее вращение и низкие энергетические барьеры перехода между различными конформациями, растет вероятность безызлучательной дезактивации.

Кроме того, тушение люминесценции может происходить при межмолекулярном процессе передачи энергии возбуждения окружающим молекулам растворителя или примесей. При увеличении концентрации определяемого вещества возрастает вероятность передачи части энергии возбуждения невозбужденным молекулам этого соединения. Проявление такого процесса, называемого *концентрационным тушением люминесценции*, усиливается при увеличении концентрации $C > 10^{-3}$ М.

В большинстве случаев увеличение квантового выхода люминесценции наблюдается при уменьшении ионного радиуса элемента — комплексообразователя при увеличении его заряда и константы связывания.

8.8.5. Спектр возбуждения и люминесценции

Спектр возбуждения представляет собой распределение интенсивности излучения исследуемого образца, измеренного при данной фиксированной длине волны λ_L (или частоты ν_L) по длинам волн или частотам возбуждающего света λ_B (или частотам ν_B).

Спектр люминесценции представляет собой распределение интенсивности исследуемого образца по длинам волн λ_L (или частотам ν_L). В обычных измерениях спектры люминесценции регистрируют при фиксированной длине волны возбуждающего излучения λ_B (или частоте ν_B).

При пересчете спектра возбуждения люминесценции в величины оптической плотности $A = \lg(I_0/I)$ получаем спектр поглощения, характеризующий зависимость молярного коэффициента поглощения $\epsilon(\lambda_B)$ от длины волны λ_B (или частоты возбуждающего излучения ν_B).

Спектры люминесценции и поглощения сложных молекул имеют слабо разрешенную, «размытую» колебательную структуру,

либо совсем не имеют колебательной структуры. Они представляют собой широкую (несколько десятков ньютонов-метров) сплошную полосу с единичными экстремумами (рис. 8.16). Длинноволновая часть спектра испускания и коротковолновая часть спектра поглощения в частотных координатах являются взаимным зер-

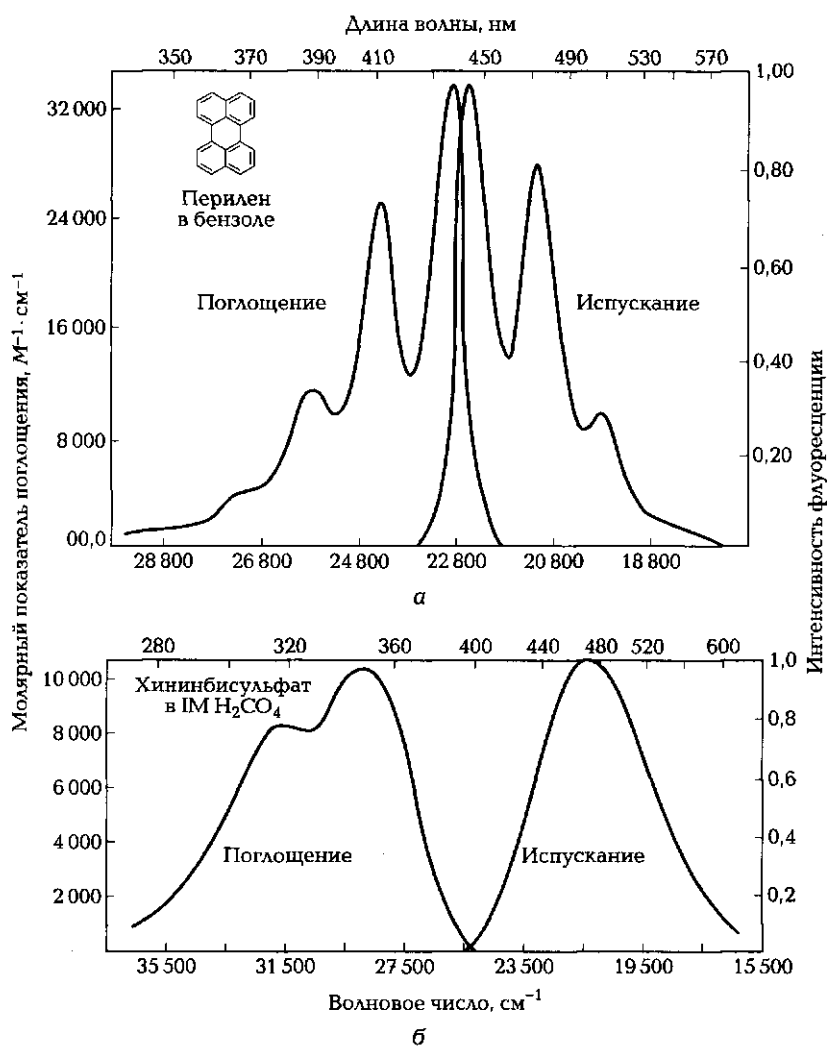


Рис. 8.16. Спектры поглощения и фотолюминесценции (флуоресценции) перилена (а) и хинина (б)

кальным отображением, если соответствующие спектры нормированы.

Эта особенность отражает так называемое *правило зеркальной симметрии В. А. Левшина* (1896—1969).

Положение оси симметрии соответствует энергии чисто электронного перехода. Например, $S_0(v=0) \rightarrow S_1(v=0)$. Расстояние от оси симметрии до максимумов полос поглощения и люминесценции дает наиболее вероятную величину избытка колебательной энергии, сообщаемой молекуле при возбуждении. Зеркальная симметрия спектров может наблюдаться только тогда, когда распределение колебательной энергии в основном и возбужденном состояниях тождественно и электронные переходы, сопровождающиеся одинаковым возрастанием колебательной энергии, имеют одинаковую относительную вероятность. При различных внешних воздействиях (например, нагревании, замене растворителя) зеркальная симметрия будет сохраняться лишь в тех случаях, когда влияние этих воздействий на основное состояние молекулы одинаково. Однако на практике это условие соблюдается очень редко. Это относится как к спектрам фотолюминесценции, так и к спектрам фосфоресценции.

Особенность спектров фосфоресценции состоит в том, что они смещены в более длинноволновую область по сравнению со спектром фотолюминесценции, поскольку фосфоресценции соответствует переход с более низко расположенного уровня T_1 (см. рис. 8.15). Например, если λ_{\max} в спектре фотолюминесценции бензола, нафталина и антрацена составляет 262 н·м, 320 н·м и 379 н·м соответственно, то в спектре фотолюминесценции — 339 н·м, 470 н·м и 670 н·м.

Спектры различных молекул, имеющие вид широких бесструктурных полос, могут отличаться друг от друга лишь положением максимума, а по форме быть сходными. Невысокая характеристичность спектров люминесценции сложных молекул заметно снижает избирательность (селективность) люминесцентных методов анализа.

8.8.6. Электронная структура молекул и спектры люминесценции

Для соединений, содержащих только *s*- и *p*-элементы, для описания основных электронных переходов в молекуле можно использовать достаточно эффективную классификацию Куша по мо-

лекулярным орбиталям (МО). В рамках такой упрощенной классификации различают три основных типа МО, соответствующих трем состояниям электронов в молекулах: σ , π и n .

σ -Электроны участвуют в образовании одинарной связи при максимальном перекрывании атомных орбиталей на оси, соединяющей ядра связанных атомов. Образование такой связи может происходить в результате взаимодействия s , p , sp , sp^2 и sp^3 электронов.

π -Электроны участвуют в образовании двойной связи. Одна пара электронов образует σ -связь. Другая пара — π -связь при боковом перекрывании атомных орбиталей с максимумом перекрывания в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра связанных атомов.

n -Электроны представляют собой неподеленную пару электронов атомов O, N, S и т. п., локализованных на этом атоме и не участвующую в образовании химической связи.

Схема расположения σ -, π - и n -МО приведена на рис. 8.17, где также показаны типы основных электронных переходов между различными орбиталями при поглощении молекулой квантов электромагнитного излучения различной энергии.

Как видно на рис. 8.17, переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$ требует наибольшей энергии. Он наблюдается при возбуждении УФ-излучением с длиной волны < 180 нм. Например, для карбонильной группы в молекуле формальдегида $H_2C=O$ соответствующий переход наблюдается при $\lambda_{max} = 167$ нм. Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ происходит при поглощении кванта света существенно меньшей энергии: ближняя УФ или

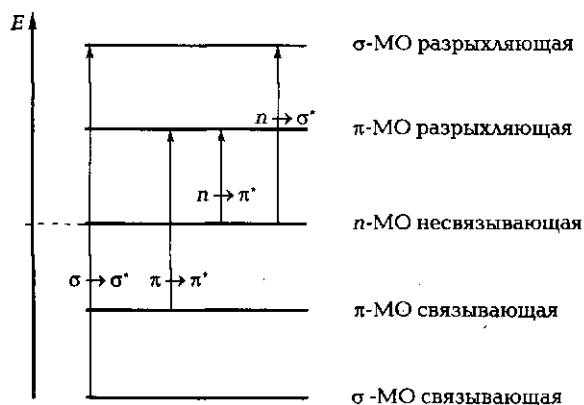


Рис. 8.17. Типы основных электронных переходов

видимая область спектра. Если переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ не запрещены по симметрии, они имеют значительную интенсивность. Соответствующие величины $\varepsilon_{\lambda_{\max}} \sim 10^3 - 10^5 \text{ M}^{-1}\text{лсм}^{-1}$. Часто именно эти переходы обуславливают фотолюминесценцию молекул. Поэтому наличие системы двойных связей в молекуле является существенной предпосылкой появления люминесценции. Молекулы, имеющие только σ -связи, лишь в редких случаях дают спектры фотолюминесценции.

Полосы поглощения, соответствующие переходу $n \rightarrow \sigma^*$ расположены обычно в УФ-области. Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ — в ближней УФ и видимой части спектра.

В незамещенных ароматических углеводородах, которые обычно дают спектр фотолюминесценции, энергия синглет-синглетного перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) уменьшается с увеличением числа сопряженных связей. В результате бензол обладает фотолюминесценцией в УФ-области, антрацен — в синей области спектра, а пентацен — в красной области.

Введение в молекулу ароматического соединения даже одной функциональной группы, взаимодействующей с системой сопряженных связей, вызывает смещение спектров в длинноволновую область — *батохромный сдвиг*. При этом может изменяться соотношение интенсивностей фотолюминесценции и фосфоресценции. Этот эффект наблюдается как при введении электронодонорных групп ($-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$), так и электроноакцепторных заместителей ($-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-(\text{CO})\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$).

Батохромный и гипсохромный эффекты: смещение окраски органических соединений при изменении их химического строения в сторону углубления цвета (от желтого через оранжевый, красный, фиолетовый, синий к зеленому) — батохромный эффект или, наоборот, в сторону повышения цвета (от зеленого к желтому) — гипсохромный эффект.

Способность к люминесценции обнаруживают очень многие органические красители. Наиболее значительным фактором, обуславливающим их фотолюминесценцию, является наличие жесткой плоской структуры и системы сопряженных связей.

8.8.7. Количественный люминесцентный анализ

При непрерывном возбуждении образца и отсутствии тушения люминесценции (см. подразд. 8.8.4) интенсивность люминесценции пропорциональна числу испускаемых квантов:

$$I_L = \chi' N_L = \chi' \Phi_{\text{кв}} N_A, \quad (8.87)$$

где χ' — коэффициент пропорциональности.

Число поглощенных квантов N_A пропорционально интенсивности поглощенного света:

$$N_A = \chi'' (I_0 - I), \quad (8.88)$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения; I — интенсивность света, прошедшего через раствор; χ'' — коэффициент пропорциональности. Величины I_0 и I связаны законом Бутера—Ламберта—Бера, который мы запишем в виде:

$$I(\lambda) = I_0 \cdot 10^{[-\varepsilon(\lambda)lC]}, \quad (8.89)$$

где $\varepsilon(\lambda)$ — молярный коэффициент поглощения исследуемого вещества ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$); l — толщина слоя раствора (см); C — концентрация вещества в растворе ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Учитывая эти соотношения, получаем:

$$I_L = \chi \Phi_{\text{кв}} I_0 \{1 - 10^{[-\varepsilon(\lambda)lC]}\}, \quad (8.90)$$

где χ — коэффициент пропорциональности, характеризующий приборный фактор.

Из формулы (8.90) видно, что в области достаточно больших концентраций интенсивность люминесценции I_L практически не зависит от величины концентрации. Кроме того, вследствие концентрационного тушения люминесценции может наблюдаться даже уменьшение интенсивности люминесценции. Поэтому *количественный люминесцентный анализ* проводится для малых концентраций. В этом случае в хорошем приближении возможно представить величину $10^{[-\varepsilon(\lambda)lC]}$ в виде ряда по степеням $[-\varepsilon(\lambda)lC]$, ограничиваясь только линейным членом.

Тогда уравнение (8.90) можно записать в виде:

$$I_L = \chi \Phi_{\text{кв}} I_0 2,303 \varepsilon(\lambda) l C = k C, \quad (8.91)$$

где k — коэффициент пропорциональности [$k = 2,303 \chi \Phi_{\text{кв}} I_0 \varepsilon(\lambda) l$].

Количественный люминесцентный анализ основан на определении интенсивности люминесценции анализируемого образца. Обычно величина $\varepsilon(\lambda)$ находится в пределах 10^3 — 10^4 . Тогда для $l = 1$ см условие, при котором возможно использовать линейное приближение для интенсивности люминесценции (8.91), $\varepsilon(\lambda) l C < 10^{-2}$, будет выполняться при концентрациях определяемого компонента C в диапазоне 10^{-5} — 10^{-6} М. Из уравнения (8.91) видно, что минимальная определяемая концентрация $C_{\text{мин}}$ для люминесцентного анализа лимитируется лишь чувствительностью

детектора, с помощью которого регистрируется интенсивность люминесценции I_L . В условиях отсутствия фона, тушителей люминесценции, $C_{\text{мин}}$ может достигать значений 10^{-12} М. Из-за наличия фонового излучения эта величина повышается до 10^{-8} — 10^{-7} М и остается, как правило, на два порядка ниже, чем в фотометрических методах.

Для определения концентрации анализируемого вещества непосредственно по интенсивности люминесценции применяют различные методы количественной обработки результатов измерения. К числу наиболее эффективных относится метод градуировочного графика, метод сравнения со стандартом, метод добавок и метод внутреннего стандарта.

8.8.8. Области применения люминесцентного анализа

Наибольшее распространение получил люминесцентный анализ, основанный на фотолюминесценции исследуемого вещества, возбуждаемого УФ-излучением. Источниками УФ-излучения служат кварцевые газоразрядные ртутные или ксеноновые лампы и УФ-лазеры. Регистрируют люминесценцию визуально, фотографически или фотоэлектрически с помощью спектрографов, фотометров и спектрофотометров. Люминесцентный анализ подразделяют на качественный и количественный. Качественный люминесцентный анализ проводят по спектрам люминесценции. Его используют, например, для обнаружения битумов в породах, следов люминесцирующих органических веществ и неорганических веществ в различных объектах.

Разновидность качественного люминесцентного анализа — сортовой анализ, который позволяет обнаруживать невидимые при обычном освещении различия в исследуемых объектах и используется, например, для установления сортности и качества стекол, семян, сельскохозяйственной продукции, для определения минералов в породах, поверхностных и сквозных дефектов, выявления подделок, в криминалистике. Количественный люминесцентный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции от количества люминесцирующего вещества.

Различают фотолюминесцентный, фосфоресцентный и хемилюминесцентный анализы. Фотолюминесцентный анализ основан на образовании люминесцирующих комплексных соединений элементов с органическими реагентами, например, гидроксипро-

изводными флавонола (морин, кверцетин), производными тригидроксифлуорона и гидроксиантрахинона, 8-оксихинолином, родаминами. Этот метод мало селективен. Большинство реагентов — групповые, лишь люмогаллион специфичен для определения Ga и люмомагнетон — Mg. Для увеличения селективности используют экстракционно-фотолуминесцентный анализ — предварительное разделение анализируемой смеси методом экстракции, а также охлаждение растворов до азотных и гелиевых температур. В последнем случае может возникнуть фосфоресценция.

Фосфоресцентный анализ обладает большой селективностью, так как лишь немногие катионы образуют с органическими реагентами фосфоресцирующие комплексы, сами же реагенты не фосфоресцируют. Для регистрации спектров и интенсивности фосфоресценции используют фосфороскоп; при этом фотолуминесценция не регистрируется. Хемилуминесцентный анализ основан на свечении, возникающем в результате окислительно-восстановительных реакций органических веществ, например люминола, люцигенина с катионами переходных металлов, например Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II); концентрацию последних определяют по изменению интенсивности свечения. Предел обнаружения — $5 \cdot 10^{-7} \%$. По собственной люминесценции определяют U, лантаноиды и некоторые переходные элементы с большой селективностью, так как их спектры в ряде случаев характеризуются структурой. Пределы обнаружения U в водах и геологических объектах при применении кристаллофосфоров $5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-8} \%$; РЗЭ при использовании органических реагентов — $10^{-3} - 10^{-4} \%$, в кристаллофосфорах — $10^{-5} - 10^{-6} \%$; переходных элементов (в том числе и платиновых) в кристаллофосфорах — $10^{-5} - 10^{-6} \%$. Ртутеподобные ионы: Tl(I), Pb(II), Bi(III), Te(IV), As(III), Sb(III) можно определять по люминесценции замороженных растворов их солей или в кристаллофосфорах с пределом обнаружения $10^{-4} - 10^{-7} \%$. Применение лазеров позволяет снизить пределы обнаружения некоторых элементов до $10^{-13} \%$.

Люминесцентный анализ органических соединений затруднен, так как их спектры люминесценции, как правило, неспецифичны. Однако предложены методы количественного определения порфиринов, витаминов, антибиотиков, хлорофилла и других веществ, в спектрах которых имеются характеристичные полосы. При использовании лазеров пределы обнаружения достигают $10^{-7} - 10^{-11} \%$.

Ароматические соединения в замороженных растворах алифатических углеводородов при температурах 77 К дают характерные

для каждого соединения квазилинейчатые спектры люминесценции (*эффект Шпольского*). Этот метод используют, например, для определения полициклических ароматических углеводородов в экстрактах растений, почв, продуктов питания, горных пород с пределом обнаружения 10^{-7} — 10^{-8} %, а также для определения бензола, его гомологов и производных, ароматических аминокислот при температурах жидкого воздуха, азота, гелия в водно-солевой матрице с пределом обнаружения 10^{-4} — 10^{-6} %.

Люминесцентный анализ используют в иммуноферментном анализе для определения антител, гормонов, лекарственных препаратов, вирусных и бактериальных антигенов по концентрации комплекса «антиген — антитело». При этом в иммунном фотолюминесцентном анализе к антителу непосредственно присоединяют фотолюминесцирующие вещества, например РЗЭ, фотолюминесцирующие красители. Чувствительность метода — 10^{-14} моль/л. В иммуноферментном анализе к антителу присоединяют фермент и в результате ферментативной реакции, сопровождаемой биолюминесценцией, определяют ферментативную активность. Чувствительность этого метода — 10^{-11} моль/л.

8.9. РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеновский спектральный анализ (РСА) основан на изучении рентгеновских характеристических спектров веществ. Высокая производительность метода, универсальность, широкий аналитический диапазон концентраций, простота подготовки проб и другие факторы способствовали его широкому внедрению в аналитическую практику на производстве и в ходе исследовательских разработок.

Рентгеновский спектральный анализ нашел широкое применение в металлургической промышленности при анализе руд, концентратов, легированных сталей и сплавов, промышленных отходов, а также при проведении анализов, связанных с охранной окружающей среды.

Методом РСА определяется большинство элементов периодической системы Д. И. Менделеева (практически от натрия до урана), предел обнаружения составляет 10^{-1} — 10^{-4} масс.%. Анализируемые пробы могут представлять собой пленки, осадки после выпаривания, порошки, массивные образцы, слитки, жидкости. В ходе РСА какие-либо изменения в пробах ничтожны, поэтому он является *методом неразрушающего контроля*; РСА особенно

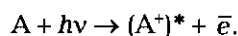
эффективен при анализе проб, содержащих химически сходные элементы.

Достоинства метода делают его особенно ценным там, где необходим непрерывный контроль состава продуктов; РСА позволяет внести существенный вклад в комплексную автоматизацию технологических процессов. Например, на предприятиях черной и цветной металлургии активно внедряются автоматизированные системы аналитического контроля (АСАК) на базе рентгеновских спектрометров; РСА основан на изучении положения и интенсивности линий электромагнитного спектра в диапазоне длин волн $\sim n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10,0$ нм.

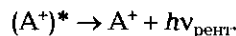
Как и в других методах прикладной спектроскопии, по положению линий устанавливают *качественный элементный состав* анализируемых проб, а по относительной интенсивности линий — *количественное содержание определяемых элементов*.

Для осуществления РСА необходимо генерировать рентгеновское излучение в анализируемой пробе, разложить выходящее из образца излучение в спектр, зарегистрировать энергетическое положение и интенсивность отдельных линий спектра и с помощью расчетных или экспериментальных градуировочных характеристик определить состав пробы.

При облучении пробы достаточно жестким рентгеновским излучением (а также электронами, ионами, γ -излучением) возможна ионизация атома за счет удаления электронов с ближайших к ядру уровней. Если энергия квантов возбуждающего излучения больше соответствующего потенциала ионизации атома, то избыточная энергия высвобождается в виде кинетической энергии фотоэлектрона:



Образовавшийся возбужденный ион $(A^+)^*$ релаксирует, а избыточная энергия может выделиться в виде рентгеновского кванта $h\nu_{\text{рент}}$:



Интенсивность регенерированного излучения $h\nu_{\text{рент}}$ является *аналитическим сигналом элемента*.

Возможна также безызлучательная релаксация возбужденного иона.

Вероятность релаксации по излучательному или безызлучательному механизмам характеризуется параметром, который назван выходом люминесценции $\varphi_{\text{кл}}$ (см. уравнение 8.84).

Выход люминесценции возрастает с увеличением атомного номера элемента Z . Поэтому РСА предпочтительно использовать для элементов с большим Z .

В результате электронных переходов, заполняющих вакансии на K -уровне, образуется K -серия рентгеновского спектра, который называют характеристическим, так как каждому переходу соответствует вполне определенная, характерная только для этого перехода энергия. При заполнении вакансий на L -уровне образуется L -серия спектра и т. д.

В отличие от оптической спектроскопии, где спектр достаточно сложен, и теоретически рассчитать положение спектральных линий в большинстве случаев также весьма сложно, положение линий в характеристическом рентгеновском спектре может быть рассчитано по закону Г. Мозли (1887 — 1915):

$$1/\lambda = R(Z - \sigma)^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2), \quad (8.92)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения; Z — атомный номер; σ — константа экранирования; R — константа Ридберга (связанная с массой покоя и зарядом электрона); n_1 и n_2 — главные квантовые числа, соответствующие начальному и конечному энергетическим состояниям. В упрощенном виде формулу Мозли (8.92) можно представить в виде:

$$1/\lambda = k(Z - \sigma)^2. \quad (8.93)$$

Из закона Мозли следует, что в первом приближении длины волн рентгеновских линий обратно пропорциональны квадрату атомного номера элемента Z .

Классификация различных вариантов РСА чаще всего дается по способу *возбуждения характеристического возбуждения*:

1) рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — возбуждение рентгеновского характеристического излучения осуществляют рентгеновским излучением от спектрального источника — рентгеновской трубки, ускорители заряженных частиц (синхротронное излучение) и т. д.;

2) рентгенорадиометрический анализ (РРА) — возбуждение осуществляют с помощью излучения радиоактивных изотопов;

3) рентгеноспектральный анализ по первичным спектрам — возбуждение характеристического излучения в пробе осуществляют с помощью пучков заряженных частиц соответствующей энергии (электроны, позитроны, ионы).

Последний способ возбуждения в настоящее время находит широкое применение в методах локального анализа и анализа

поверхности. Один из наиболее распространенных в настоящее время способов количественного локального анализа — рентгено-спектральный микроанализ (РСМА), в котором возбуждение аналитического сигнала осуществляют электронным зондом, сфокусированным до диаметра в доли мкм.

По способу генерации характеристического рентгеновского излучения все эти методы идентичны. Однако они резко различаются по пределам обнаружения элементов, которые определяются соотношением полезного сигнала и фона, и по локальности, которая определяется зоной генерации рентгеновского излучения в пробе.

Фон в разных вариантах РСА обусловлен различными процессами взаимодействия электромагнитного излучения или потоков заряженных частиц с пробой.

В двух наиболее распространенных вариантах рентгеноспектрального анализа — РФА и РСМА — фон различается по величине на два порядка (во втором случае он выше).

Так как величина фона в РСМА существенно выше, чем в РФА, это сказывается на пределах обнаружения, которые в РФА в среднем на два порядка ниже. Однако из-за высокой интенсивности характеристического излучения в РСМА удастся определять более легкие элементы (вплоть до Li, $Z = 3$), тогда как в РФА, как правило, определяют элементы с $Z > 9$.

В последние годы интенсивно развивается метод РСА с ионным возбуждением, где величина фона очень низка, и пределы обнаружения достигают $10^{-5}\%$.

Зона генерации рентгеновского излучения в РФА и РРА достигает по поверхности анализируемой пробы 1—10 см, тогда как в РСМА 1—10 мкм. Поэтому первые два метода в основном используют для определения валового содержания элементов в пробе, тогда как РСМА используют для локального анализа.

8.9.1. Разложение рентгеновского излучения в спектр и его регистрация

Используют два принципа разложения (или дисперсии) генерированного рентгеновского излучения в спектр — волновую и энергетическую дисперсию.

Для осуществления волновой дисперсии используют рентгеновские спектрометры, в состав которых входят кристаллы — анализаторы с подходящими межплоскостными расстояниями, упру-

го рассеивающие рентгеновское излучение под определенным углом, если выполняется закон Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (8.94)$$

Здесь n — целое число (1, 2, 3, ...), называемое *порядком отражения*. Этот коэффициент определяет число длин волн, укладывающихся на длине разности хода лучей, отраженных двумя соседними плоскостями (hkl) системы. Угол θ_{hkl} направления первичного луча к системе плоскостей (hkl), при котором может наблюдаться интерференционный максимум (угол Брэгга) и измеряется половиной дифракционного угла 2θ — угла между направлениями первичного и дифрагированного лучей; d_{hkl} — межплоскостное расстояние в отражающем кристалле.

Используя набор кристаллов-анализаторов с разными d_{hkl} можно определять длины волн генерированного рентгеновского излучения в широком спектральном диапазоне.

Примеры некоторых кристаллов-анализаторов, полученных из природных материалов или синтезированных искусственно, и область их применения приведены в табл. 8.7.

Используя набор, например, трех таких кристаллов — как LiF, PET и TAP, можно перекрыть широкий диапазон определяемых элементов.

Для массового многоэлементного анализа используют многоканальные приборы, так называемые квантометры, с жестко фиксированными значениями углов θ в каждом канале. При этом воз-

Таблица 8.7. Кристаллы-анализаторы для рентгеновского спектрального анализа

Кристалл-анализатор	Химическая формула	d , нм	Атомные номера определяемых элементов Z
Фторид лития	LiF	0,4029	19—59
Кварц	SiO ₂	0,6886	15—46
Пентаэритрит (PET)	C(CH ₂ OH) ₄	0,8742	13—41
Гидрофталат таллия (TAP)	HOOC—C ₆ H ₄ COOH	2,509	9—23
Гидрофталат калия (KAP)	HOOC—C ₆ H ₄ COOK	2,663	8—23

возможен количественный экспрессный анализ с использованием одновременно до нескольких десятков каналов. Такие приборы получили широкое распространение в металлургии, особенно в практике заводского контроля сырья и продукции.

В качестве детекторов в спектрометрах с волновой дисперсией используют, главным образом, пропорциональные и сцинтилляционные счетчики.

Разрешающая способность рентгеновских спектрометров с волновой дисперсией составляет в среднем 20—30 эВ. При регистрации рентгеновского излучения в спектрометрах с волновой дисперсией следует учитывать возможность наложения на выбранные аналитические линии линий других элементов. Его можно устранить, используя энергетическую дисперсию рентгеновских квантов.

Для осуществления *энергетической дисперсии* используют либо специальные электронные дискриминаторы в сочетании с детекторами волновой дисперсии, либо полупроводниковые детекторы (ППД). ППД служит одновременно анализатором и детектором рентгеновских квантов. Но их разрешающая способность, достигающая 150 эВ, все же существенно ниже, чем у спектрометров с волновой дисперсией.

Однако благодаря гораздо большей светосиле этих детекторов их можно использовать для регистрации гораздо более слабых сигналов, что привело к их широкому распространению как в РФА, так и в РСМА. Особенно распространены кремниевые детекторы, легированные литием, с ультратонкими входными бериллиевыми окнами, позволяющие определять все элементы с $Z > 11$. Для получения более высокого разрешения ППД в большинстве случаев охлаждают жидким азотом. На выходе ППД устанавливают многоканальный анализатор в сочетании с компьютером.

Для проведения РСА может быть использован либо спектрометр с энергетической дисперсией (что существенно быстрее, так как не требует смены кристаллов-анализаторов и идентификации линий разных порядков отражения), либо спектрометр с волновой дисперсией (если требуется более высокое разрешение, чем в ППД).

8.9.2. Применение РСА

Для проведения РСА необходимо в первую очередь правильно подготовить анализируемые пробы и образцы сравнения. Для проведения анализа методом РФА подготовка жидких проб заключа-

ется лишь в получении форм определяемых элементов, устойчивых практически в нейтральных средах. Это часто достигают, используя различные комплексобразующие реагенты.

Подготовка твердых проб (порошки, стружка, монокристаллические пластины и т.п.) может быть проведена разными способами. Во всех случаях необходимо обеспечить представительность пробы, отобранной для анализа: ее однородность по составу; плотность, близкую к теоретической; плоскую поверхность твердого излучателя и требуемые геометрические размеры.

Для практической реализации требований к однородности, гомогенности, плотности, качеству поверхности пробы перед РФА часто гомогенизируют. Для этого применяют:

- растворение твердых проб с получением устойчивых растворов в средах, близких к нейтральным;
- прессование предварительно измельченных проб или исходных порошков;
- сплавление твердых проб с различными реагентами типа боратов, персульфатов с получением однородных стекол.

Еще одним вариантом гомогенизации является растворение металлических проб в никелевом расплаве, но его применение в РФА ограничено.

Наиболее простым вариантом подготовки проб является прессование порошков, наиболее перспективным — получение стекол.

Большое значение для проведения количественного РФА имеет также правильный подбор условий проведения анализа. Точность методики зависит от выбора анода рентгеновской трубки (хром, медь, молибден, вольфрам, палладий, родий) и выбора аналитических линий.

Метрологические характеристики зависят также от выбора кристалла-анализатора, напряжения на рентгеновской трубке; способа регистрации фона; способа построения градуировочной характеристики и обработки результатов измерений. Все указанные условия оговаривают в конкретных методиках анализа.

Сумма случайных и систематических погрешностей при анализе различных проб, как правило, не превышает 1 % (отн). Учитывая высокую производительность и высокую точность РФА, этот метод активно внедряют в автоматизированные системы аналитического контроля (АСАК) металлургического производства. Так как пределы обнаружения элементов этим методом довольно высоки ($\sim 10^{-2}$ — 10^{-4} %), его применяют для определения состава шихтовых материалов, легирующих добавок в чугунах и сталях, вторичного

сырья, различных сплавов, некоторых экологических объектов и технологических растворов.

В последние годы РФА пытаются использовать для аналитического контроля непосредственно в ходе технологических процессов. Предпринимаются попытки проведения непрерывного анализа металла непосредственно в печи. Наибольшие успехи здесь достигнуты для процесса электроннолучевой плавки тугоплавких металлов, где электронная пушка, применяемая для плавления, одновременно служит и для генерации рентгеновского излучения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие процессы лежат в основе используемых в химическом анализе спектральных методов?
2. Как можно классифицировать спектральные методы анализа в соответствии с областью используемого электромагнитного излучения?
3. Сформулируйте соотношение между энергией световой волны и ее частотой, длиной, волновым числом.
4. Расскажите о мощности и интенсивности излучения, о единицах их измерения.
5. Приведите соотношение Бора для спектральных термов.
6. Какие виды движений и соответствующие им спектры возникают при образовании из двух атомов А и В молекулы АВ?
7. Как соотносятся энергии электронных, колебательных и вращательных переходов?
8. Какие основные компоненты содержат спектральные аналитические приборы?
9. Расскажите о разрешающей способности спектральных приборов.
10. Как связана интенсивность спектральной линии и заселенность энергетического уровня?
11. Какие причины вызывают уширение спектральной линии?
12. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС)?
13. Почему АЭС требует точного контроля температуры пламени?
14. Расскажите о методе внутреннего стандарта в АЭС и метрологических характеристиках метода АЭС.
15. Какие преимущества создаются при использовании в методе АЭС индуктивно связанной плазмы?
16. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)?

17. Сформулируйте закон Бугера—Ламберта—Бера.
18. Какие причины вызывают кажущиеся отклонения от закона Бугера—Ламберта—Бера?
19. Расскажите о способах атомизации, селекции и детектирования в методе ААС; метрологических характеристиках метода ААС.
20. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе молекулярно-абсорбционного анализа в ультрафиолетовой и видимой областях спектра?
21. При каких условиях возможен анализ смеси веществ методом молекулярно-абсорбционного анализа в ультрафиолетовой и видимой областях спектра?
22. В чем заключается концепция хромофорных групп? Расскажите о метрологических характеристиках метода молекулярно-абсорбционного анализа в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.
23. Спектрофотометрия и фотометрическое титрование: что лежит в основе повышения точности титрования в методе спектрофотометрии по сравнению с химическими методами количественного анализа?
24. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе молекулярно-абсорбционного анализа в инфракрасной области спектра?
25. Как связано число атомов в молекуле и число независимых внутримолекулярных колебаний?
26. Какие колебания проявляются в инфракрасном спектре поглощения молекулы?
27. Что определяет потенциальную функцию молекулы? Как потенциальная функция связана со спектром молекулы?
28. Какие особенности внутримолекулярных движений не учитывает приближение характеристических частот колебаний?
29. Показатель преломления. Какой метод физико-химического анализа основан на его измерении?
30. Нормальная и аномальная дисперсия света. В какой области проводятся измерения в методе рефрактометрии?
31. Молярная и удельная рефракция. Как взаимосвязаны эти величины, как связаны они с коэффициентом преломления и плотностью вещества?
32. Возможен ли анализ смеси веществ методом рефрактометрии? Расскажите о метрологических характеристиках метода рефрактометрии.
33. Дайте определение люминесценции.
34. Приведите классификацию люминесцентных методов по способу (источнику) возбуждения.
35. Объясните с использованием диаграммы Яблонского—Теренина возникновение фотолюминесценции и фосфоресценции.

36. Дайте определение следующих терминов: фотолюминесценция, фосфоресценция, внутренняя конверсия, интеркомбинационная конверсия, колебательная релаксация, синглетное и триплетное состояния.
37. Сформулируйте правило Стокса.
38. Как зависит от длины волны возбуждающего света: а) квантовый выход люминесценции, б) энергетический выход люминесценции? Ответ иллюстрируйте графически.
39. Что такое тушение люминесценции? Назовите виды тушения люминесценции.
40. Сформулируйте правило зеркальной симметрии (правило Левшина).
41. Сформулируйте закон Вавилова.
42. Приведите примеры использования люминесцентного анализа.
43. В чем сущность метода РСА?
44. Перечислите способы возбуждения рентгеновских характеристических спектров элементов.
45. Сформулируйте закон Мозли.
46. Предел обнаружения элементов методом РСА.
47. Перечислите способы разложения рентгеновского излучения в спектр.
48. Назовите порядок подготовки проб к анализу методом РСА.
49. Какова принципиальная схема рентгеновского спектрометра?
50. Какие детекторы используют в рентгеновских спектрометрах?
51. Что такое локальный микроанализ?
52. Укажите диапазон длин волн электромагнитного излучения, относящийся к рентгеновскому диапазону.

ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография — один из наиболее широко используемых методов определения, идентификации и разделения сложных смесей веществ. Этот метод отличается универсальностью, высокая эффективность и чувствительность, простота процедур и основной аппаратуры, возможность автоматизации. Метод применим к анализу практически любых жидких и газообразных смесей веществ. Его широко используют для концентрирования веществ, испытания их на чистоту, очистки, идентификации и изучения состава и строения.

Создателем хроматографии является М. С. Цвет (1872—1919). В 1903 г. в своей работе по хроматографии он писал: «Подобно световым лучам в спектре различные компоненты сложного пигмента закономерно распределяются друг за другом в столбе адсорбента и становятся доступными качественному и количественному определению. Полученный препарат я назвал *хроматограммой*, а соответствующий метод анализа — *хроматографическим методом*».

Известно большое количество видов и вариантов хроматографии. Все они основываются на сформулированном М. С. Цветом *одном общем принципе — распределении компонентов смеси между двумя фазами, одна из которых неподвижна и имеет развитую поверхность, а другая — представляет поток, фильтрующийся через неподвижный слой*. В основе хроматографии лежит явление сорбции.

9.1. СОРБЦИЯ — ОСНОВА ХРОМАТОГРАФИИ

Сорбция — это процесс поглощения газов, паров или растворенных веществ жидкими или твердыми поглотителями.

Различают следующие виды сорбции:

- *абсорбцию* — поглощение всем объемом жидкого поглотителя;
- *адсорбцию* — поглощение поверхностью поглотителя (концентрирование поглощаемых веществ происходит на границе раздела соприкасающихся фаз);
- *капиллярную конденсацию* — образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого поглотителя.

Адсорбция вызывается молекулярными силами притяжения со стороны поверхности поглотителя. Если при адсорбции вещество сохраняет свою индивидуальность, то такую адсорбцию называют *физической*. Этот вид сорбции имеет обратимый характер, легко происходит обратный процесс — переход вещества из поглотителя (*десорбция*). Физическая сорбция неспецифична, она протекает на любой поверхности и для любого вещества. При постоянной температуре она возрастает с ростом давления газа или концентрации вещества в растворе. Если при адсорбции происходит сильное специфическое взаимодействие, приводящее к потере индивидуальности поглощаемого и поглощающего веществ, то адсорбцию называют *химической (хемосорбцией)*. На поглощающей поверхности, по существу, протекает химическая реакция. Десорбция затруднена, а часто даже неосуществима.

Вещество, поглощающее при сорбции, называют *сорбентом*, а применительно к указанным ее видам — соответственно *абсорбентом* и *адсорбентом*. Вещество, поглощающееся при сорбции, называют *сорбатом (сорбтивом)* или, соответственно, *абсорбатом (абсорбтивом)* и *адсорбатом (адсорбтивом)*.

9.2. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Сорбция может протекать как в статических, так и динамических условиях. Статический ее вариант используют, если она протекает быстро и количественно. В этом случае навеску измельченного сорбента контактируют в течение определенного времени с известным объемом раствора, из которого хотят провести сорбцию. Полученный твердый концентрат отделяют, промывают, сушат или перерабатывают соответствующим образом (десорбируют или разлагают) и затем анализируют. Динамический вариант сорбции осуществляют, пропуская над (или через) сорбентом поток подвижной фазы (жидкости, газа) с поглощаемыми компонентами. При этом каждый компонент поглощается в соответствии со

своим сродством к неподвижной фазе, т. е. сорбенту. Чем больше энергия взаимодействия (сродство) компонента с этой фазой, тем лучше он сорбируется и дольше задерживается ею. Задержанные неподвижной фазой компоненты не переносятся потоком подвижной фазы. Они не участвуют в движении, пока не будут десорбированы и не перейдут в него. Данное свойство приводит к тому, что при каждом акте сорбции-десорбции различие в скорости движения компонентов все больше возрастает. Одни компоненты задерживаются в начале процесса, другие — несколько позже, а третьи не задерживаются совсем; в результате происходит разделение. Чем больше вещество находится в подвижной фазе, т. е. меньше задерживается на неподвижной фазе, тем скорее оно достигнет ее конца и выйдет.

Динамический вариант сорбции находит весьма широкое применение. Он лежит в основе самого распространенного, экспрессного и чувствительного метода разделения и анализа, называемого *хроматографией*.

Таким образом, *хроматография* — процесс распределения вещества при многократном повторении актов сорбции и десорбции при перемещении его в потоке подвижной фазы относительно сорбента. Этот процесс является основой физико-химического метода, который позволяет разделять многокомпонентные смеси, идентифицировать и определять концентрацию их составляющих.

9.3. ВИДЫ И ВАРИАНТЫ ХРОМАТОГРАФИИ

Существует большое число видов и вариантов хроматографии. Их различают по следующим признакам: агрегатному состоянию фаз; механизму взаимодействия сорбента и сорбата; по технике выполнения (аппаратурному оформлению процесса); способу относительного перемещения фаз; способу удаления (элюирования) сорбированного вещества; цели проведения процесса.

По агрегатному состоянию подвижной фазы хроматографию разделяют на газовую и жидкостную (табл. 9.1). Если неподвижной фазой являются твердые вещества и жидкости, то варианты газовой хроматографии называют *газо-твердофазной* (газоадсорбционной) и *газо-жидкостной*, а жидкостной — *жидкостно-твердофазной* и *жидкостно-жидкостной* соответственно.

По характеру взаимодействия сорбата с сорбентом жидкостную хроматографию подразделяют на молекулярную и хемосорб-

Таблица 9.1. Варианты хроматографии в зависимости от агрегатного состояния фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	жидкая	газовая (паровая)
	Жидкостная хроматография	Газовая хроматография
Твердая	Жидкостно-твердофазная (адсорбционная, ионообменная, аффинная)	Газо-твердофазная (газо-адсорбционная)
Жидкая	Жидкостно-жидкостная (распределительная)	Газо-жидкостная (распределительная)

ционную. При молекулярной хроматографии силы взаимодействия между ними достаточно слабы; сорбция происходит в виде молекул, практически сохраняющих свои первоначальные свойства (физическая сорбция). К этой группе относится *молекулярно-ситовая (гель-фильтрационная), адсорбционно-жидкостная и жидкостно-жидкостная (распределительная)*. Для всех указанных вариантов характерно использование однотипной аппаратуры и одинаковых систем детектирования, но разных сорбентов и растворителей. При хемосорбционной хроматографии за счет достаточно сильного и специфического взаимодействия на поверхности сорбента и в растворе образуются те или иные соединения или комплексы. К этому виду относятся *ионообменная, комплексообразовательная, осадочная, окислительно-восстановительная и аффинная (биоспецифическая) хроматография*.

По способу размещения неподвижной фазы в аппаратуре, геометрической форме и проходному сечению пространства, в пределах которого происходит процесс хроматографирования, различают *колоночную, капиллярную и плоскостную (бумажную и тонкослойную) хроматографию*. В колоночном варианте относительное перемещение фаз происходит в протяженном цилиндрическом пространстве (колонке определенных размеров, ее диаметр намного меньше длины), а в плоскостном — в плоском слое. В обоих случаях проходное сечение хроматографического пространства значительно больше размеров частиц неподвижной фазы. Если эти размеры соизмеримы, а сама неподвижная фаза нанесена на специально подготовленные внутренние стенки капилляра, то хроматография является *капиллярной*. Этот вариант хроматографии наиболее целесообразен для разделения и анализа небольших

объемов (10^{-4} — 10^{-1} мкл) растворов сложных смесей. Он нашел применение в биохимии, медицине, фармацевтике, клиническом анализе физиологических жидкостей, нефтехимии и других областях. В колоночном варианте подвижная фаза и анализируемая проба движутся через слой сорбента сверху вниз за счет перепада давления на входе и выходе из колонки. Разделенные компоненты удаляются из колонки и поступают на анализ. В капиллярной хроматографии подвижная фаза и анализируемая проба движутся обычно вдоль слоя сорбента. Рассмотренные варианты универсальны, применимы для любых фаз.

В тонкослойной хроматографии (ТСХ) порошкообразный твердый сорбент с размером частиц 200—250 мкм наносят тонким слоем на пластинку, жидкая подвижная фаза движется в плоскости вдоль слоя, т.е. в двумерном пространстве. ТСХ отличаются от колоночного варианта, прежде всего, малая продолжительность анализа, большая эффективность разделения, возможность использования небольших количеств веществ, простота аппаратуры и техники выполнения. Необходимость удаления разделенных компонентов необязательна, часто отсутствует совсем, так как возможна прямая и непосредственная идентификация и определение выделенных веществ. Если применяют мелкодисперсный сорбент с размером частиц 1—25 мкм, то этот вид ТСХ называют «высокоэффективная тонкослойная хроматография» (ВЭТСХ). Бумажная хроматография — разновидность ТСХ. В ней фазой-носителем является специальная бумага. Ее обычно применяют при анализе легко разделяемых (в частности, органических) веществ. Хроматографирование происходит в динамических условиях, т.е. при относительном перемещении фаз. В зависимости от направления такого перемещения выделяют *прямоточную, противоточную и двумерную* хроматографию. В первой одна фаза неподвижна, а вторая — движется; во второй — фазы движутся навстречу одна другой; в третьей — обе фазы перемещаются навстречу одна другой, но под углом (чаще прямым). Обычно применяют *прямоточную колоночную хроматографию*. Если при рассмотрении хроматографии ничего не оговаривается, то имеется в виду именно этот ее вариант.

По способу удаления (элюирования) сорбированного вещества различают четыре варианта хроматографии: проявительную (элюентную), фронтальную, вытеснительную и комбинированную. Каждый из вариантов рассмотрен применительно к колоночной хроматографии на примере бинарной смеси веществ А и В. Вещество А имеет меньшее сродство к сорбенту, чем вещество В.

Проявительная хроматография (рис. 9.1). Заполненную колонку промывают, пропуская поток чистой жидкой или газообразной фазы S. Не прекращая его, вводят порцию анализируемой смеси. Оба вещества перемещаются в направлении движения потока подвижной фазы со скоростью, соответствующей их сорбируемости. Со временем зона вещества А, как менее сорбируемого, окажется впереди зоны вещества В. Из колонки вещества выходят в следующем порядке: сначала — подвижная фаза S, далее — вещество А, потом снова — S и, наконец, — вещество В. Если графически зафиксировать характер изменения концентрации выходящих из колонки компонентов в зависимости от времени их выхода или необходимого для этого объема подвижной фазы, то получится кривая, называемая *хроматограммой*. При полном разделении число пиков на хроматограмме соответствует числу компонентов анализируемой смеси. Рассмотренный вариант наиболее распространен.

Фронтальная хроматография (рис. 9.2). Разделяемую смесь А и В пропускают через слой сорбента. Эти вещества вытесняют растворитель S, находившийся в первых его слоях. В движущемся фронте вещества располагаются так: растворитель S — вещество А — смесь А и В. Хроматограмма имеет ступенчатый характер, причем число ступеней на ней соответствует числу компонентов смеси. Этот метод позволяет выделить из смеси в чистом виде лишь одно, наиболее слабо сорбирующееся вещество А.

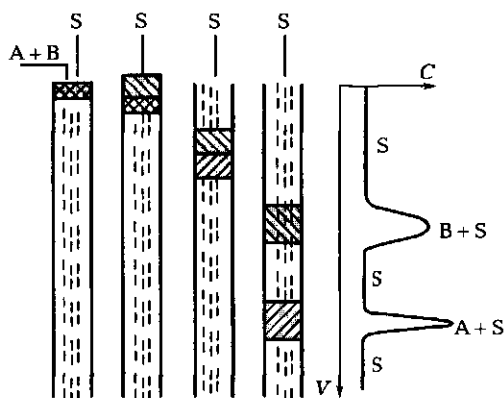


Рис. 9.1. Схема разделения веществ А и В при проявительном варианте хроматографии:

▫ — проявитель S, ▨ — вещество А, ▩ — вещество В

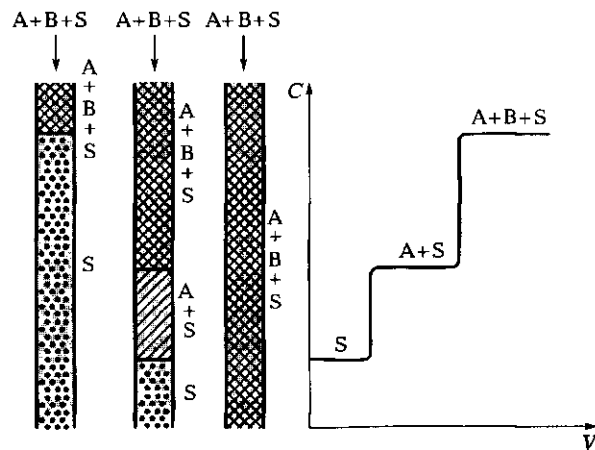


Рис. 9.2. Схема разделения веществ А и В при фронтальном варианте хроматографии:

☐ — растворитель S, ▨ — вещество А, ▩ — вещество В

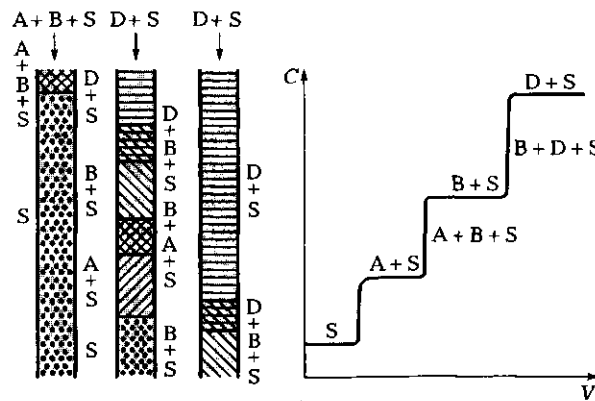


Рис. 9.3. Схема разделения веществ А и В при вытеснительном варианте хроматографии:

☐ — растворитель S, ▨ — вещество А, ▩ — вещество В, ▧ — вытеснитель D

Вытеснительная хроматография (рис. 9.3). В колонку вводят разделяемую смесь и затем поток раствора, содержащего сильно сорбирующееся вещество — вытеснитель D. Компоненты разделяемой смеси перемещаются вдоль слоя сорбента впереди фронта зоны вытеснителя. Порядок расположения зон компонентов

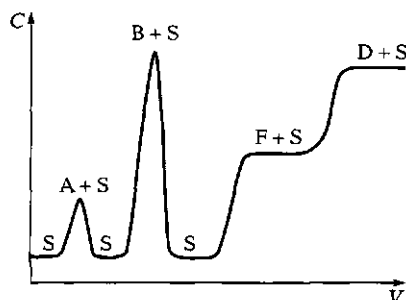


Рис. 9.4. Хроматограмма при комбинированном варианте:
 A, B, F, D — разделяемые вещества

определяется их сорбционными свойствами. Первая зона соответствует S, вторая — A, третья — B, последняя — D. Хроматограмма носит ступенчатый характер, причем каждая ступень соответствует одному компоненту смеси. В отличие от проявительного в этом варианте смесь не разбавляется промывающим растворителем.

Комбинированную хроматографию (рис. 9.4) целесообразно применять при наличии смеси трудно вымываемого, очень сильно сорбирующегося вещества. Вначале реализуют обычный проявительный вариант, в результате вымывают относительно слабо сорбирующееся вещество. Затем к растворителю добавляют вещество, сорбирующееся сильнее всех компонентов смеси. Иногда вместо этого заменяют растворитель на сильно сорбирующееся вещество, которое вытесняет оставшиеся в слое сорбента компоненты смеси.

По цели проведения хроматографию разделяют на технологическую и информационную. Под технологической понимают хроматографию, данные которой лежат в основе метода автоматического управления технологическим процессом. В этом случае детектор хроматографа связан с датчиком управления таким процессом. Определенное изменение содержания регистрируемого вещества является сигналом к изменению параметров процесса. Хроматография информационна, если ее применяют для определения качественного и количественного состава смесей (аналитическая хроматография) или для изучения физико-химических свойств систем (неаналитическая хроматография).

Особое направление — препаративная хроматография — позволяет получать отдельные компоненты смеси в чистом виде.

9.4. ХАРАКТЕРИСТИКА ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

9.4.1. Газовая хроматография

Газовая хроматография — метод разделения, анализа и исследования летучих веществ. В качестве подвижной фазы (газа-носителя) используют инертные газы, не взаимодействующие с неподвижной фазой и парами анализируемых веществ — гелий, азот, аргон; значительно реже — водород и углекислый газ. В газодсорбционном ее варианте неподвижная фаза, являющаяся адсорбентом, представляет достаточно механически прочные и однородные по форме и размерам (0,1—0,3 мм) твердые частицы с высокоразвитой поверхностью (10—700 м²/г). Обычно это оксид алюминия, активированные угли, графитированные сажи, силикагели, молекулярные сита (цеолиты), пористые полимерные сорбенты типа сетчатых сополимеров стирола и дивинилбензола и т. п. В газожидкостном варианте (ГЖХ) в качестве сорбента используют сложную композицию — твердый инертный носитель, покрытый пленкой устойчивой, нелетучей и неподвижной в условиях эксперимента жидкости. Масса ее составляет 5—25 % от массы носителя. Она играет роль неподвижной жидкой фазы. Носителями могут быть специально подготовленные природные диатомитовые земли (кизельгур). При выборе неподвижной жидкой фазы часто руководствуются эмпирическим правилом: «подобное растворяется в подобном». Анализируемые компоненты, близкие к неподвижным жидким фазам по структуре и полярности, лучше сорбируются, удерживаются и выходят позже, чем те, которые от нее отличаются. Это означает, что полярные вещества сорбируются на полярных сорбентах, и наоборот. Существующие сорбенты позволяют проводить с высокой селективностью газохроматографический анализ в интервале температур, соответствующих жидкому азоту (температура кипения -195,8 °С) и 500 °С.

Хроматограф, его устройство и действие. Газохроматографический процесс осуществляют в специальных приборах, называемых *газовыми хроматографами*. Каждый из них имеет систему подачи потока газа-носителя, систему подготовки и ввода исследуемой смеси, хроматографическую колонку с системой регулирования температуры, анализирующую систему (детектор) и систему обработки и регистрации результатов разделения и анализа. Практически во всех хроматографах реализуется проявительный

вариант хроматографии. Общая схема хроматографа представлена на рис. 9.5.

Принцип его работы заключается в следующем. Поток газа-носителя из баллона 1 через регуляторы расхода и давления 2 непрерывно и в регулируемом количестве подается через испаритель 3 в хроматографическую колонку 4 и затем — в детектор 7. С помощью специальных устройств: шприц-дозаторов 5, пробоотборного крана подают анализируемую пробу в систему ввода 6, откуда она в соответствующем виде переносится потоком газа-носителя непосредственно в колонку. При прохождении полученной газовой смеси вдоль сорбента происходит разделение. Из колонки газовый поток, несущий в определенной последовательности разделенные компоненты, поступает в детектор 7. Электрический сигнал от детектора регистрируется РЗУ 8 в виде хроматограммы.

Таким образом, основными системами любого газового хроматографа являются колонка и детектор. *Хроматографическая колонка разделяет, а детектор количественно определяет компоненты проходящей через нее газовой смеси.*

Детекторы подразделяются на *дифференциальные* и *интегральные*. Дифференциальные детекторы отмечают практически мгновенное изменение какой-либо характеристики, интегральные — суммируют изменение ее за определенное время. Дифференциальные детекторы могут показывать как изменение концентрации на выходе (*концентрационные*), так и произведение концентрации на скорость (*поточные*). Принципы, положенные в основу дей-

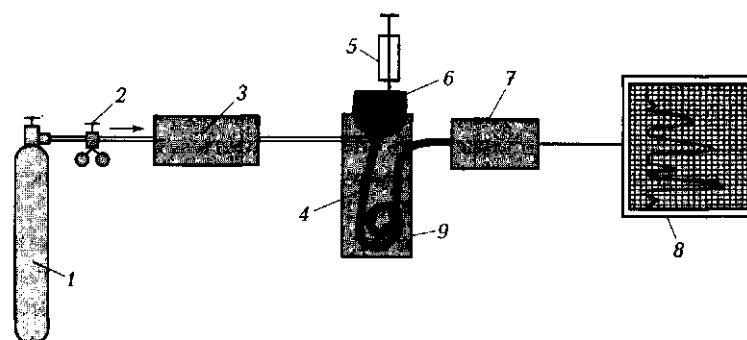


Рис. 9.5. Общая схема газового хроматографа:

1 — баллон; 2 — регуляторы расхода и давления; 3 — испаритель; 4 — хроматографическая колонка; 5 — шприц-дозатор; 6 — система ввода; 7 — детектор; 8 — регистрирующее записывающее устройство (РЗУ); 9 — термостат

ствия детектора, могут быть самыми разнообразными. Наибольшее применение находят дифференциальные *детекторы, регистрирующие изменение теплопроводности газа (катарометры) или измеряющие ток, проходящий через ионизированный газ— пламенно-ионизационный (ПИД), электронно-захватный (ЭЗД), аргонный*. В катарометре чувствительным элементом является вольфрамовая нить, нагреваемая постоянным током. Газ-носитель, непрерывно протекая над ней, отводит тепло с постоянной скоростью. Если в газовой смеси над нагретой нитью появляются молекулы анализируемого вещества, то скорость отвода тепла и, как следствие, температура и электросопротивление нити изменяются. Изменение электросопротивления нити пропорционально концентрации компонента в газовой смеси. Разница в показаниях до и после прохождения какого-либо компонента регистрируется электрической схемой. Этот детектор практически универсален. Он позволяет определять концентрации вещества в пределах 0,1—0,01 %.

Главной частью ионизационных детекторов является ионизационная камера, в которой под действием электрического разряда или радиоактивного излучения в вакууме происходит ионизация анализируемых молекул, попадающих в нее с потоком газаносителя. Образовавшиеся заряженные частицы под воздействием приложенного напряжения перемещаются, возникает ионный ток, который усиливается и регистрируется. Наиболее распространен ПИД. Работа его основана на том, что пламя чистого водорода почти не содержит ионов и поэтому ему соответствует очень малый ионный ток (фоновый ток ~ 10 пА). В присутствии органических компонентов происходит ионизация пламени и возрастание ионного тока (до $\sim 0,1$ мкА). Детектор этого типа универсален, он позволяет определять концентрации веществ в пределах 10^{-3} — 10^{-5} %.

Детекторы электронного захвата представляют ионизационные камеры, в которых при облучении потоком β -излучения получают метастабильные атомы, взаимодействующие с компонентами газовой смеси с образованием ионного тока. Такой детектор обладает специфической чувствительностью к отдельным типам соединений, например, галогенсодержащим. Он позволяет определять их содержания на уровне 10^{-6} — 10^{-10} %. Использование селективных детекторов целесообразно, когда необходимо получить информацию не обо всех присутствующих в смеси соединениях, а только об отдельных, например пестицидах, на фоне множества других.

Основные параметры движения вещества при хроматографировании. Обычно дифференциальная хроматограмма представляет кривую с рядом пиков (рис. 9.6). В идеальном случае число пиков на ней совпадает с числом разделяемых компонентов смеси.

Основным параметром, характеризующим каждый пик и, соответственно, определяемый компонент, является *время удерживания* τ_R — от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума пика, складывающееся из времени нахождения молекул вещества в свободном объеме колонки τ_0 (мертвое время) и времени их нахождения в сорбированном состоянии τ'_R , называемым *исправленным* (приведенным, истинным). Оно равно

$$\tau'_R = \tau_R - \tau_0. \quad (9.1)$$

Поскольку время удерживания зависит от скорости потока газа-носителя, то на практике чаще используют величину *удерживаемого объема* V_R . Его значение равно произведению времени удерживания и объемной скорости потока u :

$$V_R = \tau_R u. \quad (9.2)$$

Исправленный объем удерживания соответственно равен:

$$V'_R = (\tau_R - \tau_0)u = \tau_R u - \tau_0 u = V_R - V_0, \quad (9.3)$$

где V_0 — свободный («мертвый») объем колонки, равный сумме всех пустот системы.

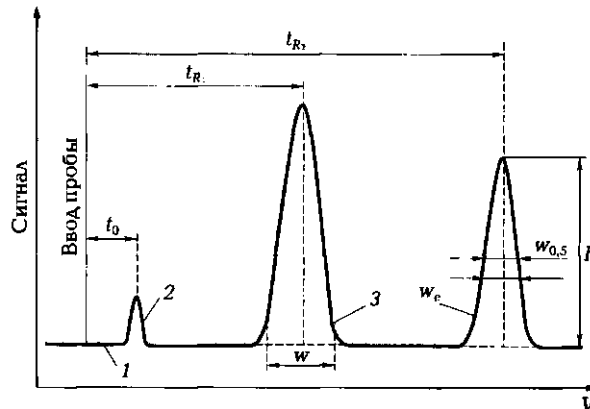


Рис. 9.6. Дифференциальная хроматограмма:

1 — нулевая линия; 2 — пик несорбирующегося вещества; 3 — пик определяемого вещества

Отношение исправленных времен (объемов) удерживания определяемого компонента и принимаемого за стандарт называют *относительным удерживанием*:

$$\tau_{\text{отн}} = \tau'_R / \tau'_{\text{ст}} = V'_R / V'_{\text{ст}}. \quad (9.4)$$

Его величина зависит только от природы хроматографических фаз, температуры и не зависит от условий эксперимента — скорости газа-носителя, количества сорбента, длины колонки. Вследствие этого значения $\tau_{\text{отн}}$, как τ'_R и V'_R , строго воспроизводимы и позволяют идентифицировать вещества.

Отношение скорости движения сорбируемого вещества к скорости движения подвижной фазы называют *коэффициентом удерживания* R . Его величина показывает долю времени, в течение которого вещество находится в подвижной фазе:

$$R = \frac{V_{\text{вещ}}}{V_{\text{подв.ф.}}} = \frac{L/\tau_R}{L/\tau_0} = \frac{\tau_0}{\tau_R}, \quad (9.5)$$

где L — длина колонки.

Поскольку время удерживания представляет сумму пребывания вещества в подвижной τ_0 и неподвижной τ_s фазах, то после подстановки его значения в приведенное выше выражение получают:

$$R = \frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau_s} = \frac{1}{1 + \tau_s/\tau_0}. \quad (9.6)$$

Значение R выражают также через V_R :

$$R = V_0/V_R. \quad (9.7)$$

В хроматографии распределение вещества между фазами характеризуют *коэффициентом распределения*:

$$D = C_s/C_{\text{подв}}, \quad (9.8)$$

где C_s и $C_{\text{подв}}$ — концентрации вещества в равновесных неподвижных (сорбенте) и подвижных фазах соответственно.

В некоторых видах хроматографии коэффициент D известен под другим названием, например, в адсорбционной — как *коэффициент адсорбции*, в гель-фильтрационной — как *коэффициент проницаемости*.

Коэффициент распределения связан с хроматографическими параметрами.

Время пребывания вещества в каждой хроматографической фазе определяется его количеством, равным CV . Поэтому

$$\tau_s/\tau_0 = C_s V_s / (C_0 V_0) = DV_s / V_0; \quad (9.9)$$

$$R = \frac{1}{1 + DV_s/V_0} = \frac{V_0}{V_0 + DV_s}. \quad (9.10)$$

Принимая во внимание равенство:

$$\frac{V_0}{V_R} = \frac{V_0}{V_0 + DV_s}, \quad (9.11)$$

получают основные уравнения хроматографии:

$$V_R = V_0 + DV_s; \quad (9.12)$$

$$V'_R = V_R - V_0 = DV_s. \quad (9.13)$$

Уравнения (9.12) и (9.13) показывают, что удерживаемый объем пропорционален величине коэффициента распределения вещества D и объему неподвижной фазы колонки. Большие различия в значениях V_R свидетельствуют о полном разделении веществ.

Величину DV_0/V_R называют коэффициентом емкости k' . Эта характеристика показывает, насколько сильно вещество удерживается сорбентом и дольше находится в нем, чем в подвижной фазе. Из экспериментальных данных его вычисляют по формуле:

$$k' = \frac{V_R - V_0}{V_0} = \frac{V'_R}{V_0} \quad (9.14)$$

или

$$k' = \frac{\tau'_R}{\tau_0}. \quad (9.15)$$

Оптимально $k' = 1,5 - 4,0$.

При хроматографировании зоны разделяемых веществ часто размываются (уширяются), иногда происходит даже их перекрытие. Допустимо перекрытие пиков до определенного предела, в противном случае провести точное определение их параметров затруднительно.

Для характеристики разделения пиков используют параметр, называемый разрешением. Его рассчитывают по уравнению:

$$R_s = \frac{\tau_{R_2} - \tau_{R_1}}{(w_2 + w_1)/2} = 2 \frac{\tau_{R_2} - \tau_{R_1}}{w_2 + w_1}, \quad (9.16)$$

где w_2 и w_1 — ширина пиков у их оснований.

При $w_2 = w_1 = w$ уравнение (9.16) упрощается:

$$R_s = \Delta\tau_R/w. \quad (9.17)$$

На рис. 9.7 приведены пики двух веществ при разном разрешении. При $R_s = 0,75$ разделения практически не наблюдается; при $R_s = 1,0$ разделение неполное; при $R_s = 1,5$ пики разделены до нулевой линии. Для количественного разделения компонентов смеси вполне достаточно $R_s = 1,5$.

Теория хроматографии. Для описания хроматографических процессов применяют несколько теорий. Обычно используют *теорию тарелок* и молекулярно-кинетическую теорию.

В основе теории тарелок лежит предположение, что хроматографируемое вещество проходит слой сорбента порциями и при этом равномерно распределяется на отдельных его элементарных участках — «тарелках». Каждая новая порция подвижной фазы, поступающая на первую тарелку, приводит к новому распределению вещества между фазами и переносу части его на вторую тарелку. На этой тарелке также устанавливается равновесие и происходит перенос вещества на третью тарелку. В результате такого

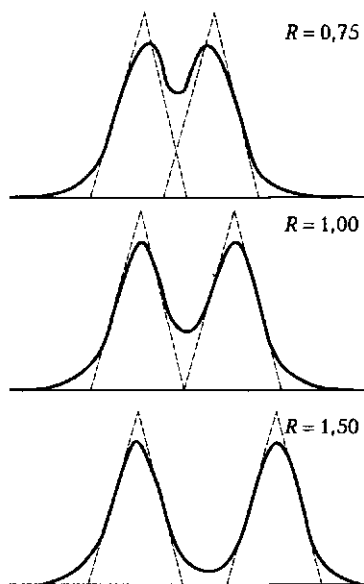


Рис. 9.7. Разрешение пиков

перемещения и перераспределения хроматографируемое вещество оказывается на нескольких тарелках, причем чем дальше это происходит, тем большее число тарелок займет вещество; время удерживания пропорционально числу теоретических тарелок N (по существу, числу актов сорбции-десорбции):

$$\tau'_R = kN, \quad (9.18)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Ширина основания хроматографического пика w связана с числом теоретических тарелок соотношением:

$$w = 4k\sqrt{N}. \quad (9.19)$$

Объединяя (9.18) и (9.19), получаем связь числа теоретических тарелок N с хроматографическими параметрами:

$$N = 16 \left(\frac{\tau'_R}{w} \right)^2. \quad (9.20)$$

Следовательно, число теоретических тарелок N может служить мерой *эффективности колонки* — степени размывания вещества по слою сорбента. Чем она меньше, тем эффективнее колонка.

Величина H , называемая высотой, эквивалентна одной теоретической тарелке (ВЭТТ) и представляет длину слоя сорбента, необходимую для однократного равновесного распределения вещества между фазами. Ее рассчитывают по формуле

$$H = L/N, \quad (9.21)$$

где L — длина слоя сорбента (колонки).

Принимая во внимание значение N , определяемое уравнением (9.20), получим:

$$H = (L/16)(w/\tau'_R). \quad (9.22)$$

В соответствии с *кинетической теорией* хроматографируемое вещество движется неравномерно. Характер движения определяется структурой неподвижной фазы (размером гранул, их однородностью, плотностью и равномерностью заполнения), скоростью установления равновесия сорбция-десорбция (массообмен), а также скоростью диффузии. Влияние этих факторов передается соотношением, известным как *уравнение Ван Деемтера*:

$$H = A + \frac{B}{U} + CU, \quad (9.23)$$

где U — линейная скорость движения потока, см/с; A — константа, связанная со структурой неподвижной фазы; B — константа, связанная с коэффициентом диффузии вещества в подвижной фазе; C — коэффициент, учитывающий сопротивление массопередачи в неподвижной фазе.

На рис. 9.8 показана качественная зависимость между эффективностью колонки и всеми членами уравнения (9.23), изображаемая гиперболой, минимум которой соответствует минимальному значению H .

Хроматографирование проводят при скоростях, превышающих оптимальные, даже если разрешение при этом несколько ухудшается. В этом случае существенно сокращается длительность анализа.

Кинетическая теория объясняет форму хроматографического пика. Она связывает ее с характером изотерм сорбции — зависимостью концентрации вещества в подвижной фазе от концентрации в неподвижной фазе при равновесии (рис. 9.9). Пик получается симметричным, если эта изотерма линейна, с размытым фронтом, если она выпукла и с размытым окончанием, если изотерма сорбции вогнута.

Качественный и количественный анализ. Газовая хроматография позволяет провести индивидуальную и групповую идентификацию веществ. При индивидуальной идентификации выделяют из колонки вещества и независимыми методами определяют их:

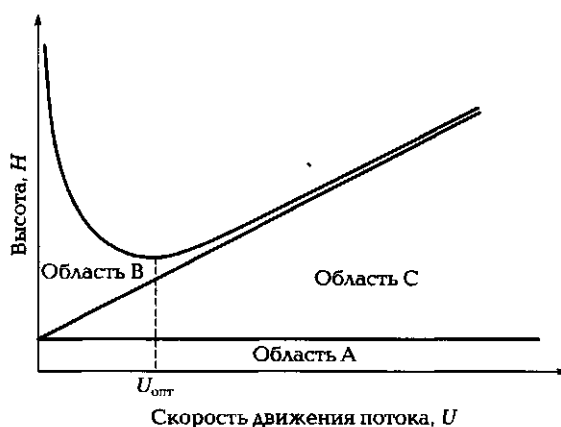


Рис. 9.8. Графическое изображение уравнения Ван Деемтера — зависимость высоты эквивалентной теоретической тарелки от скорости газаносителя

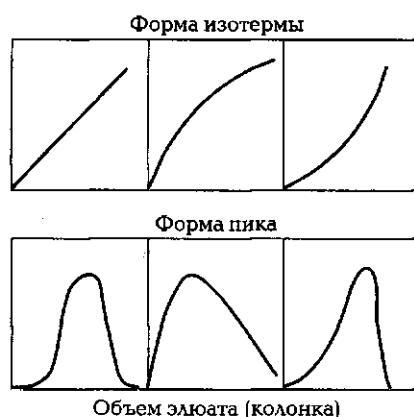


Рис. 9.9. Связь характера изотермы сорбции и формы пика

- сравнивают параметры удерживания компонентов анализируемой смеси с соответствующими параметрами компонентов эталонных смесей или соответствующими величинами, приведенными в справочниках. Используют известные аналитические или графические зависимости между параметрами удерживания и составом или свойствами веществ. Например, можно использовать зависимость между логарифмом значения исправленного времени (объема) удерживания и числом атомов углерода в соединениях, принадлежащих одному гомологическому ряду;
- получают производные выходящих продуктов. Определяют некоторые физико-химические свойства, например, температуру плавления или кипения и сравнивают их со справочными данными;
- применяют нехроматографические методы идентификации. Выходящие фракции анализируют химическими, физико-химическими или физическими методами на присутствие того или иного компонента. Обычно используют цветные химические реакции, ИК-, ЯМР- или масс-спектрометрию.

Для количественного определения веществ смеси используют высоту хроматографического пика H , его площадь S , а также произведение удерживаемого объема на высоту пика, $V_R H$. Поскольку площадь пика в меньшей степени зависит от условий эксперимента, то обычно используют именно ее. Измерение площади по сравнению с другими указанными параметрами обеспечивает большую точность.

Независимо от того, какой хроматографический параметр используется, существуют три общих метода обработки результатов анализа: *нормировки, внешнего и внутреннего стандартов.*

Метод нормировки. Нормировка — расчет массовой доли каждого компонента смеси путем деления площади соответствующего пика на сумму площадей всех пиков. При этом считают, что обязательно выходят из хроматографа все компоненты смеси и чувствительность детектора к каждому из них одинакова:

$$w_{i\%} = \frac{\text{Площадь соответствующего пика}}{\text{Общая площадь пиков}} 100\% = \frac{S_i}{S_{\text{общ}}} 100\%. \quad (9.24)$$

Часто чувствительность детектора к разным соединениям неодинакова. Эту особенность учитывают введением поправочных коэффициентов k_i . Для многих веществ и детекторов они найдены (табл. 9.2) и приведены в справочниках. В этом случае массовую долю рассчитывают по формуле

$$w_{i\%} = \frac{\text{Площадь пика} \cdot k_i}{\text{Сумма произведений «площадей пиков} \cdot k_i\text{»}} 100\% = \frac{S_i k_i}{\sum_{i=1}^n S_i k_i} 100\%. \quad (9.25)$$

Пример. Проанализирована смесь этилового спирта, гептана, бензола и этилацетата с использованием катарометра. Определить массовую долю каждого компонента, если площади пиков 5,0; 9,0; 4,0 и 7,0 см² соответственно.

Таблица 9.2. Поправочные коэффициенты детекторов

Соединение	Величина k_i для		Соединение	Величина k_i для	
	катарометра	ПИД		катарометра	ПИД
Метан	0,45	1,23	Ксилол	0,812	1,02
Гептан	0,70	1,10	Этиловый спирт	0,64	1,77
Этилен	0,585	1,08	Этилацетат	0,79	1,42
Бутадиен	0,674	1,04	Диметилвый эфир	0,65	1,77
Бензол	0,78	1,00			

Таблица 9.3

Вещество	$S_i, \text{см}^2$	$w_i = S_i / \sum S_i$	k_i	$S_i k_i$	$w'_i = S_i k_i / \sum S_i k_i$	$(w_i - w'_i) / w'_i \cdot 100 \%$
Этанол	5,0	0,20	0,64	0,320	0,176	8,0
Гептан	9,0	0,36	0,70	0,630	0,347	6,4
Бензол	4,0	0,16	0,78	0,312	0,172	7,0
Этилацетат	7,0	0,28	0,79	0,553	0,305	8,2
Σ	25,0	1,00		1,815	1,00	

Решение. Последовательно находим сумму площадей и произведений площади с поправочным коэффициентом. Затем проводим нормировку, в результате получаем значения массовых долей. Рассчитываем погрешность, допускаемую при неучете поправочных коэффициентов. Полученные данные приведены в табл. 9.3.

Метод внешнего стандарта (абсолютной калибровки) наиболее точен, надежен при анализе малых концентраций. По хроматограммам растворов стандартного вещества, взятого в разных, но точно измеренных количествах, строят график зависимости площади (высоты или других параметров) пиков от количества нанесенного на адсорбент вещества (рис. 9.10). По хроматограмме анализируемой смеси находят площадь пика интересующего соединения. Используя полученное ее значение, по графику построенной зависимости определяют соответствующее ей значение массы или массовой доли. Анализ смеси, состоящей из n компонентов, требует построения n графиков.

Метод внутреннего стандарта (относительной или косвенной калибровки). По хроматограммам специально приготовленных

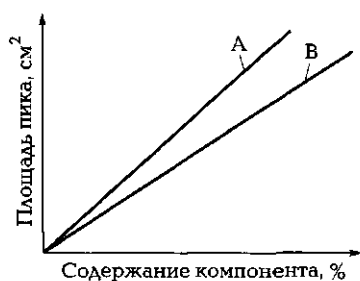


Рис. 9.10. Количественный анализ методом внешнего стандарта: градуировочный график

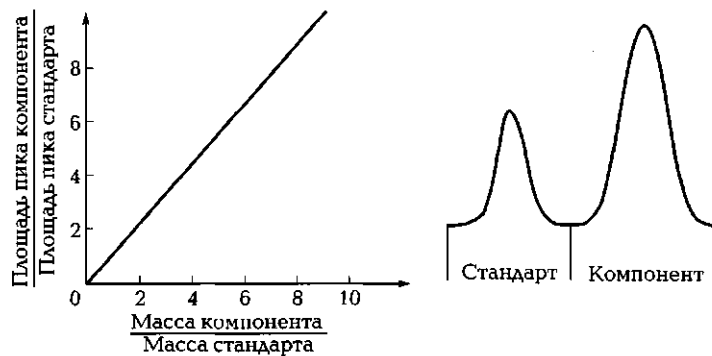


Рис. 9.11. Количественный анализ методом внутреннего стандарта

смесей с известным соотношением анализируемого и стандартного веществ находят площади пиков и рассчитывают их отношение. Строят график зависимости этого отношения от величины массового соотношения компонента и стандартного вещества в смеси (рис. 9.11). При анализе смеси неизвестного состава к ней добавляют точное количество стандартного вещества и хроматографируют. Находят отношение площадей пиков, по построенной зависимости определяют массовое соотношение и рассчитывают массу определяемого вещества. Этот метод позволяет получить наиболее правильные и воспроизводимые результаты, если пик стандартного вещества отстоит недалеко от пика определяемого вещества, а также хорошо отделен от него и пиков других веществ.

Пример. К анализируемой смеси добавлено 3 мл раствора, содержащего 50 мкг/мл стандартного вещества, и проведено хроматографирование. Определить массу вещества в смеси.

После обработки полученной хроматограммы было установлено, что отношение площадей пиков равно 4,3. Из приведенного на рис. 9.11 графика видно, что ему соответствует массовое соотношение определяемого и стандартного веществ, равное 4. Зная, что концентрация последнего составляет 50 мкг/мл, получим концентрацию определяемого компонента: $4 \cdot 50 = 200$ мкг/мл. Поскольку было добавлено 3 мл раствора стандартного вещества, то масса определяемого вещества $3 \cdot 200 = 600$ мкг или 0,6 мг.

Области применения. Газовая хроматография (ГХ) исключительно широко применяется в аналитической практике, позволяет получить информацию о составе самых разных по природе проб и материалов.

Этот метод успешно используют для определения содержания полициклических ароматических соединений, опасных для здоровья человека в объектах окружающей среды, включая воздух и воду; уровня бензина в воздухе помещений АЗС и ингаляционных анестетиков в операционных больниц; состав выхлопных газов автомобилей и т. д.

С ее помощью устанавливают, какие вещества определяют вкусовые качества и запах многих пищевых продуктов, например, сыра, кофе, коньяка, вина, мяса, рыбы и т. д., выявляют наличие в пищевых продуктах пестицидов, а во фруктовых соках — крайне вредных хлорорганических растворителей, которые, вопреки запретам, использовали для повышения степени извлечения из фруктов некоторых составляющих.

Газовая хроматография позволила установить, что дым сигарет и папирос содержит до 250 углеводородов, из которых около 50 являются канцерогенными веществами. Достаточно сказать, что газохроматографическое «обоняние» по некоторым веществам не уступает обонянию самых чувствительных животных. Несколько капель крови из пальца уже достаточно, чтобы газовый хроматограф показал: сколько, когда и какой спиртной напиток или наркотик употребляли.

В медицине ГХ применяют для определения многих лекарственных препаратов, их метаболизма, многих продуктов жизнедеятельности живых существ, включая человека. Такие анализы позволяют следить за состоянием больного, ходом течения его болезни, эффективности использования лекарств и т. д. Этот метод является основным при контроле окружающей среды.

9.4.2. Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография представляет группу вариантов хроматографии, в которых подвижной фазой является жидкость.

По сравнению с газовой хроматографией она позволяет:

- разделять, анализировать и исследовать химические вещества с большой молярной массой (от нескольких сотен до нескольких миллионов), в том числе весьма сложные и термически неустойчивые соединения, например, полимеры, белки, нуклеиновые кислоты, лекарственные препараты, вирусы;
- выполнять хроматографирование при более низких температурах. Температурный интервал ее применения лежит между точками замерзания и кипения растворителя;

- проводить более эффективное разделение при сопоставимых или даже меньших скоростях хроматографирования;
- разделять, анализировать и исследовать значительно большее число веществ и объектов. Около 95% всех химических соединений составляют сферу приложения жидкостной хроматографии.

Общая схема жидкостного хроматографа приведена на рис. 9.12.

Подвижная фаза специальной безимпульсной насосной системой подается в термостат и затем в предколонку с такой же насадкой, как и в основной хроматографической колонке. Предколонка обеспечивает достижение равновесия между потоком и насадкой, а также отделение ряда загрязнений фильтрацией. Анализируемая проба вводится между предколонкой и основной колонкой. Подвижная фаза из колонки поступает в измерительную ячейку детектора и затем в коллектор фракций или на слив. В сравнительную ячейку детектора поступает подвижная фаза, не содержащая введённой пробы.

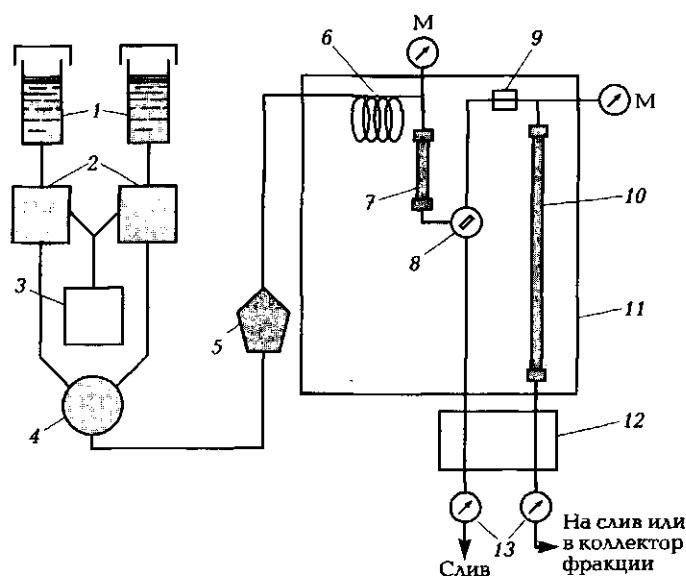


Рис. 9.12. Принципиальная схема жидкостного хроматографа:

1 — резервуары; 2 — обезгаживание (нагреванием); 3 — вакуум-насос; 4 — кран-смеситель; 5 — насос; 6 — змеевик; 7 — предколонка; 8 — делитель потока; 9 — ввод пробы; 10 — аналитическая колонка; 11 — термостатируемая камера; 12 — дифференциальный детектор; 13 — манометры

В качестве подвижной фазы широко применяют легкие углеводороды и их производные (гексан, диэтиловый эфир, метилацетат, бензол, толуол, метанол, этанол, уксусную кислоту и др.). Часто используют смешанные растворители. По эффекту их применение подобно хроматографированию в режиме программируемого изменения температуры колонки. Подвижная фаза в жидкостной хроматографии, по сравнению с ГХ, имеет существенно большую плотность и вязкость; часто способна сама сорбироваться на неподвижной фазе и вступать в той или иной степени во взаимодействие с молекулами сорбатов. Эти ее особенности являются причиной очень высокой селективности разделения отдельных близких соединений.

Детектирование в жидкостной хроматографии обычно осуществляют в проточной ячейке непрерывным контролем оптических (поглощения, флуоресценции, показателя преломления) или электрохимических (электропроводности, вольтамперометрического поведения) свойств выходящей из колонки подвижной фазы. В последнее время используют детекторы, работающие после удаления растворителя. В них детектируемую фазу направляют не в ячейку, а на движущуюся ленту или проволоку, которые переносят ее в измерительное устройство. В процессе переноса растворитель испаряется, определяемое вещество подвергается пиролизу или окислению до летучего соединения, которое детектируется одним из упоминавшихся высокочувствительных детекторов ГХ. Примером детектора этого типа является транспортный ПИД. Единого универсального детектора, как в ГХ, для жидкостной хроматографии не существует. Наиболее чувствительные детекторы позволяют обнаружить до 10 пг/мл вещества. С ее помощью удается осуществлять непрерывный анализ вытекающих из колонки потоков, обычно с чувствительностью 10^{-3} — 10^{-4} %.

В основе качественных и количественных определений, осуществляемых жидкостной хроматографией, лежат те же принципы, что и в газовой хроматографии. Качественные определения проводят по характеристикам удерживания или одним из следующих методов — химическим микроанализом по характерным окраскам продуктов их взаимодействия со специально добавленными веществами; по ультрафиолетовым (УФ), видимым, инфракрасным (ИК) или флуоресцентным спектрам; по масс- или ЯМР-спектрам. Методом ИКС можно определить до 10^{-4} , УФС — 10^{-6} , флуориметрии — 10^{-7} , масс-спектрометрии — 10^{-9} , ЯМР — 10^{-3} г. Наиболее универсален метод детектирования — ИК-спектроскопия.

В соответствии с механизмом взаимодействия между компонентами разделяемой смеси веществ и неподвижной твердой фазой (сорбентом) жидкостную хроматографию подразделяют на жидкостно-адсорбционную (ЖАХ), аффинную, ионообменную и гель-хроматографию.

Жидкостно-адсорбционная хроматография. В основе этого вида хроматографии лежит различие в адсорбируемости компонентов раствора на твердой неподвижной фазе (адсорбенте) с высокоразвитой поверхностью. С ее помощью определяют как вещества, которые обычно анализируют методом ГЖХ, так и вещества, для анализа которых этот метод не пригоден. Она позволяет провести анализ термически нестойких, летучих и очень полярных соединений.

По аппаратурному оформлению этот вид хроматографии разделяют на колоночную и тонкослойную. В зависимости от давления, при котором она проводится, выделяют два способа ее осуществления: один — при обычном давлении (классический вариант), другой — при повышенном (высокоэффективная жидкостная хроматография, ВЭЖХ). Если разделение проводят на полярном адсорбенте, то фазы называют нормальными, а если на неполярном сорбенте, то их называют обращенными. Почти 90 % всех анализов методом ВЭЖХ выполняют на обращенно-фазовых сорбентах на основе силикагеля.

Классический вариант ЖАХ осуществляют при нормальном давлении в колонках диаметром 10—12 мм, заполненных сорбентами с размером частиц 40—250 мкм. В ВЭЖХ используют давление (3,5—35,0) МПа, более короткие колонки (1—3 мм) и сорбенты с меньшим размером частиц (≤ 50 мкм). Обычно применяют сорбенты двух типов — поверхностно- и объемно-пористые. Поверхностно-пористые сорбенты не имеют глубоких пор. Их удельная поверхность, как правило, в 10—20 раз меньше, чем у соответствующих объемно-пористых сорбентов. В качестве материалов наиболее широко используемых полярных сорбентов служат силикагель, оксиды алюминия, магния, сахароза, полимеры и т. д. В целом выбор сорбентов в ЖАХ достаточно ограничен. Этот недостаток устраняют химическим модифицированием поверхности силикагеля за счет прививки к атомам кремния разных функциональных групп, например, алкильных, нитрильных, кислотных и т. д.

По способности удалять адсорбированное вещество растворители располагаются в определенном порядке, образуя так называемые элюотропные ряды. Такой ряд для полярного сорбента

(в скобках указаны значения диэлектрической постоянной) имеет следующий вид: вода (81,0) > метиловый спирт (31,2) > этиловый спирт (25,8) > *n*-пропиловый спирт (22,8) > ацетон (21,5) > дихлорэтан (10,4) > этилацетат (6,1) > этиловый эфир (4,4) > диоксан > хлороформ (5,2) > хлорид метилена > трихлорэтилен (3,4) > бензол (2,3) > толуол (2,3) > тетрахлорид углерода (2,2) > циклогексан (2,0) > петролейный эфир (1,9; фракция 35—50 °С).

Эти ряды сохраняются в своей основе при переходе от одного адсорбента к другому при сохранении их типа. Для неполярных адсорбентов (полиамиды, активированные угли, сажи, алкилированные силикагели) растворители в таком ряду располагаются в обратном порядке по сравнению с полярным адсорбентом. Элюирующая способность растворителей хорошо согласуется с их диэлектрической постоянной. Смешивая растворители с разной элюирующей способностью можно направленно регулировать ее. Например, смешивая гексан с метанолом можно получить смеси с разной элюирующей способностью и селективностью. Растворители и адсорбенты, обычно применяемые в ЖАХ, приведены в табл. 9.4.

Этот вид хроматографии применяют для разделения, главным образом, органических веществ, включая аминокислоты, пептиды и белки. ЖАХ позволяет выделять из нефти ненасыщенные углеводороды, бензол и алкилбензолы, алкилнафталины, алкилфенантроны и антрацены, фенолы и тиофены. Очень эффективна ЖАХ при определении следовых количеств лекарственных препаратов в фармакологии, природных органических веществ в матрицах биологического происхождения, органических примесей в продуктах питания и кормах, природных и сточных водах и т.д.

Аффинная (биоспецифическая) хроматография. Этот метод занимает особое место среди других хроматографических методов. В основе ее лежит уникальное свойство высокомолекулярных и ряда других биологически активных веществ «узнавать» и селективно и обратимо взаимодействовать со «своими» строго определенными веществами в любой смеси. Иногда о таком узнавании и взаимодействии говорят, что оно происходит по принципу «ключ-замок», «хозяин-гость» или строгого пространственного соответствия. Взаимодействующие вещества называют аффинными лигандами или аффиантами; именно они определяют само название хроматографического метода.

Если один из компонентов указанных пар привить к соответствующей матрице (носителю), то получится сорбент, исключительно специфично взаимодействующий с другим компонентом пары, т.е. с определенными веществами биологического происхо-

Таблица 9.4. Растворители и адсорбенты для жидкостно-адсорбционной хроматографии

Разделяемые смеси	Растворители	Адсорбенты
Углеводороды и их галогенопроизводные	Пентан, петролейный эфир, изооктан, хлороформ, тетрахлорид углерода, бензол, этиловый спирт, ацетон	Активированный оксид алюминия, силикагели разных марок
Спирты	Изопропиловый и бутиловый спирты, этиловый эфир, хлороформ, диоксан, бензол, петролейный эфир	Активированный оксид алюминия, силикагели
Фенолы, альдегиды, кетоны	Петролейный эфир, бензол, этиловый эфир, этиловый спирт	Оксиды алюминия, кальция и магния, силикагели
Карбоновые кислоты	Бензол, петролейный эфир, этиловый спирт, гептан, нитропропан, вода (для низших кислот)	Активированный уголь, оксид алюминия, силикагели
Сложные эфиры, амины и амиды	Петролейный эфир, бензол, этиловый эфир, тетрахлорид углерода, хлороформ, гексан	Активированный уголь, оксид алюминия, силикагели
Углеводы	Вода, этиловый, изопропиловый и бутиловый спирты, диоксан, бензол, петролейный эфир, хлороформ	Активированный уголь, оксид алюминия, силикагели
Аминокислоты	Вода, метиловый спирт, раствор формальдегида, этиловый эфир, раствор фенола, м-крезол, хлороформ	Активированный уголь, оксид алюминия, силикагели, диоксид титана, крахмал
Витамины	Петролейный эфир, бензол, этиловый спирт, вода, этилацетат	Оксид алюминия, гидроксид кальция, оксид магния

ждения. Если раствор, содержащий биологически активное соединение, которое следует выделить, пропустить через колонку, заполненную таким сорбентом, то все соединения, не обладающие сродством к данному аффинному лиганду, беспрепятственно пройдут, а соединения, обладающие таким сродством, останутся в ней. В качестве носителей используют гранулированные гели агарозы, полиакриламида. Аффинный лиганд прививают к матрице. Возможные сочетания функциональных групп лигандов и матриц приведены в табл. 9.5.

Для повышения доступности лиганда между ним и матрицей вводят удлинитель («спейсер»). Сорбция в аффинной хроматографии происходит в результате слабого нековалентного взаимодействия привитого лиганда со своим антиподом. При этом образуется биоспецифический комплекс. При элюировании он легко разрушается.

Наиболее широко аффинную хроматографию применяют для выделения и очистки самых разнообразных ферментов. Это дает большой экономический эффект и является основой развития инженерной энзимологии.

Гель-хроматография. Этот вариант молекулярной жидкостной хроматографии известен под многими другими названиями — *гель-проникающая* или *гель-филтрационная*, *молекулярно-ситовая*, *размер-* и *ион-исключающая* или *эксклюзионная*. В основе ее — разные способности молекул разного размера проникать в поры нейтраль-

Таблица 9.5. Возможные сочетания функциональных групп лигандов и матриц

Лиганд	Функциональные группы иммобилизованного	
	лиганда	носителя
Белки, пептиды	Амино-	Карбокси-, имидокарбонатная, эпокси-
Аминокислоты	Карбокси-	Амино-
	Меркапто-	Пропил-тио-, эпокси-
Полисахариды	Гидрокси-	Эпокси-
	Карбокси-	Амино-
Полинуклеотиды	Амино-	Имидокарбонатная, пропил-тио-
Антибиотики, стероиды	Меркапто-гидрокси-	Пропил-тио-, эпокси-

ного геля, который является неподвижной фазой. Гель пропускает лишь те молекулы, размеры которых меньше диаметра отверстий его пор. Молекулы малого размера, попадая внутрь пор, проходят больший путь и элюируются, как следствие, позже, чем более крупные молекулы, не проникающие в поры. Последние проходят между гранулами геля и первыми выходят из колонки. По существу в основе лежит принцип разделения смеси веществ по их молекулярным размерам (массам), т.е. ситовой эффект. Разделяемые вещества практически не взаимодействуют с гелем.

В качестве неподвижной фазы в гель-хроматографии используют разные гели с трехмерной сетчатой структурой. Все они имеют поры строго определенных размеров, не содержат ионогенных групп, не обладают химическим или биологическим сродством к анализируемым веществам. Одни из них имеют сродство и позволяют работать с водными растворами — гидрофильные гели, а другие с органическими растворами — органофильные (гидрофобные) гели.

Гели подразделяют на мягкие, полужесткие и жесткие. Мягкие гели обладают незначительным числом поперечных связей, легко деформируются. Их применяют, как правило, для разделения низкомолекулярных веществ и при малых скоростях потока. Хроматографию с их применением называют гель-фильтрацией. Полужесткие гели имеют достаточно высокую проницаемость и среднюю емкость, мало зависящую от размера пор, часто гидрофобны. Хроматографию с их применением называют гель-проникающей. Жесткие гели обладают постоянным фиксированным размером пор, механически прочны.

В качестве растворителей используют маловязкие вещества, способные растворять все компоненты анализируемой смеси, смачивать, но не адсорбироваться поверхностью геля, соответствовать системе детектирования. Например, иметь высокий показатель преломления в случае рефрактометрического детектора и быть прозрачными — при использовании ультрафиолетового детектора. Наиболее часто применяемые растворители — диметилформамид, хлороформ, тетрагидрид углерода, тетрагидроэтан, толуол, трихлорбензол, м-крезол, тетрагидрофуран и т.д.

Из гелей интенсивно развивают и применяют декстрановые (сефадексы) и агарозные (сефарозы). Сефадексы позволяют фракционировать разные химические вещества с молекулярными массами от 700 до 800 тыс. дальтон. Их широко применяют для выделения и очистки биополимеров — белков, пептидов, поли- и олигосахаридов, нуклеиновых кислот и даже клеток, например,

лимфоцитов, эритроцитов и т.п. На сефарозах разделяют биополимеры с молярной массой от 100 тыс. до 40 млн дальтон.

Гель-хроматография позволяет:

- определять молярные массы биополимеров, в том числе входящих в состав сложных смесей. Анализ основан на том, что в определенных пределах их значений сохраняется зависимость V_x от $\lg M$, где V_x — объем элюента, а M — молярная масса;
- определять степень полимеризации синтетических полимеров;
- фракционировать субклеточные частицы, вирусы;
- переводить вещества из одного раствора (буфера) в другой;
- проводить обессоливание растворов;
- исследовать изменения, протекающие с физиологически активными веществами в живом организме.

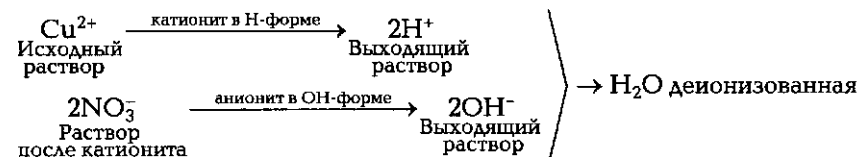
9.4.3. Ионообменная и ионная хроматография

Вид хроматографии, в основе которого лежит явление обмена ионов, содержащихся в растворе, на ионы неподвижной фазы, называют ионообменной.

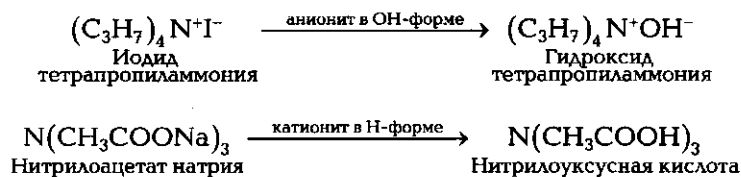
Ионообменная хроматография позволяет решать многие практически важные задачи, в том числе разделять катионы и анионы, ионные и неионные вещества, одноименно заряженные ионные вещества, но различающиеся ионным радиусом и зарядом.

При использовании ионообменной хроматографии возможно:

- определить общее и частное содержание солей в растворе. Для этого через катионит пропускают раствор соли. Выходящий раствор вместо сорбированных катионов содержит эквивалентное количество кислоты, которое оттитровывают щелочью. Можно использовать анионит, в этом случае выходящий раствор титруют кислотой;
- удалить посторонние ионы и вещества при получении чистых реактивов;
- определить уровень загрязнений окружающей среды;
- произвести деионизацию воды:



- заменить противоионы в буферных растворах;
- очистить биополимеры (отделить детергенты и амфолиты, присутствующие в растворах белковых веществ). Ионообменные смолы позволяют выделять и определять до нескольких сотен разных соединений в жидкостях организма человека. Анализ с их применением используют при реализации программ всеобщей диспансеризации населения;
- аналитическим и препаративным путем выделить многие органические высокомолекулярные вещества, имеющие заряженные группы;
- провести концентрирование веществ, включая радиоактивные изотопы;
- получить растворы веществ, в том числе с точно известной концентрацией:



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое сорбция, адсорбция, абсорбция? Дайте краткую характеристику каждому явлению.
2. Что называют сорбентом (адсорбентом, абсорбентом) и сорбатом (адсорбатом, абсорбатом)? Приведите примеры.
3. В чем заключается сущность хроматографического процесса? Укажите его характерные признаки.
4. По каким признакам можно провести классификацию известных видов хроматографии?
5. Расскажите о методах проявительной, фронтальной и вытеснительной хроматографии. Какой вид имеет хроматограмма в каждом из них? В чем заключается преимущество элюентной хроматографии перед фронтальной?
6. Что такое газовая хроматография? Какие виды газовой хроматографии вам известны?
7. Какие газы используют в качестве подвижной фазы в газовой хроматографии? Какие факторы следует учитывать при выборе газа-носителя?
8. Что используют в качестве сорбентов в газовой хроматографии? Какими свойствами должны обладать эти материалы?

9. Изобразите принципиальную схему газового хроматографа. Укажите назначение каждого его блока.
10. Какие виды детекторов применяют в газовой хроматографии? Какие принципы положены в основу наиболее часто используемых детекторов? Дайте краткую характеристику этим детекторам.
11. Почему колонки в газовых хроматографах имеют вид спирали?
12. Какие параметры используют для характеристики движения вещества при хроматографировании?
13. Что такое время и объем удерживания, относительное удерживание, коэффициент удерживания?
14. Что показывают основные уравнения хроматографии?
15. Что такое коэффициент распределения, коэффициент емкости? Как они связаны с параметрами удерживания?
16. Почему избегают вводить большое количество пробы при хроматографировании?
17. Какие величины характеризуют эффективность хроматографической колонки?
18. Как влияет скорость потока на эффективность колонки?
19. Изобразите график зависимости величины высоты эффективной теоретической тарелки от скорости потока в газовой хроматографии.
20. Что такое хроматограмма? Какие данные можно получить в результате ее обработки и анализа?
21. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации составляющих смеси?
22. Какие параметры хроматографических пиков можно использовать для количественного определения составляющих смеси?
23. В чем заключается количественное определение компонентов смеси при нормировке хроматограмм, использовании внешнего и внутреннего стандарта?
24. Почему в методе нормировки вводят поправочный коэффициент?
25. Какие задачи можно решать, используя газовую хроматографию?
26. Дайте общую характеристику метода жидкостной хроматографии. Какие ее виды вам известны? В чем заключается сущность каждого?
27. Какие преимущества имеет жидкостная хроматография по сравнению с газовой?
28. Какие растворители используют в качестве подвижной фазы в жидкостной хроматографии? Какие факторы следует учитывать при выборе подвижной фазы в ней?
29. Что такое жидкостно-адсорбционная хроматография? Для анализа каких соединений ее применяют?

30. Изобразите принципиальную схему жидкостного хроматографа. Каковы ее отличия по сравнению со схемой газового хроматографа?
31. Какого типа сорбенты используют в жидкостно-адсорбционной хроматографии? Приведите примеры.
32. Что такое нормально-фазный и обращенно-фазный вариант жидкостно-адсорбционной хроматографии? Приведите примеры.
33. Дайте краткую характеристику аффинной хроматографии. Какова роль спейсера в сорбенте?
34. Дайте краткую характеристику гель-хроматографии.
35. Для чего используют гель-хроматографию?
36. В чем заключается метод ионообменной хроматографии?
37. Что такое ионит, катионит, анионит? От чего зависят их ионообменные свойства?
38. Напишите уравнения ионообменных реакций, протекающих на катионитах и анионитах.
39. Что такое полная, динамическая и статистическая обменная емкость?
40. Что такое коэффициент избирательности (селективности)?
41. Какие задачи можно решать, используя ионообменную хроматографию?
42. Напишите ионообменные уравнения процессов, протекающих при очистке воды.

РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Рентгеновским фазовым анализом (РФА) называют метод идентификации фаз кристаллических веществ и определения доли каждой из фаз в многофазной системе с помощью дифракции рентгеновских лучей. При этом процедуру идентификации фаз называют *качественным рентгеновским фазовым анализом*, а определение количества (доли) фазы в составе образца называют *количественным рентгеновским фазовым анализом*. РФА главным образом нацелен на анализ кристаллических фаз, хотя в нем есть потенциальная возможность идентификации и определения объемных долей аморфных фаз в составе поликристаллической смеси. Эта возможность в последние годы активно реализуется в компьютерном программном обеспечении для рентгеновского фазового анализа.

Под *фазой* здесь понимается однородная часть твердотельной системы как термодинамически стабильной, так и метастабильной, отделенная от других частей (фаз) поверхностью раздела (границей), при переходе через которую или химический состав, или физико-химические свойства, или структура вещества, или все вместе изменяются скачком. В этом смысле фаза является определенной формой существования вещества.

Одно и то же вещество с одним и тем же химическим составом может существовать в виде разных фаз с отличающимися свойствами. Общеизвестными фазами такого типа являются разные агрегатные состояния одного и того же вещества, т.е. пар, жидкость и твердое тело, например, водяной пар, жидкая вода и твердая вода (лед), физические свойства которых сильно различаются. Но вещества могут существовать в разных фазах, находясь в одном агрегатном состоянии. Например, твердый TiO_2 может быть в фор-

ме рутила, анатаза и брукита, имеющих разные *кристаллические решетки* и разные физические свойства (плотность, показатель преломления света и т. д.).

Аналогично олово существует при разных температурах в виде двух разных фаз — белого и серого олова, сильно различающихся по структуре и свойствам.

Рентгеновские лучи — это электромагнитное излучение с длинами волн λ из диапазона $0,05 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 100 \text{ \AA}$. Для фазового анализа обычно используются монохроматические рентгеновские лучи с длиной волны в интервале $0,7 \text{ \AA} — 2,5 \text{ \AA}$.

Одним из важнейших свойств рентгеновских лучей является их способность проникать в конденсированные среды, взаимодействовать с электронами атомов, испытывая *дифракцию* на атомах и создавая интерференционные картины этого дифракционного излучения.

При прохождении рентгеновских лучей через вещества их интенсивность ослабляется за счет поглощения в веществе. Это ослабление определяется с помощью *коэффициента линейного поглощения* μ (см^{-1}) или с помощью связанного с ним через плотность материала *коэффициента массового поглощения* μ^* ($\text{см}^2/\text{г}$), величина которых зависит от длины волны рентгеновских лучей и атомного номера химических элементов, входящих в состав образца. Чем короче длина волны, тем для данного материала меньше коэффициент поглощения (больше проникающая способность) рентгеновских лучей.

Рентгеновские лучи невидимы для человеческого глаза, но их можно наблюдать, регистрируя чувствительными к ним детекторами или на фотопленке.

Дифракцией называется процесс огибания волной препятствия посредством формирования вторичных сферических волн в точках контакта волнового фронта с препятствием, причем вторичные волны имеют ту же длину, что и у первичной волны (принцип Гюйгенса). Если падающая волна взаимодействует сразу с несколькими или многими препятствиями, то дифракция всегда сопровождается *интерференцией* вторичных волн от разных препятствий — сложением их амплитуд с учетом разности фаз, которая зависит от разности хода от препятствия до точки наблюдения.

С амплитудой волны связана *интенсивность электромагнитного излучения*, которая пропорциональна квадрату значения амплитуды. В точках пространства, где амплитуда результирующей электромагнитной волны увеличивается, наблюдается увеличение интенсивности (яркости).

Явление дифракции свойственно всем волнам, и особенно сильно проявляется когда размер препятствия или отверстия, с которым взаимодействует волна, сравним с ее длиной. При размерах препятствия значительно меньших длины волны оно не взаимодействует с волной и дифракции не наблюдается, потому что первичный волновой фронт практически не испытывает возмущения и проходит, не замечая препятствия. Рентгеновские лучи, имея длину волны, сравнимую с размерами атомов и межатомными расстояниями, испытывают дифракцию на атомах, поэтому воспринимают кристаллы с их регулярной атомной структурой как трехмерные дифракционные решетки. *Интенсивность дифракции* рентгеновских лучей тем больше, чем больше электронов в атоме.

Рентгеновскими дифрактограммами называют рентгеновские дифракционные картины, формирующиеся при взаимодействии рентгеновских лучей с поликристаллическими материалами, состоящими из множества хаотически ориентированных мелких кристалликов.

Иногда эти дифракционные картины называют *рентгеновскими дифракционными спектрами*, потому что они в графическом изображении похожи на оптические спектры, рассматриваемые в гл. 8 данного учебника.

Дифрактограммы от поликристаллических образцов также линейчатые (дискретны) и имеют вид набора острых пиков интенсивности, разделенных участками низкой интенсивности. Но сходство это лишь визуальное.

В отличие от оптических спектров рентгеновский дифракционный спектр представляет зависимость интенсивности дифракционного излучения не от частоты излучения, а от угла рассеяния, называемого дифракционным углом. Рентгеновские дифрактограммы или дифракционные спектры зависят от атомной структуры материала, поэтому по числу, положениям и высоте дифракционных пиков уникальны для каждой фазы и служат для распознавания материалов подобно отпечаткам пальцев в дактилоскопии.

Существующая закономерная связь геометрии наблюдаемых рентгеновских дифракционных спектров (число, интенсивность, ширина и угловые положения пиков) с геометрией кристаллической решетки и *кристаллической структурой* (типом и расположением атомов в элементарной ячейке) научно подтверждает обоснованность использования дифракции рентгеновских лучей в качестве средства рентгеновского фазового анализа.

10.1. МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ СПЕКТРОВ

Возникновение пиков интенсивности в рентгеновском дифракционном спектре кристаллического материала можно объяснить условием наблюдения *максимума интерференции* дифракционного излучения, которое схематически изображено на рис. 10.1.

Кристаллическая решетка каждой фазы описывается свойственными ей параметрами *элементарной ячейки* (минимального параллелепипеда из объема кристаллической среды, который полностью характеризует атомное строение кристалла) с определенным набором кристаллографических плоскостей. Каждая из плоскостей этого набора маркируется *кристаллографическими индексами* (hkl), где h , k , l являются целыми числами, определяющими координаты ориентации плоскости в единицах длин ребер элементарной ячейки. Так как кристалл состоит из множества примыкающих друг к другу одинаковых элементарных ячеек, как стена из одинаковых кирпичей, а в каждой ячейке имеется такая же пло-

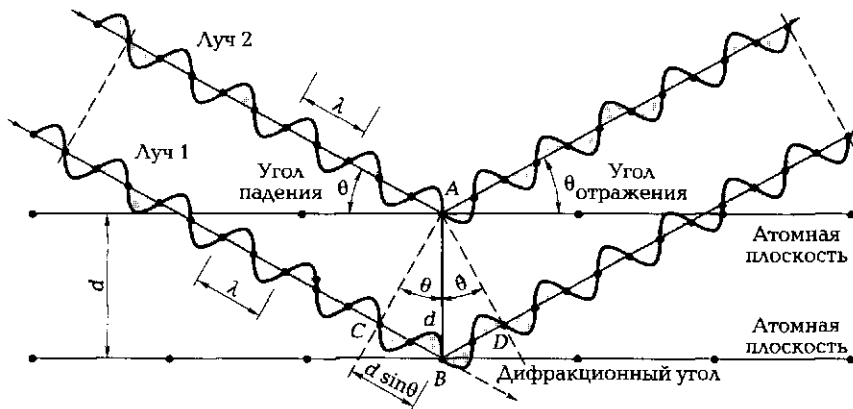


Рис. 10.1. К выводу формулы Вульфа—Брэгга для отражения плоской монохроматической рентгеновской волны от стопки параллельных атомных плоскостей. Показан ход двух направляющих лучей этой волны при выполнении условия совпадения фаз в месте наблюдения максимума интерференции рассеянных лучей. Разность пути лучей от точки отражения до точки наблюдения равна CB . Точками на атомных плоскостях изображены рассеивающие атомы

скость, то направление с индексами hkl указывает ориентацию целой стопки из множества одинаковых параллельных плоскостей, разделенных межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Если на эту стопку направить пучок параллельных монохроматических рентгеновских лучей (т.е. плоскую электромагнитную волну), см. рис. 10.1, то эти лучи, проникая сквозь условные кристаллографические плоскости, будут испытывать дифракцию на электронах атомов, расположенных в этих плоскостях и рассеиваться кристаллом. Дифракционные волны можно наблюдать в виде *интерференционных пиков* (дифракционных максимумов), регистрируя рассеянные рентгеновские лучи в пространстве вокруг точки входа пучка лучей в кристалл.

Направление наблюдения рассеянного излучения в рентгеновской дифрактометрии принято определять *дифракционным углом* 2θ , отсчитываемым от направления первичного пучка рентгеновских лучей. Для параллельного пучка монохроматических рентгеновских лучей, упруго (т.е. без изменения длины волны λ) рассеивающихся от кристаллографических плоскостей с индексами (hkl) , *дифракционные максимумы* могут наблюдаться только под углами θ_{hkl} к этой плоскости, при которых волны, отраженные от соседних плоскостей приходят в точку наблюдения с одинаковыми фазами. Это условие определяется уравнением Вульфа — Брэгга:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}. \quad (10.1)$$

Условие (10.1) впервые было выведено английским физиком У.Л.Брэггом и русским кристаллографом Г.В.Вульфом в 1913 г. Здесь d_{hkl} — межплоскостное расстояние в системе плоскостей (hkl) , целое число $n = 1, 2, \dots$ — порядок дифракционного максимума от данной системы плоскостей, обозначающий число полных длин волн, укладываемых на разности пути лучей, дифрагированных от соседних плоскостей. Наблюдаемый на диаграмме зависимости интенсивности рассеянного излучения от дифракционного угла при выполнении условий (10.1) резкий всплеск обычно называют *брэгговским пиком* или *брэгговским отражением*.

В дифракционных измерениях для фазового анализа обычно используют образцы мелкого порошка кристаллического материала с размером зерен 10^{-3} – 10^{-2} мм, каждая частица которого представляет собой один-два монокристалла, и все частицы образца хаотически ориентированы в пространстве. Даже при объеме 1 мм^3 подобный образец содержит миллионы кристаллитов. При облучении такого образца пучком параллельных лучей в нем всегда найдется некоторое число идентичных кристаллитов, у которых

кристаллографическая плоскость (hkl) окажется ориентированной под брэгговским углом θ_{hkl} к направлению падающего пучка и будет удовлетворять условию (10.1) наблюдения дифракционного максимума, т.е. брэгговского пика. Данное рассуждение справедливо для любых плоскостей (hkl) исследуемой кристаллической фазы. Поэтому возникнут брэгговские отражения от всех возможных в нем кристаллографических плоскостей сразу при соответствующих углах $2\theta_{hkl}$ относительно направления первичного пучка, которые и образуют рентгеновский дифракционный спектр образца.

10.2. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА ДЛЯ РФА

Современные измерения для РФА обычно проводятся с помощью автоматических (управляемых компьютерами) рентгеновских дифрактометров со счетчиками фотонов, которые регистрируют интенсивность рентгеновских лучей (число фотонов за определенный промежуток времени) рассеянных образцов. Эти измерения обычно делаются с определенным шагом в заданном интервале дифракционных углов 2θ , и результаты записываются в компьютер в виде набора интенсивностей I_i , измеренных на шагах i , и соответствующих значений $2\theta_i$.

Рентгеновский дифрактометр состоит из источника излучения (рентгеновской трубки) с источником питания; рентгеновской оптической системы, обеспечивающей отбор из спектра источника рентгеновских лучей с нужной длиной волны и коллимирование их пучка; держателя образца; детектора рентгеновских лучей с системой прецизионного измерения углов (рентгеновского гониометра). Дифрактометры для РФА часто называют *порошковыми рентгеновскими дифрактометрами*, потому что анализируемые с их помощью образцы обычно бывают в форме мелкокристаллических порошков.

Порошковые дифрактометры главным образом подразделяются по рентгенооптической схеме на две категории: 1) дифрактометры с параллельным пучком рентгеновских лучей; 2) дифрактометры с фокусирующими геометриями. Наиболее распространены дифрактометры с фокусировкой, в которых используется плоский образец, а геометрия хода рентгеновских лучей устроена так, что дифрагированное в образце излучение собирается в точку или узкую линию на приемном окне детектора. Такие схемы позволяют существенно (в десятки раз) повысить яркость интерференций

по сравнению с дифрактометрами на параллельном пучке и тем самым увеличить чувствительность и скорость измерений.

Лабораторный рентгеновский дифрактометр для РФА это довольно громоздкий прибор, занимающий не менее 1 м² в специально оборудованном помещении и работающий при высоком электрическом напряжении (несколько десятков тысяч вольт). Однако в последние годы развитие техники позволило создать малогабаритные, но настоящие рентгеновские дифрактометры для полного цикла фазового анализа, которые можно установить на обычном письменном столе и довольно легко переносить с места на место. Такие настольные автоматические дифрактометры уже выпускаются и продаются несколькими известными в мире фирмами-производителями рентгеновского оборудования (например, *Bruker* и *Rigaku*).

10.3. ОБРАЗЦЫ ДЛЯ РФА

В принципе, рентгеновским фазовым анализом можно исследовать любые поликристаллические материалы, в том числе, например, компактные геологические образцы без какой-либо специальной подготовки. Правда, при таком подходе не стоит надеяться на высокую точность количественного анализа, и даже на гарантированно полную идентификацию всех фаз при качественном РФА. Для получения максимальной точности количественного анализа и высокой надежности идентификации фазового состава необходимо проводить РФА на специально подготовленном измельченном в порошок образце.

Хороший образец для фазового анализа должен состоять из частиц или кристаллических зерен мельче 20 мкм с размером монокристаллических доменов больше 0,1 мкм (1 000 Å), причем частицы должны быть распределены в образце без преимущественной ориентировки кристаллографических плоскостей и не иметь внутренних деформаций.

Один из самых неприятных эффектов, который можно ожидать от неправильного приготовления образца, это *микрпоглощение* (большой контраст поглощения между фазами), которое приводит к недооценке содержания компонента с высоким коэффициентом поглощения. Этот эффект обычно пытаются снизить путем измельчения частиц порошка в образце до критического размера, когда поглощение частицами с высоким коэффициентом поглощения оказывается равным поглощению в частицах других фаз.

Упаковка анализируемого образца зависит от модели дифрактометра, на котором проводятся измерения. В дифрактометрах с фокусирующей геометрией обычно порошок анализируемого вещества наносят тонким ровным слоем на специальный плоский держатель. При измерениях на дифрактометрах с параллельным пучком порошки чаще всего упаковывают в тонкостенный капилляр диаметром несколько десятых миллиметра, изготовленный из плавленого стекла или кварца. В обоих случаях важно избегать возникновения преимущественной ориентации частиц.

10.4. ДИФРАКЦИОННЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РФА

Из рентгеновской дифрактограммы кристаллического порошка извлекаются три основных типа данных:

- угловые положения дифракционных линий, которые зависят от геометрии элементарной ячейки;
- интенсивности дифракционных линий, которые главным образом зависят от кристаллической структуры, расположения и ориентации частиц, а также от содержания анализируемой фазы в образце;
- форма дифракционных линий, которая зависит от инструментального уширения, размера частиц в образце и от их деформации.

В рентгеновском фазовом анализе основной информацией являются данные о положении и интенсивности дифракционных линий, т. е. наборы пар значений I_{hkl} — d_{hkl} .

10.5. ПРИНЦИПЫ РФА МАТЕРИАЛОВ

Основой для фазового анализа служит особенность кристаллической структуры веществ. Кристаллическая решетка каждой фазы описывается параметрами элементарной ячейки, которыми являются длины ребер и углы параллелепипеда, представляющего эту ячейку. Для элементарной ячейки в зависимости от ее параметров свойствен определен набор систем кристаллографических плоскостей (граней и диагональных плоскостей), характеризующихся межплоскостными расстояниями d_{hkl} , которые посредством формулы (10.1) однозначно связаны с измеряемыми в рентгеновской дифрактометрии углами $2\theta_{hkl}$.

При рентгеновских дифракционных измерениях кристаллических порошков на дифрактограмме, которая представляет зависимость интенсивности рассеяния (дифракции) рентгеновских лучей от дифракционного угла 2θ , каждая из свойственных для данной фазы система плоскостей, характеризуемых индексами (hkl) , в соответствии со своим межплоскостным расстоянием d_{hkl} , проявляется в виде соответствующего пика интенсивности при дифракционном угле $2\theta_{hkl}$.

Вдобавок к этому атомная структура элементарной ячейки каждого вещества, характеризующаяся параметрами кристаллической структуры: набором атомов и их координатами в элементарной ячейке, тоже уникальна. Именно атомная структура элементарной ячейки определяет интенсивности I_{hkl} рентгеновских дифракционных линий от кристаллического вещества.

Таким образом, на дифрактограмме анализируемой фазы наблюдается набор брэгговских пиков, угловое положение и интенсивность которых свойственны только этой фазе, поскольку для разных кристаллических материалов, за исключением небольшого числа изоструктурных, значения d_{hkl} и атомная структура элементарной ячейки различны. Отсюда следуют два постулата, являющиеся основой количественного и качественного рентгеновского фазового анализа.

1. Рентгеновская дифрактограмма, характеризующаяся числом, положением (углами 2θ) и относительной интенсивностью I^{rel} наблюдаемых на ней дифракционных линий, является уникальной характеристикой фазы кристаллического вещества.

2. Рентгеновская дифрактограмма многофазной системы состоит из взвешенных сумм дифрактограмм отдельных фаз, образующих эту систему. Это означает, что относительные интегральные интенсивности дифракционных линий каждой фазы пропорциональны ее объемной доле.

Благодаря указанным выше постулатам, идентификация фаз (качественный РФА), входящих в состав неизвестного поликристаллического материала, сводится к технической процедуре поиска соответствия между экспериментально измеренной рентгеновской дифрактограммой материала и одной или несколькими дифрактограммами известных веществ. Также технической процедурой, в которой используются известные формулы для расчета и стандартное измерительное оборудование, является и количественный рентгеновский фазовый анализ, основанный на связи интенсивности дифракционных линий фазы с весовой долей фазы в материале.

10.6. БАЗЫ ДАННЫХ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Для качественного РФА требуется, как минимум, полный набор пар значений $I_{hkl} — 2\theta_{hkl}$ брэгговских пиков анализируемого образца, измеренных при известной длине волны рентгеновских лучей, а также аналогичные наборы для множества известных фаз. За долгие годы практического применения РФА накоплен огромный банк порошковых дифракционных данных. На сегодняшний день самый большой и наиболее полный набор порошковых дифракционных спектров для различных фаз содержится в базе данных, которая называется *порошковым дифракционным файлом* или PDF (Powder Diffraction File™). Эта база данных постоянно пополняется и распространяется по подписке Международным центром по дифракционным данным (ICDD). Самую свежую и подробную информацию об этих базах данных можно получить из Интернета по адресу <http://www.icdd.com/>.

По состоянию на 2009 г. полная база данных ICDD PDF содержала карточки с наборами дифракционных данных для более чем 660 тыс. разных материалов, а к концу 2013 г. в ней были карточки уже для более чем 779 тыс. органических и неорганических материалов, включая минералы. Каждая карточка этой базы обязательно содержит идентификационный номер, под которым она зарегистрирована в базе, название материала и его химическую формулу, дифракционные данные в виде положений и интенсивностей брэгговских пиков, кристаллографические и библиографические данные, а также сведения об условиях измерений и приготовления образца.

Для универсальности и независимости дифракционных данных от излучения, на котором проводятся измерения, положения дифракционных пиков θ_{hkl} в карточках баз данных PDF обычно указываются в значениях соответствующих межплоскостных расстояний d_{hkl} , вычисленных по формуле (10.1), а их интенсивности I_{hkl} в виде относительных интенсивностей I_{hkl}^{rel} , выраженных в процентах от интенсивности самого сильного пика на дифрактограмме материала.

Все карточки базы данных, выпускаемых ICDD, снабжены встроенными маркерами качества (надежности) набора данных, а имеющиеся в карточках комментарии и ссылки позволяют пользователю самому проверять и оценивать качество и надежность получаемой информации.

ICDD выпускает и распространяет базу данных PDF в нескольких вариантах, отличающихся объемом информации в каждой карточке и числом карточек, т.е. числом рассматриваемых материалов, а также тематикой (неорганические материалы, органические материалы, минералы).

Минимальным и самым компактным вариантом базы порошковых дифракционных данных от *ICDD* является PDF-2, которая предназначена главным образом для анализа неорганических материалов. Несмотря на краткость, карточки этой базы данных, кроме перечисленных выше обязательных данных, содержит еще литературные ссылки, информацию о методе синтеза образца, константы элементарной ячейки, данные о цвете и плотности материала образца. Для облегчения и ускорения анализа в эту базу добавлены карточки многих часто встречающихся органических материалов, которые могут попадать в исследуемые образцы в виде примесей.

Есть большое число материалов, на рентгеновских дифрактограммах которых ряд брэгговских пиков сливается в один широкий пик, глядя на который трудно сказать сколько пиков участвовало в его формировании и каковы их положения. В таком случае невозможно идентифицировать фазовый состав образца, пользуясь базой данных, в которой фазы характеризуются только интенсивностью и положением брэгговских пиков, желательно сравнивать полные профили интенсивности дифрактограмм. Для решения подобных задач служит база данных *ICDD* в варианте PDF 4+ («PDF четыре плюс»). Эта база данных, как и PDF 2, тоже в основном предназначена для анализа неорганических материалов, но значительно превосходит ее по числу представленных в ней веществ и по объему информации на каждой карточке, а главное, ее карточки содержат полные профили дифрактограмм в форме таблиц $I - 2\theta$, молекулярную графику и кристаллическую структуру материала в виде координат атомов в элементарной ячейке.

В последние годы, благодаря возможности работы с полными профилями дифрактограмм, в базу данных *ICDD* PDF 4+ стали включать карточки с дифракционными данными для аморфных материалов и наноматериалов, которые не имеют элементарной ячейки, как кристаллические материалы, а обладают лишь определенной структурой ближнего порядка. Дифрактограммы таких материалов не имеют выраженных брэгговских пиков, а характеризуются широкими диффузными максимумами интенсивности.

Начиная с выпуска 2012 г., в базы данных PDF 4 добавлен новый маркер качества, указывающий, что помеченная им карточка

относится к материалу, не имеющему элементарной ячейки, поэтому содержит лишь координаты атомов ближнего порядка и полную дифрактограмму. Обслуживающая базу данных аналитическая программа *Sieve+* при этом получила возможность сравнивать профили дифрактограмм, а не просто положения брэгговских пиков, и вычислять *индекс их сходства*. Таким образом, базы данных *ICDD PDF* становятся инструментом качественного и количественного фазового анализа по рентгеновским дифрактограммам не только кристаллических, но и аморфных материалов.

10.7. КАЧЕСТВЕННЫЙ РФА – ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕИЗВЕСТНЫХ ФАЗ

Качественный РФА — идентификация фаз, входящих в состав неизвестного поликристаллического материала, состоит в поиске среди дифракционных спектров известных однофазных веществ, таких, которые будут сходны по положению и интенсивности дифракционных линий с экспериментальной дифрактограммой анализируемого образца. Дифракционные спектры однофазных веществ для сравнения берутся из баз данных, например, из рассмотренной нами *ICDD PDF*.

Просмотр, сортировка и сравнение эталонов из базы данных с экспериментальной дифрактограммой анализируемого образца осуществляется специальной компьютерной программой. Обычно разработчики баз данных предоставляют пользователям подобные программы для автономной работы с базами. Например, *ICDD* для этого снабжает свои базы *PDF* программами *DDView* и *Sieve*. Но базы данных часто используются для совместной работы с автоматизированным аналитическим оборудованием, которое имеет свое программное обеспечение. В таких случаях разработчики оборудования составляют собственные программы-сортировщики баз данных, пользуясь стандартным форматом баз. Так, например, поступают многие разработчики и поставщики рентгеновских порошковых дифрактометров. Обычно это бывают не просто сортировщики данных, а программы автоматического сравнения дифрактограмм и определения их соответствия. Конкретные подробности пользования такими программами могут отличаться, но принципы их работы в основном являются общими.

Принципы поиска материалов в электронной базе данных почти такие же, как были в бумажной картотеке порошковых дифракционных данных, от которых ведет свою историю электрон-

ная база данных. Алгоритм поиска зависит от имеющихся исходных данных и числа фаз, присутствующих в анализируемом материале. Издавна для упрощения и ускорения поиска подходящих эталонов в базе данных использовались алгоритмы поиска по *характерным признакам материала*: заданному химическому составу, по формульным фрагментам, минералогическим и химическим названиям, характерным (*реперным*) линиям дифрактограммы.

Из этих алгоритмов наиболее интересны и эффективны три алгоритма поиска:

1) по трем наиболее сильным линиям дифрактограммы (алгоритм Ханаволта);

2) по восьми наиболее сильным линиям (алгоритм Финка);

3) по восьми наиболее низкоугловым линиям дифрактограммы, известным как алгоритм *Long-8*. Эти алгоритмы реализованы в поисковых программах вместе с многими новыми, которые было нереально исполнить при ручном поиске по бумажным картотекам, например, сравнение полных профилей дифрактограмм. Мощности современных компьютерных алгоритмов несравнимо превосходит возможность ручного поиска по старым бумажным картотекам. Для баз данных PDF 2 и PDF 4+ последних выпусков имеется более 40 способов поиска соответствующих дифрактограмм по самым разным признакам и характеристикам, хранящимся в 130 полях каждой карточки, а с учетом сочетания разных способов число вариантов поиска практически бесконечно.

Современные поисковые и аналитические компьютерные программы, работающие с базой данных PDF, во многих случаях успешно выполняют идентификацию фаз автоматически, предлагая оператору небольшое число вариантов для выбора и одобрения, хотя оператор может вмешиваться в работу программы на любом этапе, корректируя ее или вводя дополнительные данные.

Для автоматической идентификации неизвестных фаз в смеси компьютер обычно сравнивает каждый дифракционный спектр из базы данных с линиями экспериментальной дифрактограммы, вычисляя для каждого случая критерий совпадения. В принципе, современному компьютеру требуется не много времени для перебора всего полумиллиона карточек в базе данных, хотя для ускорения анализа оператору следует сокращать объем поиска путем предварительной фильтрации базы данных по дополнительным признакам.

Критерием того, что найденная карточка может быть выбрана кандидатом на использование в качестве анализируемой фазы, обычно считается совпадение у эталонной и экспериментальной

дифрактограмм межплоскостных расстояний для всех сильных линий (с интенсивностью выше 40 % интенсивности самой сильной линии), так как они исчезают последними при разбавлении фазы. Как правило, в качественном фазовом анализе принято считать линии совпадающими по положению, если отвечающие им значения d различаются не более чем на $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Качественный РФА многофазных систем. Идентификация фаз в многофазных образцах с помощью базы порошковых дифракционных данных обычно осуществляется за несколько проходов. Вначале на дифрактограмме смеси разных фаз бывает непонятно, какие линии к какой фазе принадлежат. Поэтому приходится рассматривать много различных комбинаций ярких линий с другими, менее яркими.

Чтобы ускорить анализ и не рассматривать слишком большое число бессмысленных результатов, аналитик должен провести предварительную сортировку (фильтрацию) базы данных, отбраковав из нее те вещества, которых не может быть в исследуемом материале. Для этого можно использовать фильтрацию по химическому составу и другим *характерным признакам*, о которых говорилось выше. Последующая работа уже проводится с полученной отфильтрованной выборкой из базы данных.

Для начала можно, например, просканировать базу данных, выбирая материалы, линии которых по положению совпадают с линиями экспериментальной дифрактограммы. Перед перебором карточек следует ограничить интервал совпадения линий величиной $\pm 3\Delta d$, где Δd максимальная погрешность измерения d в эксперименте. Если для некоторой комбинации линий в базе данных найдено вещество с совпадающими линиями, то линии этой комбинации вычитаются из дифрактограмм, а по оставшимся проводится новый поиск.

Таким образом, создается *подбаза* дифракционных данных для последующего детального анализа. При таком переборе почти со 100%-й вероятностью в выборку попадут потенциальные кандидаты на то, чтобы быть фазами анализируемой смеси, но в ней наверняка окажется и много фаз, которые к данному образцу отношения не имеют.

Идентификация фаз в многофазных материалах с помощью полученной отфильтрованной подбазы заключается в сравнении всех подряд эталонных дифрактограмм с экспериментом. На этом этапе все эталоны, не выдержавшие проверки, исключаются из дальнейшего процесса идентификации. В результате получается выборка вероятных претендентов на подробное сравнение.

При малой доле фазы в смеси ее слабые линии могут на дифрактограмме отсутствовать, поэтому трудно ожидать, что на ней будут обнаружены родственные дифракционные пики для всех линий эталона, однако, чтобы считать идентификацию успешной, не менее 80 % линий эталона должны присутствовать и в пределах допуска совпадать по положению и относительной интенсивности с линиями экспериментальной дифрактограммы. Затем все отобранные дифрактограммы выдаются в порядке убывания их показателей соответствия, чтобы экспериментатор мог принять решение, какую из найденных фаз можно выбрать в качестве наиболее подходящей для исследуемого материала.

Для этого из предложенной программой выборки вероятных фаз на основе дополнительных знаний об исследуемой системе могут быть составлены различные комбинации, дающие модельные многокомпонентные дифрактограммы (суммарные штрих-диаграммы). Эти модели можно на экране компьютера визуально сравнить с дифрактограммой (либо штрих-диаграммой) исследуемого образца на предмет сходства. В дополнение к визуальному сравнению программа идентификации вычисляет количественный показатель сходства дифрактограмм (GOM).

Основной проблемой при идентификации неизвестных фаз оказывается степень точности как экспериментальных, так и эталонных данных из базы, а также насколько схожи образцы, от которых получены эталонные данные и данные для фазового анализа.

Идентификация фаз в многофазных смесях может оказаться очень сложной задачей, если количество фазы в образце мало и она слабо выражена на экспериментальной дифрактограмме. В этом случае аналитика может выручить логика и использование дополнительной информации, например химических или оптических данных.

10.8. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РФА – ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЛЕЙ ФАЗ В МНОГОФАЗНОЙ СМЕСИ

Все рентгеновские дифракционные методы определения количества анализируемой фазы в многофазном материале можно разделить на две группы:

- 1) методы количественного РФА по отдельным дифракционным линиям анализируемой фазы;
- 2) методы анализа по всей дифрактограмме — *методы полного профильного анализа.*

Методы количественного РФА по отдельным линиям дифрактограммы

Для анализа этими методами (которых довольно много) не обязательно определять кристаллографические характеристики всех фаз и индексы hkl всех дифракционных линий. Достаточно только точно знать, что выбранная в качестве аналитической дифракционная линия относится к анализируемой фазе.

Основой для определения X_J — массовой доли J -й фазы во всех методах количественного рентгеновского фазового анализа служит уравнение:

$$I_{ij} = \frac{K_{ij} X_J}{\rho_j \mu^*}, \quad (10.2)$$

где i, J — индексы, указывают на то, что помеченные ими величины относятся к i -й дифракционной линии J -й фазы многофазной системы; ρ_j — массовая плотность фазы; μ^* — массовый коэффициент поглощения равен суммарному коэффициенту поглощения всеми компонентами смеси.

Уравнение (10.2) показывает, что интегральная интенсивность i -й дифракционной линии J -фазы пропорциональна объемной доле фазы x_j , которая здесь выражена с помощью значения плотности фазы через массовую долю X_J . Коэффициент K_{ij} этого уравнения включает в себя различные константы, связанные с атомной структурой фазы и дифракционным экспериментом, а также легко вычисляемые переменные, обусловленные условиями измерения.

Трудности определения массовой или объемной доли фазы J в смеси по формуле (10.2) состоят в том, что для многофазного образца неизвестна точная величина μ^* и плотность порошкового образца. Для преодоления этой трудности разработан ряд способов анализа с применением эталонов. Идея состоит в исключении коэффициента поглощения образца μ^* вообще из расчетов массовой доли анализируемой фазы. Для этого вычисляется отношение $(I_{ia}/I_{j\beta})$ интенсивности i -й линии анализируемой фазы α к интенсивности j -й линии известной эталонной фазы β , гомогенно подмешанной в точно известной доле X_β к порошку исследуемого образца.

Эталонами для рентгеновского фазового анализа обычно служат порошки чистых кристаллических веществ с известными рентгеновскими дифракционными спектрами. Эталонные образцы могут как измеряться независимо для параллельного сравнения (методы внешнего стандарта), так и добавляться в образец и измеряться вместе с

ним (*методы внутреннего стандарта*). В качестве внутреннего стандарта желательно выбирать материалы с простыми дифракционными картинками (например, структуры с ГЦК решеткой) и узкими дифракционными пиками, которые не перекрываются с дифракционными пиками анализируемой фазы. Очень важно, чтобы размер зерен порошка в образце и эталоне был одинаковым. Лучше всего, если он в обоих случаях будет порядка 1 мкм.

Метод градуировочного графика. Это один из старейших методов из группы методов внутреннего стандарта. Если в порошок, в котором анализируется содержание фазы α , добавлена массовая доля X_β эталонного порошка, то для анализа надо выбрать по одной характерной (обычно наиболее интенсивной) дифракционной линии анализируемой фазы и эталона, записать выражения их интенсивностей с помощью формулы (10.2), а потом разделить полученные выражения друг на друга. Результат деления ($I_{i\alpha}/I_{j\beta}$) приведет к линейному уравнению, не содержащему значения коэффициента поглощения образцом:

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{j\beta}} = K \frac{X_\alpha}{X_\beta}. \quad (10.3)$$

В этом уравнении коэффициент K является калибровочной константой, которая определяется как тангенс наклона прямой графика зависимости отношения ($I_{i\alpha}/I_{j\beta}$) от соотношения концентраций фазы и эталона (X_α/X_β). Для этого готовят ряд образцов исследуемой смеси с добавкой разных известных количеств эталонной фазы β . На приготовленных образцах измеряют интенсивности $I_{i\alpha}$ и $I_{j\beta}$ и вычисляют отношения ($I_{i\alpha}/I_{j\beta}$). Чтобы найти величину K , на прямой этого графика выбирают две точки и разность ординат этих точек делят на разность соответствующих им абсцисс. После нахождения калибровочной константы из уравнения (10.3) легко вычислить величину X_α . Однако следует обратить внимание, что полученное по формуле (10.3) значение X_α не совсем то, что мы искали, потому что это хотя и есть массовая доля фазы α , но в смеси разбавленной добавкой эталонной фазы β . Массовая же доля (X'_α) фазы α в исходном образце до его разбавления, которая и является целью анализа, равна

$$X'_\alpha = \frac{X_\alpha}{1 - X_\beta}. \quad (10.4)$$

Эталонные относительные интенсивности RIR — корундовое число. Представление интенсивности дифракционных линий в

базе данных в единицах относительной интенсивности позволило рассматривать дифрактограммы различных чистых веществ в едином масштабе и независимо от прибора, на котором данные измерены. Если рассматривать две дифрактограммы чистых фаз α и β , хранящиеся в виде относительных интенсивностей дифракционных линий в стопроцентной шкале, например в базе данных PDF 2, то интенсивности сильнейших линий на них одинаковы и равны 100 %. Если же эти фазы находятся в составе многофазной смеси, то очевидно, что даже при одинаковом содержании фаз α и β их сильнейшие линии на дифрактограмме смеси должны быть различны по высоте, потому что различны рассеивающие способности фаз. Возникает вопрос, как соотносятся 100 % относительной интенсивности на дифрактограмме одной фазы со 100 % в дифракционном спектре другой, т. е. как из дифракционных спектров, приведенных в относительной шкале, построить дифракционный спектр многофазной смеси.

Для приведения всех дифрактограмм, представленных в относительных интенсивностях линий, к *единой шкале* было предложено оценивать интенсивность самой сильной линии дифрактограммы фазы I_{IJ} по ее отношению к интенсивности самой сильной линии $I_{J\beta}$ какого-либо общего для всех фаз эталона β , и полученный таким образом масштабный коэффициент назвали *эталонной относительной интенсивностью* $RIR_{J,\beta}$ (сокр. от англ. *Relative Intensity Ratio*, а подстрочные индексы указывают, что это коэффициент для фазы J по отношению к эталону β). По международному соглашению общим эталоном для этой оценки был выбран корунд. С середины 1960 гг. для каждой фазы J , включаемой в базу PDF порошковых дифракционных данных, стали указывать *эталонную относительную интенсивность* в виде так называемого *корундового числа* K_{cJ} :

$$\left(\frac{I}{I_c}\right)_J = \frac{I_{IJ}}{I_{Jc}} = K_{cJ} \equiv RIR_{J,c}. \quad (10.5)$$

Корундовое число фазы J определяется как отношение интенсивности I_{IJ} самой сильной линии этой фазы к интенсивности I_{Jc} сильнейшей линии корунда, экспериментально измеренных на излучении $\text{CuK}\alpha$ от образца смеси фазы J с порошком эталонного корунда в пропорции 1 : 1. Очевидно, что для самого эталона (корунда) значение этого коэффициента должно равняться единице. По определению понятно, что корундовое число фазы J есть не что иное, как $RIR_{J,c}$.

Если сравнить формулы (10.2) и (10.5), то становится понятно, что корундовое число K_{cJ} фазы J есть калибровочная константа в уравнении (10.2) при отношении массовых долей $(X_\alpha/X_\beta) = 1$, где эталонной фазой β служит корунд. Но, так как уравнение (10.2) является уравнением прямой, а калибровочная константа равна тангенсу угла наклона этой прямой, то она неизменна для любых соотношений массовых долей (X_α/X_β) анализируемой фазы и эталона.

Обобщенный RIR метод (метод Чанга). В принципе, эталонная относительная интенсивность RIR , как мера рассеивающей способности любой фазы α , находящейся в составе многофазной смеси, помимо корундового числа $K_{c\alpha} \equiv RIR_{\alpha,c}$, может быть оценена отношением к интенсивности сильнейшей дифракционной линии любой другой фазы β , которое будет называться $RIR_{\alpha,\beta}$. Более того, если фазы находятся в одном и том же многофазном образце, то зная их корундовые числа, например из базы данных PDF-2 можно определить эталонную относительную интенсивность одной фазы по сравнению с другой по формуле

$$RIR_{\alpha,\beta} = \frac{RIR_{\alpha,c}}{RIR_{\beta,c}} = \frac{K_{c\alpha}}{K_{c\beta}}. \quad (10.6)$$

Это уравнение позволяет анализировать любую кристаллическую фазу с известным RIR в неизвестной смеси. Если в многофазной смеси точно определено содержание одной из фаз (например, измерено методом внутреннего стандарта или известно из технологии), то приняв ее за фазу сравнения β и зная корундовые числа, например из базы данных, можно без добавления эталонного вещества определить содержание любых других фаз в образце по формуле

$$X_\alpha = \frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} \cdot \frac{I_{\beta}^{rel}}{I_{\alpha}^{rel}} \cdot \frac{X_\beta}{RIR_{\alpha,\beta}}. \quad (10.7)$$

Следует отметить, что уравнение (10.7) справедливо для сложных многофазных смесей, в которых содержатся неидентифицированные кристаллические и аморфные фазы или идентифицированные фазы с неизвестными значениями RIR , поскольку количество каждой фазы определяется без каких-либо предположений о других.

Однако аналитик должен понимать, что полученные таким образом результаты следует считать лишь полуколичественными и относиться к ним с большой осторожностью. Во-первых, нет полной гарантии, что взятые из базы данных значения корундовых

чисел являются верными. Во-вторых, анализируемый образец может обладать преимущественной ориентацией зерен, неомогенностью или переменной кристалличностью, которые искажают относительные интенсивности линий в экспериментальном спектре до такой степени, что самая сильная линия спектра в базе данных может оказаться не самой сильной в эксперименте.

Безэталоный метод Чанга (метод нормированных коэффициентов RIR). Если многофазная смесь содержит N фаз (которые будем для краткости обозначать номерами $J = 1, 2, \dots, N$), и все они идентифицированы, то сумма их массовых долей X_J должна равняться единице. Равенство единице суммы массовых долей всех фаз является обязательным нормировочным условием данного метода. Если для всех этих фаз известны RIR_J величины корундовых чисел, то массовая доля X_α присутствующей в этой смеси фазы, α вычисляется по формуле

$$X_\alpha = \frac{I_{i\alpha}}{RIR_\alpha I_{i\alpha}^{rel}} \left/ \left[\sum_{J=1}^N I_{jJ} / (RIR_J I_{jJ}^{rel}) \right] \right. \quad (10.8)$$

где $I_{i\alpha}$ — измеренная интенсивность i -й дифракционной линии фазы α ; $I_{i\alpha}^{rel}$ — относительная интенсивность этой линии в базе PDF-2 (параметры, указанные в квадратных скобках, имеют тот же смысл и относятся ко всем фазам смеси, включая определяемую фазу α); $\sum_{J=1}^N$ — знак суммы, указывающий, что стоящее за ним выражение в скобках последовательно вычисляется для всех фаз от 1-й до N -й и полученные результаты складываются.

В формуле (10.8) не присутствует интенсивность линий корунда, поэтому при анализе не требуется добавления внутреннего стандарта, и метод можно считать «безэталоным».

Нужно знать, что данный метод нельзя применять, если в смеси есть хотя бы одна неидентифицированная или аморфная фаза, поскольку в таких случаях формула (10.8) становится неверной. Например, этот метод неприменим для анализа геологических пород, так как во всех скальных породах есть фазы, которые не обнаруживаются фазовым анализом.

Количественный РФА по полному профилю дифрактограммы

Самые надежные и точные результаты количественного РФА получаются из анализа всей дифрактограммы (полнопрофильный анализ), поскольку менее подвержены грубым ошибкам, которые

могут возникать при работе с одной или несколькими дифракционными линиями.

Существует два принципиально разных подхода к количественному РФА по полному профилю дифрактограммы, которые в настоящее время, как и база данных PDF 2, являются неотъемлемой частью программного обеспечения большинства современных рентгеновских порошковых дифрактометров, это:

- метод аппроксимации полного профиля дифрактограммы с помощью наложения разных математических функций, исходя из соображений наилучшего описания формы (метод Паули);
- методы моделирования полного профиля дифрактограммы путем математического описания атомной структуры, микроструктуры и физики рентгеновских дифракционных измерений реального материала (метод Ритвелда).

Количественный РФА методом аппроксимации профиля дифрактограммы. Для работы этим методом все фазы смеси должны быть сначала идентифицированы (но необязательно проиндексированы). Далее дифрактограмма многофазной смеси считается состоящей из суммы дифрактограмм отдельных фаз с весовыми коэффициентами, равными долям X_i фаз в смеси. Дифрактограмма каждой фазы без глубоких физических расчетов описывается какими-либо математическими функциями как непрерывный профиль с пиками интенсивности определенной формы, похожей на форму пиков экспериментальной дифрактограммы.

Когда функции для описания формы дифрактограммы выбраны, то полученную теоретическую дифрактограмму можно подогнать к профилю экспериментальной дифрактограммы путем простого подбора подходящих масштабных множителей, в том числе весовых коэффициентов X_i . Главная забота метода состоит в подборе функций для наилучшей аппроксимации дифрактограмм и в определении весовых коэффициентов, приводящих модельную дифрактограмму в тесное согласие с экспериментальной дифрактограммой смеси.

Этим методом теоретически можно анализировать материалы, кристаллическая структура которых неизвестна, что часто случается при анализе геологических пород и образцов, содержащих аморфные фазы. Кроме того, при работе с этим методом не требуется глубокого знания и понимания теории дифракции и как получают дифракционные рефлексы, и даже не надо знать кристаллографии и кристаллической структуры анализируемых фаз.

Количественный РФА методом Ритвелда. При построении модели процесса измерений в методе Ритвелда используется множе-

ство физических параметров, позволяющих описать каждую точку профиля дифрактограммы, в том числе и весовые коэффициенты, учитывающие величину вклада каждого процесса.

Среди этих весовых коэффициентов есть и весовые доли фаз, входящих в многофазную смесь, от которой получена экспериментальная дифрактограмма. Когда параметры модели заданы, проводится математическое сравнение модели с экспериментальной дифрактограммой с изменением и уточнением параметров и весовых коэффициентов для улучшения этого соответствия, в том числе уточняются массовые доли всех фаз, входящих в состав исследуемого образца.

Для использования этого метода в фазовом анализе прежде чем приступить к расчетам надо подумать об обоснованной модели анализируемой фазы, чтобы правильно подобрать для нее исходные значения параметров, которые надо будет ввести в качестве исходных данных в компьютерную программу. При работе методом Ритвелда от аналитика требуется знание кристаллографии. С помощью этого метода можно определять не только доли кристаллических фаз, но и содержание аморфной фазы.

10.9 ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ТОЧНОСТЬ АНАЛИЗА

Успех качественного анализа, а особенно точность количественного фазового анализа, зависит от точности измерения интенсивности дифракционного излучения. В свою очередь, если нет систематических ошибок, то точность измерения интенсивности зависит только от статистики счета и высоты фона на дифрактограмме. Практика показывает, что при низком фоне путем увеличения длительности измерений предел обнаружения фазы в образце можно довести до 0,01—0,02 %. С увеличением фона дифрактограммы чувствительность методов фазового анализа понижается.

Наибольшая часть погрешности рентгеновского фазового анализа связана с образцом, а не с процессом измерения. Многочисленные наблюдения и специальные исследования точности методов РФА показывают, что при хороших образцах *воспроизводимость результатов* количественного РФА, получаемых методом внутреннего стандарта, обычно составляет около $\pm 5\%$ от фактического содержания.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое фазы в твердотельной системе и почему для их идентификации и анализа можно использовать дифракцию рентгеновских лучей?
2. Каковы основные постулаты рентгеновского фазового анализа?
3. Почему рентгеновская дифрактограмма порошка является паспортом фазы?
4. На чем основана идентификация фазы рентгеновским методом?
5. Каким требованиям должен удовлетворять образец для фазового анализа?
6. Какие параметры образца влияют на точность и качество фазового анализа?
7. От чего зависит чувствительность рентгеновского фазового анализа?
8. На чем основан количественный фазовый анализ?
9. Какие методы количественного фазового анализа рассмотрены в настоящей главе?
10. Что такое относительные интенсивности и как они определяются?
11. Что такое корундовое число и для чего оно нужно?
12. Какие методы анализа с помощью корундовых чисел и эталонных относительных интенсивностей рассмотрены в данной главе?
13. Что такое база дифракционных порошковых данных PDF?
14. Почему в базах данных PDF приведены не углы дифракции, а межплоскостные расстояния?
15. В каких единицах в базе порошковых дифракционных данных приводятся интенсивности дифракционных линий и почему?
16. В чем состоит процедура качественного фазового анализа многофазных смесей?
17. Какие методы полнопрофильного фазового анализа рассмотрены в данной главе и в чем их достоинство?
18. Зачем нужны эталоны в рентгеновском количественно-фазовом анализе и что может служить таким эталоном?

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРОИЗВОДСТВА

Химический анализ является одним из основных методов контроля в ряде отраслей народного хозяйства. На химическом анализе объектов окружающей среды базируются геологическая разведка и ряд отраслей наук о Земле: геохимия ландшафтов, гидрохимия, геохимическая экология, промышленная экология, экологический мониторинг.

Анализ является основным средством контроля загрязненности окружающей среды — воздуха, вод, почв, донных отложений. Химический анализ почв, удобрений, кормов чрезвычайно важен для нормальной работы различных отраслей сельского хозяйства. Трудно переоценить значение химического анализа для медицины, поскольку правильная диагностика и лечение болезней в принципе невозможна без проведения биохимических и химических анализов. Для охраны здоровья населения, защиты людей, животных и растений от отравлений, в том числе хронических, необходим анализ и контроль качества питьевой воды и пищевых продуктов, состава воздуха населенных пунктов, территорий, используемых для отдыха, животноводческих и звероводческих ферм, воды рыбохозяйственных водоемов.

Химический анализ в промышленности используют для контроля сырья, полупродуктов на всех стадиях производства, а также готовой продукции и отходов производства. Кроме того, во многих отраслях промышленности проводят непрерывный химический анализ газов, жидкостей и твердых веществ, управляя технологическими процессами непосредственно в трубопроводах и даже в реакторах, где происходит органический или неорганический синтез. При использовании водопроводной сети непрерывно определяют параметры кислотности, суммарное содержание со-

лей и хлора, который добавляют в воду для дезинфекции. В энергетике непрерывно измеряют содержание кислорода и растворенных солей в технологической воде, питающей высокотемпературные паровые котлы и турбины для контроля коррозионных процессов. Ниже будут рассмотрены примеры использования различных методов анализа для ряда объектов производства и окружающей среды.

11.1. НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Цели химического анализа нефти могут быть различны. Обычно нефть анализируют, чтобы установить ее пригодность для транспортировки по трубопроводам и определить ее ценность как сырья. Технология переработки нефти также в определенной степени зависит от ее состава, а значит, уточняется путем химического анализа. Однако в некоторых случаях целью химического анализа нефти является именно ее идентификация, например, когда требуется определить виновника нефтяного разлива при аварии.

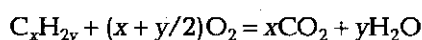
Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений. Для облегчения анализа нефти и нефтепродуктов используют различные методы предварительного отделения составных частей этих объектов — фракций. Для этой цели используют в промышленности ректификацию, а в лаборатории — перегонку на специальном аппарате. Измеряют объемы фракций, кипящих при различных температурах. Зависимость массы отгона от температуры ректификации отражает так называемый «фракционный состав нефти». Фракционный состав нефти позволяет понять, сколько из этой нефти можно получить бензина, дизельного топлива, сколько — более тяжелых фракций при промышленной ректификации. Затем, как правило, проводят анализ отдельных фракций нефти.

Вещества, входящие в состав нефти, можно разбить на группы: предельные углеводороды, непредельные углеводороды, ароматические углеводороды и так называемые *асфальтены*, под которыми понимаются твердые углеводороды сложного состава. Относительное содержание веществ, относящихся к перечисленным группам, называется групповым составом нефти.

Для выбора метода переработки нефти необходимо знать элементный состав нефти. Наличие в ней серусодержащих и кислородсодержащих соединений требует сооружения установок для очистки от них нефти.

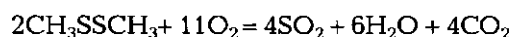
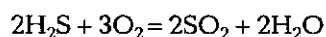
Основную часть элементного состава нефти и ее продуктов составляют углерод (83—87 масс.%) и водорода (12—14 масс.%). Массовая доля серы, азота и кислорода в сумме не превышает 3—5%.

Элементные определения углерода и водорода основаны на полном сжигании навески нефтепродукта в токе кислорода до CO_2 и H_2O . Горение углеводородов описывается следующим уравнением реакции:

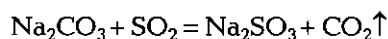


Полученные CO_2 и H_2O улавливают, и по их количеству рассчитывают содержание обоих вышеуказанных элементов.

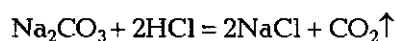
Содержание серы также определяют после сжигания анализируемой пробы. Сера в нефти и нефтепродуктах находится в основном в виде сероводорода H_2S , меркаптанов RSH и дисульфидов R_1SSR_2 , где R , R_1 и R_2 — углеводородные радикалы. Небольшое количество серы содержится в более сложных соединениях. Горение серосодержащих веществ описывается следующими уравнениями реакций:



Получающийся диоксид серы улавливают в поглотителях с раствором, содержащим Na_2CO_3 :



Последующим титрованием избытка Na_2CO_3 соляной кислотой определяют остаточное количество карбоната по уравнению реакции:



Используют и другой способ определения серы. Полученный после сжигания SO_2 окисляют раствором пероксида водорода до SO_3 и поглощают раствором Na_2CO_3 . Далее определяют содержание серы, используя уравнение реакции взаимодействия SO_3 и Na_2CO_3 , аналогично описанному выше примеру. В последнее время для определения серы широко применяют также рентгенофлуоресцентный анализ (см. подразд. 8.9).

Большая часть азота в нефти содержится в виде гетероциклических органических соединений. Количественный анализ азота проводят по методу Кьельдаля. Содержание азота вычисляют пу-

тем деления измеренной массы азота на массу окисленного нефтепродукта. Метод Кьельдаля имеет широкое применение в анализе природных объектов. Поэтому в следующем разделе представлено достаточно подробное его описание.

11.1.1. Анализ азота в органических и неорганических веществах методом Кьельдаля

Метод Кьельдаля предложен датским химиком Йоханом Густавом Кьельдалем в 1883 г. (J. G. Ch. Kjeldahl, 1849—1900). Он имеет широкое применение для количественного определения общего и остаточного азота. Метод Кьельдаля основан на сочетании минерализации органического вещества с последующим применением кислотно-основного титрования. В течение более 100 лет этот метод используется для определения азота в различных образцах, таких как пищевые продукты и напитки, мясо, корма для животных, зерновые, фураж и других, что позволяет рассчитать содержание в них протеинов, а также для определения белков в органических соединениях, в том числе плазме и сыворотке крови, пищевых продуктах, лекарственных препаратах, содержащих так называемый аминный, амидный и «гетероциклический» азот; органических и неорганических полезных ископаемых.

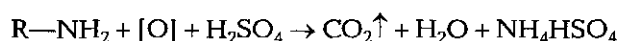
Метод Кьельдаля также используется для определения азота в нефти и нефтепродуктах, сточных водах, почвах и других образцах. Он является официально признанным методом, включенным в различные нормативные документы, такие как AOAC, USEPA, ISO, национальные фармакопеи и различные директивы Европейского Сообщества.

Метод Кьельдаля основан на обработке пробы кипящей серной кислотой с добавлением катализатора до полного ее растворения и окисления. В результате этого весь азот, содержащийся в образце, превращается в сульфат аммония. При добавлении раствора гидроксида натрия выделяется аммиак, который поглощается раствором борной или раствором серной кислот известной концентрации. Определение поглощенного аммиака проводят прямым объемным или обратным титрованием раствором гидроксида натрия известной концентрации. Полученные результаты могут выражаться в процентах N, NH₃ или в процентном содержании протеинов.

Схема анализа азота. Анализ по методу Кьельдаля является классическим и *единственным* арбитражным методом определе-

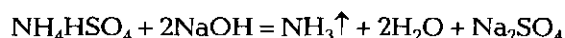
ния общего белка и общего азота. К сожалению, классический метод с использованием обычного лабораторного оборудования и набора стеклянной посуды имеет ряд существенных недостатков — низкая скорость анализа, большое количество возможных потерь в процессе анализа, громоздкое оборудование. Уменьшить или полностью исключить данные недостатки метода позволяет применение автоматизированного оборудования. Сокращение времени анализа достигается автоматизацией основных процессов и использованием блочных систем для одновременной обработки серии образцов. Кроме того, использование современных технологий позволяет свести к минимуму потери в процессе анализа и обеспечить воспроизводимость результатов. Метод включает несколько последовательно выполняемых стадий.

Стадия I: минерализация. Для превращения органического азота в аммонийную соль используют метод мокрого озоления (минерализации) исходного продукта концентрированной серной кислотой. Пробу нагревают с концентрированной серной кислотой. Этот процесс можно представить в виде следующей схемы:

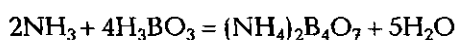
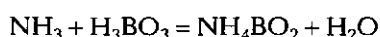


Для полного разложения органического азота необходима высокая температура реакции и присутствие катализатора (HgO, Se, TiO₂, CuSO₄). Выбор катализатора зависит от состава исследуемого образца. Для ускорения минерализации температуру кипения серной кислоты повышают путем добавления неорганических солей серной кислоты (Na₂SO₄, K₂SO₄).

Стадия II: отгонка аммиака. На этой стадии анализа используют реакцию:

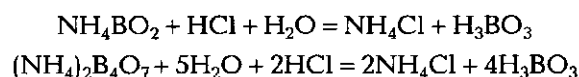


Добавляют избыток щелочи, и аммиак отгоняют с водяным паром в приемник, содержащий раствор борной кислоты. Так как борная кислота реагирует с аммиаком с образованием солей метаборной и тетраборной кислот, то в приемнике образуются метаборат и тетраборат аммония:



Автоматизация всех процессов и специальная конструкция парообразователя позволяют сократить время дистилляции одной пробы до 3—4 мин. Дальнейшее титрование и расчет результатов проводят в автоматизированном режиме.

Стадия III: титрование. Собранный отгон, содержащий весь образовавшийся аммиак в виде метабората и тетрабората аммония, титруют 0,1 М раствором соляной кислоты:



Для повышения точности анализа параллельно выполняют контрольный опыт. Разность между количеством миллилитров титрованного раствора соляной кислоты в основном и контрольном опытах, умноженная на 0,0014, соответствует количеству азота (г), который содержится в испытуемом веществе.

Как уже отмечалось, область применения метода Кьельдаля довольно широка. Например, при фармакопейном анализе этот метод рекомендован для определения уретанов (мепротан), аминокислот (метионин, глутаминовая кислота) и других азотсодержащих лекарственных веществ (бензогексоний, оксафенамид, дипрофиллин).

Для определения некоторых лекарственных веществ, содержащих легко гидролизующуюся в щелочной среде амидную группу (салициламид, диэтиламид никотиновой кислоты, салюзид растворимый, прозерин), используют упрощенный вариант метода Кьельдаля, исключая стадию минерализации. Методика определения сводится к разрушению препарата 30%-м раствором гидроксида натрия в колбе Кьельдаля и отгонке выделяющегося аммиака (или диалкиламина).

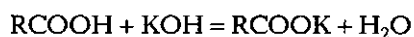
Взамен трудоемкого метода определения содержания азота в органических лекарственных веществах по методу Кьельдаля предложен унифицированный способ, основанный на сочетании высокотемпературной окислительной деструкции в замкнутом объеме с последующим газохроматографическим разделением и определением образовавшегося азота. Способ применен для количественного определения метилурацила, пентоксила, аллацила, тридина, пиперазина, диазолина, бензогексония, дитразина цитрата, которые определяют методом Кьельдаля или гравиметрическим методом.

Анализ после сжигания навески лекарственного вещества выполняют на газовом хроматографе. В качестве стандартного вещества используют пара-нитрофенол или пара-нитроанилин. Расчет производят методом сравнения высот пиков азота у стандартного и анализируемого веществ. Относительная погрешность определения при анализе индивидуальных веществ не превышает 2%, продолжительность выполнения 20—25 мин.

В фармацевтическом анализе автоматизированные элементные С-, Н-, N-анализаторы могут быть также использованы для подтверждения подлинности и количественного определения лекарственного вещества. С этой целью используют автоматизированный N-анализатор для унифицированного анализа азотсодержащих лекарственных веществ. Принцип метода состоит в том, что после твердофазного окисления азотсодержащего лекарственного вещества в статическом режиме элементный азот определяют ГЖХ-методом. Метод может использоваться взамен таких трудоемких методов, как гравиметрия и метод Кьельдаля.

11.1.2. Обобщенные показатели качества нефти

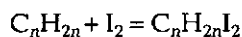
Одним из обобщенных показателей качества нефти является ее кислотность, характеризующаяся так называемым «кислотным числом». Кислотность нефти обусловлена наличием в ней нафтеновых, карбоновых и оксикарбоновых кислот, фенолов и других соединений кислотного характера. Общую кислотность нефти определяют титриметрическим методом. Ее выражают количеством гидроксида натрия (или калия), затраченного на нейтрализацию органических соединений, содержащих кислотные группы в единице объема или массы образца нефтепродукта:



Для определения кислотного числа весовым методом готовят раствор гидроксида натрия в этиловом спирте и уточняют концентрацию гидроксида натрия в этом растворе путем титрования соляной кислотой. Далее пробу образца нагревают с раствором NaOH в этиловом спирте в течение нескольких минут. Затем избыток щелочи снова оттитровывают соляной кислотой. По разности результатов титрования рассчитывают, какое количество NaOH пошло на связывание кислотных групп в углеводородном образце. Точку эквивалентности при этом титровании (в неводной системе) определяют с помощью специального индикатора (прямого голубого), окраска которого резко изменяется.

Эксплуатационные свойства нефтепродуктов, особенно при хранении, зависят от содержания непредельных углеводородов, наличие которых приводит к их недостаточной стабильности. Для таких нефтепродуктов, как дизельное топливо, бензин, топливо для реактивных самолетов, установлены предельные нормы содер-

жания непредельных углеводородов. Определение таких углеводородов осуществляют путем иодометрического титрования. Этот показатель для нефтепродуктов называют иодным числом и выражают в единицах массы (г) иода на 100 г нефтепродукта. Присоединение иода к непредельному углеводороду, имеющему общую формулу C_nH_{2n} , можно описать следующим уравнением реакции:



Появление избытка иода фиксируется по изменению окраски раствора.

Наиболее распространенным методом, используемым для расширенного анализа состава различных фракций нефти, является хроматография (см. гл. 9).

Анализ легкокипящих бензиновых фракций осуществляют, чаще всего, используя газожидкостную хроматографию (ГЖХ) с капиллярными колонками. Определение состава высококипящих компонентов, входящих в состав керосино-газойлевых и масляных фракций нефти, также проводят с применением ГЖХ при повышенных температурах.

11.2. ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Экология (от др.-греч. οίκος — обиталище, жилище, дом, имущество и λόγος — понятие, учение, наука) — отрасль знания о взаимодействиях живых организмов и их сообществ между собой и с окружающей средой. Термин впервые предложил немецкий биолог Эрнст Геккель (Ernst Haeckel, 1834—1919) в 1866 г. в книге «Общая морфология организмов». К настоящему моменту определение науки «экология» трансформировалось и его можно описать так: экология — отрасль знания об окружающей среде и происходящих в ней процессах.

Повышенное внимание к экологии является следствием резко возросшей антропогенной деятельности, которая в свою очередь обусловлена быстрым ростом народонаселения планеты: так, по сравнению с 1960 г. население Земли увеличилось в два раза, а по сравнению с 1850 г. — в шесть раз. Быстро расходуются ресурсы Земли и производится слишком много отходов. В результате истощаются недра Земли, чрезмерно эксплуатируются леса, пастбища и пахотные земли, водные ресурсы. Загрязняется и сама природная среда. Как следствие — сокращается видовое разнообразие животного и растительного мира и эта проблема постепенно при-

обретает глобальный характер. Таким образом, ухудшение экологической обстановки в отдельных странах неизбежно приводит к обострению ситуации во всем мире и необходимости оптимального соответствия характера общественного развития и состояния природной среды.

Законы совместимости общества и природы можно рассматривать (Э. В. Пирусов) как новую группу социоприродных законов, включающих цикличность использования веществ планеты; возобновляемость энергии; комплексность использования информации.

Основное противоречие, которое приводит к экологическим последствиям, определяется противоречиями между циклами превращения вещества и энергии, существующими в природе, и аналогичными циклами, существующими в человеческом обществе. Естественным позитивным разрешением этого противоречия было бы замыкание циклов. Однако для согласования природных циклов превращения вещества и энергии с циклами, существующими в человеческом обществе, необходим мониторинг, т. е. организованные наблюдения за состоянием окружающей среды.

Анализ объектов окружающей среды считается важнейшей частью мониторинга. Понятие «мониторинг окружающей среды» впервые было введено Р. Манном на Стокгольмской конференции ООН по окружающей среде в 1972 г. и в настоящее время получило международное распространение и признание. Под таковым изначально подразумевалась система повторных наблюдений за изменением элементов окружающей природной среды в пространстве и во времени в соответствии с заранее подготовленной программой. Однако вскоре стало ясно, что данное определение сужает рамки содержания мониторинга и не позволяет во всей полноте раскрыть его цели и задачи. В России одним из первых теорию мониторинга окружающей среды стал разрабатывать Ю. А. Израэль. В настоящее время при оценке результатов мониторинга окружающей среды антропогенный фактор рассматривают как основную причину этих изменений.

Без химического анализа объектов окружающей среды невозможно обеспечить охрану окружающей среды, так как необходимо установить источники загрязнений, организовать очистку вод и воздуха, оценить экологически опасные стадии технологических процессов. Кроме того, анализ объектов окружающей среды часто необходим для практического их применения, например, при оценке пригодности источников питьевой воды или почв для сельскохозяйственных целей. Учитывая важность экологических проб-

лем, для их решения часто привлекают инструментальные методы анализа. Например, газовую хроматографию и масс-спектрометрию, электроаналитические, радиохимические, спектральные методы анализа.

Любой химический анализ в общем случае состоит из трех основных стадий: пробоотбор, пробоподготовка и измерение количества определяемого вещества. При анализе объектов окружающей среды считают, что пробоотбор относится к области экологии, а пробоподготовка (т.е. приведение отобранного образца в форму, удобную для анализа на имеющемся оборудовании) и собственно измерение — к области аналитической химии.

При анализе объектов окружающей среды получил широкое распространение внелабораторный (полевой) химический анализ, т.е. определение химического состава воздуха, вод, почвы непосредственно на месте (в природе), либо после отбора пробы с помощью специализированных портативных приборов — анализаторов газов, жидкостей, твердых тел. Такие приборы имеют автономные источники электрического питания и средства для их транспортировки. Кроме того, приборы, предназначенные для детектирования горючих газов, особенно в шахтах, выполняются в специальном взрывозащитном исполнении.

Наряду с портативными приборами для анализа объектов окружающей среды на месте применяют *тест-системы* — химические системы, представляющие собой готовые для употребления формы. Например, индикаторные бумажные полоски, трубки или растворы для анализа вод, воздуха, водных экстрактов из почв. Обычно такие объекты изменяют свой цвет при контакте с анализируемой пробой, и по интенсивности окраски судят о ее составе. Так, индикаторная бумага, которая содержит кислотно-основный индикатор, позволяет визуально оценить величину рН раствора. Аналогичные индикаторные или тест-системы разработаны для определения многих компонентов, которые могут встречаться в окружающей среде.

Изменения химического состава, в том числе загрязнение окружающей среды, происходит как естественным путем, так и в результате деятельности человека. Извержения вулканов, землетрясения, смерчи, ураганы, наводнения, пылевые бури, лесные пожары — это примеры естественных путей загрязнения атмосферы, почвы и воды. Однако, наиболее существенными оказываются источники загрязнений, связанные с жизнедеятельностью человека, которые иначе называют техногенными. Так, например, основным источником загрязнения воздушного бассейна являются транс-

порт, промышленность и сельское хозяйство. Многие химические и горнодобывающие производства являются источником вредных газообразных, жидких и твердых отходов. Еще одним источником загрязнений являются так называемые бытовые отходы. К ним относятся как продукты жизнедеятельности человека, например, канализационные стоки, так и отходы бытовой, небиологической деятельности.

Различают анализируемые объекты и анализируемые компоненты.

К объектам относятся конкретные среды. Их классифицируют по следующим группам:

- атмосферный воздух (в том числе воздух внутри производственных помещений и жилищ);
- атмосферные осадки;
- поверхностные и грунтовые воды (ледники рассматривают отдельно);
- почвы и донные отложения;
- биота (ткани живых организмов, растений, животных, грибов, планктона и продуктов их превращений). Для некоторых организмов установлены индикаторные ткани, в частности, для человека и для крупного рогатого скота — это волосяной покров.

К определяемым компонентам относятся конкретные вещества или их характеристические параметры:

- элементы и их группы; например, мышьяк или тяжелые металлы;
- определенные соединения; например, 3,4-бензпирен или ДДТ, ионы (нитраты, хлориды, сульфаты и др.);
- суммарные параметры; например, рН, сумма фенолов (фенольный индекс) или общий органический углерод.

Химико-аналитическая задача формулируется как определение заданного компонента (с заданной погрешностью) в исследуемом объекте, например, хлоридов в воде, фенолов в воздухе или свинца в волосах человека.

Важной областью науки является промышленная экология, изучающая совместное воздействие промышленных и природных объектов. Назначение этой дисциплины — обеспечить экологическую безопасность общества. Промышленная экология контролирует не только химический состав различных объектов, но и, например, температуру (тепловое загрязнение), наличие радиоактивности; проводит контроль электромагнитных полей и уровня шумов. Однако определение химического состава в промышленной экологии является приоритетным направлением, хотя в неко-

торых случаях анализируют и состав природных объектов. Например, при прокладке магистральных трубопроводов анализируют состав почвы в районе трубопровода до и после окончания строительства.

В промышленной экологии химическому анализу подлежат выбросы вредных газов (включая топочные и выхлопные газы), сбросы промышленных и бытовых сточных вод, а также твердые бытовые и промышленные отходы, включая шлаки, золы, шламы и отходы фосфогипса при производстве суперфосфата. Наряду с природными донными отложениями в промышленной экологии анализируют осадки техногенного происхождения — шламы. Химический анализ выполняют, чтобы не допустить экологического ущерба или свести его к минимуму и предложить пути дальнейшего использования отходов.

Во многих случаях обобщение данных химического анализа атмосферного воздуха, поверхностных и грунтовых вод, почв позволяет создать так называемую геохимическую карту местности, показывающую концентрационное распределение различных веществ по территории. Это позволяет выделить более благоприятные экологические области, а также обнаружить источники загрязнений. С помощью этих карт можно также выявить процессы, приводящие к загрязнению окружающей среды и сделать прогнозы относительно возможного распространения загрязнений. В природе существуют системы самоочищения (ландшафтно-геохимические барьеры), которые могут стать препятствием для распространения загрязнений. Их наличие должно проявиться и на геохимической карте.

Рассмотрим методы и примеры определения некоторых компонентов в важнейших природных объектах.

11.2.1. Воздух

Вредные примеси в воздухе могут находиться в виде газов (например, SO_2 , NH_3 , NO , NO_2 , CO), паров и взвешенных частиц (пыль, туман, дым и смешанные формы, например смог). Для контроля содержания примесей в воздухе применяют контактные и дистанционные методы. По масштабам и месту проведения анализа методы разделяются на лабораторные и промышленные.

Для контроля газообразных загрязнителей воздуха широко используют автоматические газоанализаторы, выполняющие определение состава воздуха в том месте, где они находятся. Такие ме-

тоды называют *контактными*. Контактные газоанализаторы, например, используют для контроля состава выхлопных газов при работе автомобильных двигателей. Выпускаются автоматические газоанализаторы, которые позволяют определять в воздухе NH_3 , SO_2 и др. Для многих газов разработаны специализированные полупроводниковые датчики, некоторые (например, CO_2 и CO) удобно регистрировать по ИК-спектрам.

Газовая хроматография также относится к контактным методам анализа. Газовые хроматографы для анализа атмосферного воздуха в ряде случаев используются непосредственно на месте отбора пробы.

Контактные методы наблюдений и контроля за состоянием природной среды дополняются дистанционными методами. При этом осуществляется взаимодействие с контролируемым объектом и перенос полученной информации. Зондирующие источники обладают широким набором информативных признаков и разнообразием эффектов взаимодействия с веществом объекта контроля. Принципы функционирования средств неконтактного контроля условно подразделяют на пассивные и активные. В первом случае осуществляется прием аналитического сигнала, исходящего от самого объекта контроля (например, свечение морского планктона, сфотографированное с самолета). Во втором — производится прием отраженных или прошедших через вещество сигналов, созданных источником.

Активные газоанализаторы дистанционного наблюдения подразделяют на трассовые (ближнего действия) и лидарные (дальнего действия). Лидарами (по аналогии с радарами) называют приборы, посылающие в атмосферу или на поверхность водоемов лазерный луч и расшифровывающие пришедший назад световой сигнал. Лидар (транслитерация — *LIDAR*, англ. *Light Detection and Ranging*) — прибор для обнаружения и определения с помощью электромагнитного излучения в видимой или инфракрасной области спектра детектируемого объекта.

Принцип лидарного лазерного зондирования заключается в том, что лазерный луч рассеивается молекулами, частицами, неоднородностями воздуха; поглощается, изменяет свою частоту, форму импульса, в результате чего возникает светорассеяние или фотолюминесценция. Это позволяет качественно и количественно судить о таких параметрах воздушной среды, как давление, плотность, температура, влажность, концентрации газов и аэрозолей; скорость и направление ветра. Соответственно, лидары подразделяют на аэрозольные (следающие за светорассеянием от аэрозолей),

фотолюминесцентные (измеряющие фотолюминесценцию определенных газов, например, диоксида серы) и комбинационного рассеяния, которые регистрируют и расшифровывают сигнал комбинационного рассеяния из атмосферы. Универсальными химико-аналитическими приборами из них являются только последние. Лидары часто устанавливают стационарно, на высоких зданиях или на грузовых автомобилях.

Максимальная практическая дальность действия современных лидаров составляет 100 км. Лидары активно используют для наблюдения за загрязнением атмосферы. Особый класс дифференциальных лидаров (Differential Absorption Lidar, DIAL), излучающих одновременно свет с разной длиной волны, способен эффективно определять концентрацию отдельных газов, оптические показатели которых зависят от длины волны. Лидар, размещенный на возвышенности (на холме или мачте) и сканирующий горизонт, способен различать аномалии воздушной среды, связанные с очагами пожаров.

В отличие от пассивных инфракрасных систем, распознающих только тепловые аномалии, лидар выявляет дымы по аномалиям, порождаемым частицами, образующимися при горении, изменению химического состава и прозрачности воздуха. Технология с радиусом обнаружения дымов в 20 км была впервые заявлена в 1990 г.

Преимущество лидарного зондирования заключается в возможности измерять спектр, т.е. зависимость интенсивности сигнала светопоглощения от длины волны регистрируемого излучения, что позволяет избирательно контролировать химический состав воздушной среды и его распределение по расстоянию (профиль). Главный недостаток — ограничение потолка зондирования атмосферы с Земли из-за влияния облаков и зависимость результатов измерений от погодных условий.

В трассовых анализаторах используются менее мощные лазеры и анализируются сигналы, отраженные от естественных поверхностей: поверхности Земли, почвы, водоемов, листвы, строений. Дальность их действия — не более 150 м.

Несмотря на значительный арсенал методов полевого химического анализа атмосферного воздуха, для некоторых видов анализа необходим отбор пробы. Отбор проб при анализе газов имеет свою специфику. Так, при анализе газообразных или парообразных загрязнений, находящихся в воздухе в небольших количествах, их концентрируют, пропуская заданные объемы пробы воздуха через поглотительные растворы и твердые сорбенты (активи-

рованные угли, полимеры и др.) с помощью специального прибора — аспиратора. Концентрирование примесей, находящихся в воздухе в виде пыли, тумана, дыма — аэрозолей, чаще всего осуществляют на фильтрах из различных материалов методом аспирации.

Пример. Через поглотительную склянку, заполненную 100 мл диэтиленгликоля, прокачали воздух в объеме 20,0 л. До пропускания воздуха влагосодержание диэтиленгликоля, определенное кулонометрическим методом (по реакции Карла Фишера) составляло 1,256 г/л, после пропускания 20 л воздуха — 2,466 г/л. Определить влагосодержание воздуха.

Решение. Масса воды, содержащейся в ячейке, составляла до прокачивания воздуха $0,100 [л] \cdot 1,256 [г/л] = 0,1256$ г. После пропускания 20,0 л воздуха масса воды в ячейке составила $0,100 [л] \cdot 2,466 [г/л] = 0,2466$ г. Таким образом, приращение содержания воды в ячейке составило:

$$0,2466 [г] - 0,1256 [г] = 0,1210 \text{ г.}$$

При медленном пропускании воздуха через диэтиленгликоль происходит практически полное извлечение влаги из воздуха, поэтому содержание воды в 20 л воздуха составляет 0,1210 г. В 1 м³ воздуха (1 000 л) содержится в 50 раз больше диэтиленгликоля, т. е. $0,1210 [г] \cdot 50 = 6,05$ г. Таким образом, содержание влаги в анализируемом воздухе составляет 6,05 г/м³.

В некоторых случаях наличие примесей в воздухе и их концентрацию определяют лабораторными методами. Поглощение примесей растворами или твердыми сорбентами, обработанными реагентами, вызывает изменение окраски или выпадение осадка. В большинстве случаев после концентрирования примесей из воздуха на твердых сорбентах или фильтрах их извлекают в раствор. Поскольку содержание примесей в полученных таким образом концентратах все же остается чрезвычайно малым (10^{-4} — 10^{-6} масс.%), то для определения их используют инструментальные методы, например, хроматографию, атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектроскопию, инверсионную вольтамперометрию.

Одним из способов анализа газовой пробы является получение конденсата. Например, при исследовании состава вулканических газов обычно отбор проб производят в местах интенсивного выделения вулканического газа (так называемые фумаролы). Выделяющийся из фумаролы парогазовый поток в основном состоит из водяного пара. Пар охлаждают, собирают и анализируют водный конденсат, который наряду с обычными для природной воды веществами может содержать и различные специфические для дан-

ного вулкана элементы, например, мышьяк и платину. По составу вулканических газов оценивают возможность извержения.

В некоторых случаях анализ воздуха производят после отбора газовой пробы с помощью так называемых газовых пипеток — стеклянных, пластмассовых или металлических сосудов, снабженных двумя кранами. Сосуд продувают анализируемым воздухом, а затем краны перекрывают. Таким образом, образец анализируемого воздуха заполняет весь сосуд. Это позволяет доставить образец воздуха в лабораторию и проанализировать одним из подходящих методов, например, с помощью стационарного хроматографа.

11.2.2. Анализ природных и сточных вод

В природных и сточных водах содержится большое число разнообразных веществ естественного и промышленного происхождения. Выбор определяемых веществ зависит от цели анализа. В водоемах рыбохозяйственного значения в первую очередь определяют растворенный кислород, рН и содержание ионов меди (токсичных для рыбной молоди). При анализе питьевой воды выполняют регламентированный нормативными документами ряд анализов. Строгие требования предъявляются к содержанию веществ в промышленных сточных водах, сбрасываемых в городскую канализацию, а также к проведению экологических исследований рек, озер, болот, снегов и ледников, дождевых, морских и океанских вод.

При анализе вод определяют как неорганические, так и органические вещества. Обычно в первую очередь оценивают ионный состав воды — содержание основных катионов и анионов: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- . Особую опасность представляет загрязнение вод соединениями токсичных элементов (Pb, Cd, Hg, As и др.), нефтепродуктами и ядохимикатами, попадающими с полей. Поэтому после оценки ионного состава проводят определение токсичных элементов и тех органических веществ, которые можно ожидать в данной пробе.

Качество воды оценивают не только по содержанию конкретных химических веществ, но и по некоторым обобщенным показателям, которые также называют суммарными параметрами. Такими показателями являются цветность, мутность, запах. Также определяют общую кислотность и щелочность, используя кислотно-основное титрование проб воды и рН. Кроме того, определяют,

например, общее содержание углерода, азота, серы, химическое потребление кислорода (ХПК), жесткость.

Химическое потребление кислорода — суммарный параметр, характеризующий общее содержание органических веществ в воде; он показывает, сколько раствора бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте (содержащего катализатор — сульфат серебра) необходимо истратить, чтобы полностью окислить органические вещества в данной пробе.

Особенность параметра ХПК заключается в том, что он служит для оценки экологической безопасности данного образца воды, т.е. позволяет судить о том, может ли органическое вещество, которое растворено в воде, быть биологически переработано. Для этого дополнительно определяют параметр БПК, или биологическое потребление кислорода. При определении БПК в исследуемом образце воды измеряют содержание растворенного молекулярного кислорода и помещают пробу на 5 сут в специально герметически закрытую склянку (термостат, $37^\circ C$). Имеющиеся в воде бактерии окисляют органические вещества, содержащиеся в воде, и потребляют часть растворенного в воде молекулярного кислорода. После инкубации содержание растворенного молекулярного кислорода измеряют повторно. Если величины БПК и ХПК совпадают, то содержащиеся в воде органические вещества считают полностью биоразлагаемыми, т.е. экологически безопасными.

При анализе природных поверхностных и грунтовых вод применяют как приборы и методы, позволяющие выполнить анализ на месте, так и в лаборатории. Из портативных приборов для анализа воды наибольшее распространение получили рН-метры, иономеры и кондуктометры. Параметр рН — показатель кислотности, имеет важное физиологическое и техническое значение. На величину рН природной воды оказывают влияние растворенные в воде газы, в первую очередь углекислый газ, который может являться источником ионов водорода в воде:



Потенциометрическое определение содержания некоторых ионов в воде — нитратов, хлоридов, аммония, калия, фторида — удобно проводить с помощью ионоселективных электродов. Для этого используют портативные рН-метры — иономеры.

Суммарное содержание солей (минерализация) может быть оценено по удельной электропроводности воды с помощью измерительных приборов — кондуктометров, а содержание микропри-

месей в воде может быть установлено с использованием вольтамперометрических анализаторов.

Портативные колориметры позволяют оперативно определять с помощью цветных реакций концентрацию многих неорганических и органических веществ и некоторые суммарные параметры (например, фенольный индекс или остаточный активный хлор), а также цветность и мутность воды.

С помощью цветных реакций по поглощению света определяются ионы железа, марганца, титана, кобальта, никеля, хрома и многие другие компоненты.

Для анализа природных, питьевых и сточных вод часто используют и тест-системы, позволяющие выполнять определения непосредственно на месте. Однако наиболее детальный анализ воды выполняют после отбора проб.

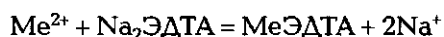
Пробы воды отбирают с помощью пробоотборников — батометров. Различные виды батометров позволяют отобрать пробы поверхностных вод (до 30 м), со средних (до 300 м) и с больших глубин (до 6 км).

Доставленные в лабораторию образцы вод анализируют с применением современных инструментальных методов.

Содержание углерода, обусловленное наличием органических соединений, определяется также хроматографическими методами. Анализ на общий азот осуществляют по методу Кьельдаля. Содержание серы в пробах вод определяют после окисления серосодержащих веществ до SO_4^{2-} — ионов гравиметрическим (осаждение с хлоридом бария), или титриметрическим методами.

Комплексометрическое титрование применяют для определения общей жесткости воды, обусловленной наличием в ней солей кальция и магния.

В качестве реагента применяют Трилон Б (динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, $Na_2ЭДТА$):



Точку эквивалентности при комплексометрическом титровании определяют с помощью специальных индикаторов, которые называются металлоиндикаторами.

Определение различных анионов, например, NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , осуществляют потенциометрическим методом ионометрии (см. гл. 7).

Тяжелые металлы (Pb, Cu, Zn, Cd и др.) определяют методами атомно-абсорбционной спектроскопии, спектрофотометрии и инверсионной вольтамперометрии.

Пример. При определении содержания соединений свинца в природной воде использован метод инверсионной вольтамперометрии. Объем исследуемого образца составляет $V_0 = 25,0$ мл. При добавлении к нему стандартного раствора, имеющего объем $V_{ст} = 200$ мкл и содержащего ионы Pb^{2+} с концентрацией $C_{ст} = 1\,000$ мкг/л, площадь пика свинца увеличилась в $\lambda = 1,40$ раза. Определить концентрацию ионов свинца в анализируемом образце.

Решение. Для расчета используем метод стандартных добавок. Решение будем искать в общем виде. Пусть объем исходной пробы V_0 , концентрация определяемого компонента C_x , объем стандартной добавки $V_{ст}$, концентрация в ней определяемого компонента $C_{ст}$, а после внесения добавки аналитический сигнал возрастает в λ раз. Величину C_x находим из уравнения:

$$C_x = V_{ст} C_{ст} / [(\lambda - 1) V_0 + \lambda V_{ст}].$$

Подставляя заданные значения, получаем:

$$C_x = 0,200 \text{ [мл]} \cdot 1\,000 \text{ [мкг/л]} / \{(1,40 - 1) \cdot 25,0 \text{ [мл]} + 0,200 \text{ [мл]} \cdot 1,40\} = \\ = 19,5 \text{ мкг/л.}$$

Таким образом, концентрация ионов свинца в анализируемом образце составляет 19,5 мкг/л.

При определении микропримесей в водах используют их предварительное концентрирование: экстракцию, ионный обмен, соосаждение и др. Например при определении содержания нефтяных загрязнителей в воде к пробе прибавляют порцию четыреххлористого углерода (или другой растворитель), отделяют органический слой от водного и измеряют содержание углеводородов в четыреххлористом углероде методом инфракрасной спектроскопии.

Примеси в воде могут находиться как в растворенном виде, так и в форме взвесей. Существуют способы разделения взвешенных частиц по размеру с последующим определением форм миграций элементов в получаемых фракциях. Однако для большинства применений, в том числе и в экологии, различают только растворенные и взвешенные примеси. Принято считать, что вещества, которые проходят через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк, находятся в форме истинного раствора; частицы, которые задерживаются таким фильтром, находятся во взвешенном состоянии.

Воздействие примесей на живые организмы зависит от того, в какой форме они находятся. В данном случае имеется в виду не только содержание примеси в растворенном или взвешенном состоянии, но и форма соединения, в которой находится тот или иной элемент. В природных средах чужеродные вещества могут участвовать в процессах, связанных со спецификой объекта. Например, при разливе нефти на поверхности воды легкие (легколетучие)

фракции нефти сразу же начинают испаряться. Это уменьшает количество нефтепродукта, загрязняющего воду, но приводит к загрязнению воздуха. Тяжелые фракции нефти после микробиологического преобразования включаются в трофические (питательные) цепи живых организмов, изменяя их. Микроэлементы, содержащиеся в нефти, также микробиологически усваиваются, преобразуясь в разнообразные токсичные и нетоксичные соединения.

Другим примером могут служить превращения токсичных микроэлементов свинца и ртути в водоемах. При попадании в воду в виде растворимых неорганических солей эти элементы оказываются включенными в трофические (пищевые) цепи, в первую очередь за счет деятельности микроорганизмов. Это приводит к тому, что ион ртути количественно превращается в метилртуть CH_3HgH и диметилртуть $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, которые намного более токсичны, чем исходный ион ртути. Аналогичным образом могут вести себя ионы свинца и многие другие металлы.

В общем случае примеси могут находиться в воде в виде:

- свободных ионов;
- комплексных соединений с природными органическими веществами, в первую очередь с органическими веществами почв и вод — гуминовыми и фульвокислотами;
- элементоорганических соединений, например диметилртути.

Химический анализ вод в зависимости от поставленных задач может быть выполнен с различной степенью полноты. Например, можно ограничиться оценкой элементного состава пробы, но может потребоваться информация и о том, в виде каких соединений находится элемент.

11.2.3. Почвы и донные отложения

Химический состав почв является важнейшим показателем их состояния и плодородия. Обычно отбор проб почвы сельскохозяйственного назначения делают по методу 5/25, т. е. от 5 до 25 см глубины. Растения и траву отделяют от почвы и при необходимости анализируют отдельно.

Близкими к почвам с точки зрения химического анализа являются донные отложения в водоемах. Пробы отбирают с помощью специальных пробоотборников, например, в виде трубы с острыми краями, из которой затем извлекают столбик образца.

Специфика анализа почв заключается в том, что даже в пределах одного участка отбора проб концентрация, например фосфа-

тов, может сильно изменяться. При этом удобренные и неудобренные поля могут отчетливо отличаться по усредненному химическому составу почв. При анализе почв сельскохозяйственного назначения отдельно определяют те вещества, которые могут усваиваться растениями (так называемые подвижные формы) и суммарный, валовой состав. Для этого образец почвы взбалтывают в ацетатно-аммонийном буферном растворе (рН 4,8) и отделяют жидкость путем фильтрования или отстаивания. После этого определяют катионы и анионы в полученном растворе, который называют *почвенной вытяжкой*, методами потенциометрии, фотометрии, ионной хроматографии и инверсионной вольтамперометрии. В первую очередь исследуют компоненты, определяющие плодородие (азот, фосфор, калий), и качество почвы (рН и хлориды как индикатор засоленности почвы).

Кроме того, проводят определение полезных и токсичных микроэлементов, а при необходимости — определенных органических соединений, например, нефтепродуктов при загрязнении почвы нефтью. Используют также кислотную вытяжку 1 М HCl для извлечения кислотно-растворимых форм тяжелых металлов (ТМ).

Вытяжка почвы с использованием 5 М HNO₃ позволяет оценить валовый состав почвы. Та часть минеральных веществ, которая не переходит в вытяжку, называется литологическим (минеральным) фактором. В сельскохозяйственных почвах и при экологических оценках местности определяют также содержание полезной части малорастворимых органических почвенных веществ — гумуса.

Пример. 50,0 г воздушно-сухой почвы проэкстрагировали тремя порциями по 100 мл 0,100 моль/л раствора сульфата натрия. После фильтрования три порции раствора соединили и определили в них методом ионометрии с помощью нитрат-селективного электрода величину $pNO_3 = 3,95$. Калибровочные растворы нитрата калия готовили на 0,100 моль/л растворе сульфата натрия. Определить содержание подвижных нитрат-ионов в почве.

Решение. При трехкратной экстракции раствором сульфата натрия с концентрацией 0,100 моль/л, подвижный нитрат переходит в водный раствор. Таким образом, 300 мл водного раствора содержат нитрат из 50 г почвы. Концентрация нитрат-ионов в водном растворе составляет $10^{-3,95}$ [моль/л] = $1,122 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С учетом молярной массы нитрат-ионов, составляющей 62,006 г/моль, в $1,1 \cdot 10^{-4}$ [моль/л] содержится $1,1 \cdot 10^{-4}$ [моль/л] · 62,006 [г/моль] = 6,957 мг/л нитрат-ионов. Таким образом, масса нитрат-ионов в 0,300 л раствора составляет 6,957 [мг/л] · 0,300 [л] = 2,087 мг. Такое же количество нитрат-ионов содержится в 50 г почвы, а в 1 кг — $2,087$ [мг] · (1 000 [г] / 50,0 [г]) = 41,7 мг. Таким образом, содержание подвижных форм нитрата в почве составляет 41,7 мг/кг.

По содержанию в почвах элементы подразделяют на несколько групп. Первую группу составляют так называемые макроэлементы: O, Si, Al, Mg, Ca, K, Na, Fe, C. Их содержание в почвах составляет от десятых долей процента до десятков процентов. Ко второй группе относят N, S, P, H (10^{-2} — 0,1 %).

Третью группу образуют микроэлементы, содержание которых в почвах составляет $n \cdot 10^{-10}$ — $n \cdot 10^{-3}$ масс.%. К ним относят соединения элементов, оказывающих положительное влияние на развитие растительных организмов (например, B, I, Mn, Zn, Mo), а также вредные примеси соединений некоторых элементов, таких как As, Be, Cd, Pb, Se.

Существуют методы химического анализа почв без предварительной подготовки: рентгенофлуоресцентный анализ и лазерное разрушение поверхности. В последнем методе анализируется спектр излучения искры, создаваемой импульсом мощного лазера на поверхности прессованного образца почвы. Такие методы дают представление о суммарном (валовом) составе почвы, но не позволяют выделить подвижные формы и определить *литологический фактор*, а также органические вещества в почве и их молекулярные формы.

Обычно образцы почвы усредняют — смешивают пробы, отобранные в разных участках поля, лесного массива или другого природного ландшафта и делают вытяжки. Общее (валовое) содержание элементов обычно определяют после предварительного разложения образцов почв кислотами, щелочами, растворами солей. Используют также сплавление проб почв с карбонатом или пероксидом натрия.

После вскрытия (разложения) проб получают растворы, состав которых определяют различными химическими и физико-химическими методами, — титриметрическими, спектрофотометрическими, спектроскопическими и электрохимическими методами (см. гл. 8).

Определение углерода, водорода и азота проводят чаще всего хроматографическим методом после предварительного сжигания пробы в токе кислорода.

Общее содержание азота в почвах определяют по методу Кьельдаля (см. разд. 11.1).

Обязательным при анализе почв является определение ее кислотности.

Наиболее распространенный метод — получение водной вытяжки почвы и определение значения pH со стеклянным индикаторным электродом (см. гл. 7).

11.3. РАДИОАКТИВНОСТЬ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЕЕ КОНТРОЛЬ

Явление радиоактивности было открыто в 1896 г. французским ученым Антуаном Анри Беккерелем (*Antoine Henri Becquerel*, 1852—1908). Радиоактивность (от лат. *radio* — излучаю и *activus* — действенный) — это самопроизвольное (спонтанное) превращение ядер изотопа одного химического элемента (называемого радиоактивным или радионуклидом) в другой изотоп (обычно изотоп соседнего элемента) с испусканием ядерных излучений: альфа-, бета-частиц или жесткого электромагнитного гамма-излучения. Так как радиоактивный распад связан с переходом на другие дискретные уровни энергетического состояния ядра, то сопровождающее этот процесс гамма- и (или) альфа-излучение имеет характерный вид линейчатого спектра, линии которого соответствуют энергии перехода. На рис. 11.1 и 11.2 приведены типичные гамма- и (альфа-) спектры некоторых радионуклидов.

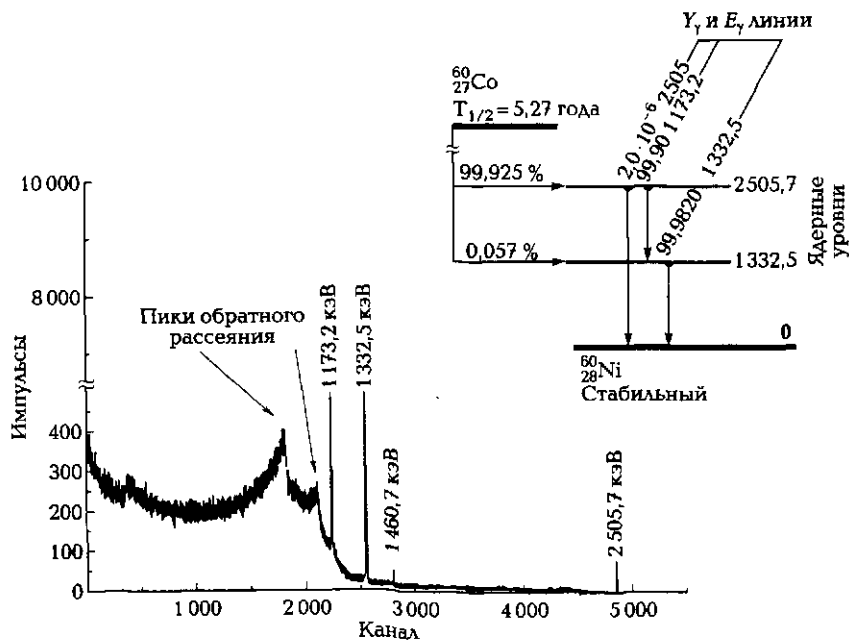


Рис. 11.1. Схема распада радионуклида ^{60}Co (слева) и соответствующий ей гамма-спектр, снятый на полупроводниковом детекторе (справа). Линии 1172 и 1332 КэВ являются аналитическими

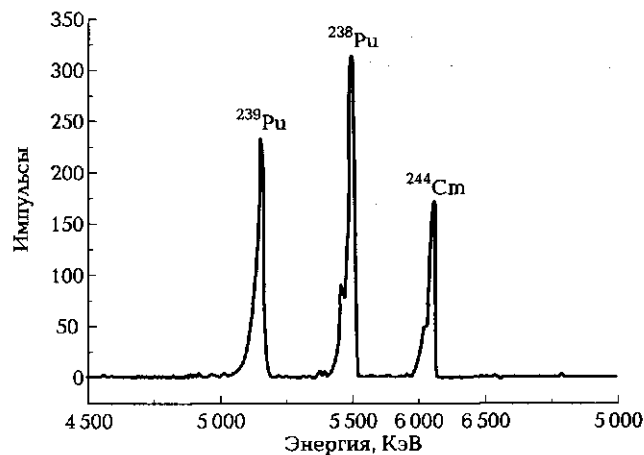


Рис. 11.2. Спектр смеси альфа-излучателей ($^{239}\text{Pu} + ^{238}\text{Pu} + ^{244}\text{Cm}$), полученный на полупроводниковом детекторе

Скорость распада радиоактивных изотопов постоянна, т.е. в каждый момент времени распадается одинаковая доля общего числа атомов радиоактивного изотопа. Закон радиоактивного распада может быть представлен в виде следующей зависимости:

$$N_t = N_0 \cdot \exp(-\lambda t),$$

где N_t — количество радионуклидов через интервал времени t , N_0 — исходное количество радионуклидов; λ — постоянная распада. Время, за которое количество ядер радионуклида уменьшается вдвое, называется периодом полураспада ($T_{1/2}$). Постоянная распада и период полураспада связаны следующим соотношением:

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda.$$

Скорость распада радионуклида обычно обозначают термином «активность». В качестве единицы измерения активности в системе СИ используют беккерель (Бк); 1 Бк равен одному распаду в секунду. Широко распространена и внесистемная единица Кюри: 1 Ки = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк.

Пример. 2.000 пг [1 пикограмм (пг) равен 10^{-12} г] изотопа фосфора ^{33}P распадаются, излучая бета-частицы (электроны, $^0_{-1}\beta$), превращаясь в ^{32}S . Измеренное после распада в течение 75,9 дней количество изотопа со-

ставило 0,250 пг. Определить период полураспада $T_{1/2}$ (^{33}P) и постоянную распада λ . Ответ представить в единицах системы СИ.

Решение. Период распада $T_{1/2}$ определяется как время, необходимое для распада $1/2$ общего количества атомов радиоактивного элемента. Например, если вещество имеет период полураспада 1 день, то после одного дня останется только половина первоначального количества. Когда известна начальная и конечная масса вещества после определенного времени, можно определить количество периодов полураспада. Для этого необходимо разделить первоначальное количество вещества на оставшееся количество. Далее определить, в какую степень необходимо возвести 2, чтобы получить полученное частное (D), т.е. решить уравнение $2^x = D$ относительно x . Тогда период полураспада определяется делением прошедшего времени на x .

(Начальная масса ^{33}P) / (Конечная масса ^{33}P) = 2,000 [пг] / 0,250 [пг] = 8.

Решаем уравнение $2^x = 8$. Значение x можно определить сразу же — оно равно 3. А в общем случае для решения уравнения надо прологарифмировать обе части по основанию 2: $x = \log_2 8 = 3$ (эти вычисления удобно проводить в программе Excel). Общее время, прошедшее между измерениями массы ^{33}P составляет 75,9 дней. Следовательно, период полураспада ^{33}P равен:

$$T_{1/2}(^{33}\text{P}_2) = 75,9 \text{ [дня]} / 3 = 25,3 \text{ [дня]} = 2,19 \cdot 10^6 \text{ с.}$$

Постоянную распада (λ) определяем из соотношения:

$$\lambda(^{33}\text{P}) = \ln 2 / T_{1/2}(^{33}\text{P}) = 3,17 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}.$$

Радиоактивные изотопы химических элементов составляют неотъемлемую часть нашей природы. Часть этих элементов образовалась во время первичного нуклеосинтеза, когда возникли все химические элементы. Те из них, которые обладают высоким значением периода полураспада, сохранились до сих пор. Это так называемые *первичные радионуклиды*. Например, ^{40}K (период полураспада $1,248 \cdot 10^9$ лет). Удельная активность этого изотопа составляет примерно 31 Бк на грамм природного калия. Три других важных первичных радионуклида ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th являются родоначальниками обширных радиоактивных рядов.

Часть природных радионуклидов постоянно образуется в результате протекания ядерных реакций под действием космического излучения. Это так называемые *космогенные радионуклиды*. Например, под действием быстрых нейтронов космических лучей в верхних слоях атмосферы протекает ядерная реакция на изотопе ^{14}N , приводящая к образованию ^{14}C , период полураспада которого

составляет 5730 лет. Этот радионуклид особенно интересен как хронологический маркер. На Земле он находится в природном равновесии (скорости его распада и образования равны). Благодаря химическим обменным процессам с объектами биосферы, соотношение радионуклида ^{14}C к нерадиоактивному изотопу ^{12}C в объекте биосферы фиксировано до тех пор, пока идут обменные процессы. Как только они прекращаются (например, при изоляции объекта), соотношение $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ начинает меняться за счет распада радиоуглерода. На этом основан радиоуглеродный метод датирования геологических и археологических образцов, основанный на измерении изотопного содержания ^{14}C . Метод позволяет определять возраст образцов до 50 тыс. лет.

Искусственные радионуклиды. 16 июля 1945 г. было проведено первое испытание ядерного оружия в США на полигоне в штате Нью-Мексико. Мощность взрыва составила около 21 килотонны в тротиловом эквиваленте. С этого момента в окружающую среду стали поступать *искусственные радионуклиды*.

Атомные бомбардировки Японских городов Хиросимы и Нагасаки (6 и 9 августа 1945 г. — единственные в истории человечества примеры боевого применения ядерного оружия. Осуществлены Вооруженными силами США на завершающем этапе Второй мировой войны (официально объявленная цель — ускорить капитуляцию Японии). Утром 6 августа 1945 г. американский бомбардировщик В-29 «Enola Gay», названный так по имени матери (Энола Гей Хаггард) командира экипажа полковника Пола Тиббетса, сбросил на японский город Хиросима атомную бомбу «Little Boy» («Малыш») эквивалентом от 13 до 18 килотонн тротила. Три дня спустя 9 августа 1945 г. атомная бомба «Fat Man» («Толстяк») была сброшена на город Нагасаки пилотом Чарльзом Суини, командиром бомбардировщика В-29 «Bockscar». Общее количество погибших составило от 90 до 166 тыс. чел. в Хиросиме и от 60 до 80 тыс. чел. — в Нагасаки. Количество умерших по состоянию на 31 августа 2013 г. составляет порядка 450 тыс.: 286 818 тыс. в Хиросиме и 162 083 тыс. в Нагасаки.

Первое ядерное испытание в СССР было проведено 29 августа 1949 г. на Семипалатинском испытательном полигоне, а последнее — 24 октября 1990 г. После вступления в силу договора об ограничении испытаний в трех средах в 1963 г. большая часть испытаний проводилась странами, подписавшими договор, под землей. Всего было проведено около 2 000 испытаний ядерного оружия, и только с 1990 г. все испытания были прекращены. Количество испытаний, которые провели США, в 1,47 раз больше числа испытаний, проведенных СССР.

Искусственные радионуклиды обычно представляют собой продукты деления изотопов урана и плутония с массовыми числами 95—103 и 130—144 (например, ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{131}I), которые отличаются по периоду полураспада и по степени своей радиотоксичности. В топливном ядерном цикле накапливаются и радионуклиды трансурановых элементов (Pu, Np, Am, Cm и др.), которые в аварийных случаях также могут оказаться в окружающей среде. Радионуклиды этих элементов относятся к группе высокой радиотоксичности.

Основными источниками радиоактивного загрязнения окружающей среды в настоящее время являются аварийные ситуации на ядерных объектах. Наиболее известными событиями стали аварии на АЭС: в Три-Мэйл-Айленд (англ. *Three Mile Island accident*) в 1979 г. (США), в Чернобыле, 1986 г. (СССР), в Фукусиме, 2011 г. (Япония), а также аварии на ряде радиохимических заводов в США, СССР (например, авария на ПО «Маяк» в 1957 г.). Авария на АЭС Три-Майл-Айленд — одна из крупнейших аварий в истории ядерной энергетики, произошедшая 28 марта 1979 г. на атомной станции Три-Майл-Айленд, расположенной на реке Саскуэханна, неподалеку от Гаррисберга (Пенсильвания, США). До Чернобыльской аварии, случившейся через семь лет, авария на АЭС Три-Майл-Айленд считалась крупнейшей в истории мировой ядерной энергетики и до сих пор считается самой тяжелой ядерной аварией в США, в ходе нее была серьезно повреждена активная зона реактора, часть ядерного топлива расплавилась.

Авария в Чернобыле имела глобальный характер, поскольку имел место значительный трансграничный перенос радиоактивных загрязнений (Центральная Европа, Скандинавия и др.). Авария на АЭС в Фукусиме имела также значительные последствия. Ей так же, как и аварии на Чернобыльской АЭС, был присвоен самый высокий — седьмой уровень по шкале INES (МАГАТЭ). Авария седьмого уровня характеризуется большим выбросом радиоактивности в окружающую среду (радиологический эквивалент более нескольких десятков тысяч ТБк (^{131}I)), что подразумевает тяжелые последствия для здоровья населения и для окружающей среды.

Радионуклиды, попавшие в окружающую среду, включаются в природные геохимические и биогеохимические циклы элементов, что подразумевает их миграцию в природе, в том числе и попадание в пищевую цепочку человека. Облучение (внешнее и внутреннее) вызывает радиационные повреждения тканей, к тому же часть радионуклидов отличается и высокой химической токсично-

стью. Следует иметь в виду, что некоторые радионуклиды способны концентрироваться в ряде органов человека. Например, ^{131}I в щитовидной железе, ^{90}Sr в костях, что значительно повышает риск их воздействия. Очевидно, что для оценки вредного воздействия различных радионуклидов необходимо учитывать, как ионизирующую способность их излучения, период полувыведения радионуклидов из организма и ряд других факторов. Радиационная безопасность регламентируется «Нормами радиационной безопасности», введенными в действие в 1999 г (НРБ-99). НРБ-99 выделяют четыре группы радионуклидов по степени уменьшающейся радиационной опасности — А, Б, В, Г. Например, альфа-излучающие нуклиды ^{90}Sr относятся к группе А, в то время как бета-излучатель ^{14}C относится к группе Г.

Необходимо различать активность радионуклидов (измеряется в Бк) и мощность дозы радиоактивного излучения, которая задает опасность излучения и измеряется в системе СИ в зивертах (Зв); 1 Зв — это количество энергии, равное 1 Дж, поглощенное одним килограммом биологической ткани.

Средний радиационный фон, в котором мы живем, составляет около 0,22 мкЗв/ч. Согласно НРБ-99 территория, где годовая эффективная доза не превышает 1 мЗв, не относится к зонам радиоактивного загрязнения. Там производится обычный контроль радиоактивного загрязнения объектов окружающей среды и сельскохозяйственной продукции, по результатам которого оценивается доза облучения населения. Проживание и хозяйственная деятельность населения на этой территории по радиационному фактору не ограничивается. При величине годовой дозы более 1 мЗв территория считается загрязненной, и в зависимости от степени загрязнения подразделяется на зоны, различающиеся по характеру необходимого контроля обстановки и защитных мероприятий.

Природные радионуклиды. В ряде случаев опасность представляют не только искусственные, но и природные радионуклиды, если в результате процессов разделения имеет место их концентрирование. Речь идет о продуктах переработки некоторых сырьевых ресурсов (например, фосфатов, содержащих относительно высокие концентрации урана), а также о территориях ряда регионов, отличающихся высокой концентрацией природных радионуклидов. Например, гранитные породы содержат высокие концентрации урана и тория, при распаде которых образуется радионуклид газа радона, который тяжелее воздуха и может накапливаться в подвальных помещениях жилых домов. В заметных количествах

радон выделяется и в зоне геологических разломов. Радон отличается высокой токсичностью.

Из всего вышеизложенного следует, что контроль радионуклидов в объектах окружающей среды, продуктах питания является важнейшей задачей. Эту задачу решают методами радиоаналитической химии и радиохимии.

Регистрация ядерного излучения. Как уже указывалось ранее, радиоактивный распад сопровождается испусканием либо ядерных частиц (альфа, бета), либо электромагнитного излучения (сотни КэВ). Используя регистрацию ядерного излучения можно определить активность образцов. Различают два основных метода регистрации: радиометрический и ядерно-спектрометрический. В первом случае используют различные явления, возникающие при прохождении частиц через вещество детектора (ионизацию газа, сцинтилляцию фосфора, образование скрытого изображения ядерного фотодетектора и др.).

Интенсивность этих явлений в определенном интервале пропорциональна количеству частиц, прошедших через детектор. Очевидно, что такой метод позволяет измерить лишь интегральную интенсивность ядерного излучения, которое может быть обусловлено смесью радионуклидов. Обычно интегральный способ регистрации активности используют при дозиметрии. Классическим детектором для радиометрии является ионизационный счетчик Гейгера — Мюллера.

Ядерно-спектрометрический метод (гамма- или альфа-спектрометрия, см. рис. 11.1, 11.2) обеспечивает определение в широком интервале энергии частиц или гамма-квантов, что позволяет проводить измерение активности отдельных нуклидов и существенно расширяет информативность такого анализа. Основным ядерно-спектрометрическим методом анализа является метод гамма-спектрометрии. В силу высокой проникающей способности гамма-излучения (энергия которого составляет сотни, тысячи КэВ) гамма-спектрометрия может проводиться либо в лабораторном варианте, либо в варианте дистанционного (внелабораторного) анализа.

Используют спектрометры на основе сцинтилляционных детекторов (кристаллы NaI, LaBr₃ и др.) или высокоразрешающих полупроводниковых, изготовленных из особо чистых германия или кремния. Для защиты от внешнего излучения детектор гамма-спектрометра помещают в защитный свинцовый бокс. Блоки ядерной спектрометрии обычно размещают в отдельном модуле (модулях), который соединен с компьютером для обработки данных.

Измеряемые твердые или жидкие образцы (в том числе и объемом до нескольких литров) устанавливают на детектор и проводят измерение радиоактивности в течение нескольких минут или часов (в зависимости от уровня активности в пробе). Далее проводится обработка спектральной информации: обрабатывают аналитические сигналы, вводят поправки на самопоглощение излучения в пробе и другие эффекты, проводят идентификацию радионуклидов и с использованием предварительно сделанной градуировки рассчитывают их активность.

В ряде случаев прямое измерение активности радионуклидов невозможно. Например, из-за их низкой концентрации и мешающего влияния сопутствующих радионуклидов. В этом случае проводится химическое выделение и концентрирование определяемых радионуклидов с использованием широкого арсенала методов аналитической химии. Например, для определения сверхнизких концентраций ^{137}Cs в морской воде используют его концентрирование в виде соосаждения с гексацианоферратами кобальта(II), $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или никеля(II), $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из сотен литров морской воды с последующей гамма-спектрометрией концентрата.

Вариант дистанционной гамма-спектрометрии используют как в промышленности (мониторинг объектов атомных станций, хранилищ на нефтяных разработках, мест утилизации радиоактивных отходов и др.), так и для зондирования заданных точек Земли с самолетов. Дистанционная гамма-спектрометрия широко используется в космических исследованиях для измерения активности естественных радионуклидов на поверхности тел Солнечной системы, что дает основу для заключения об особенностях состава породы.

С использованием системы «коллиматор¹-детектор» измерение радиоактивности проводится на относительно небольшой зоне пространства, лежащей в телесном угле коллиматора. Используя систему сканирования можно получить карту распределения радионуклидов по сравнительно большой площади. Такие методики были разработаны и использованы, например, для реконструкции радиационной обстановки на местности в зоне Чернобыльской катастрофы. Было определено, что распределение ^{137}Cs крайне неравномерно, что позволяет принимать обоснованные меры по обеспечению безопасности населения, адекватные обстановке.

¹ Коллиматор — устройство для получения параллельных пучков лучей света или частиц.

Методика проведения альфа-спектрометрии заметно отличается от методики гамма-спектрометрии. Пробег альфа частиц существенно меньше, чем гамма-квантов. В зависимости от материала пробег альфа-частиц измеряется десятками микрон. Из-за эффективной потери энергии препараты для альфа-спектрометрии должны содержать альфа-излучатели в виде тонкой пленки (микроны, доли микрона). Это означает, что при анализе объектов необходимо выделять альфа-излучатели в химически чистом виде. Например, при определении сверхнизких концентраций опасного плутония и нептуния разработаны многостадийные схемы их химического выделения после разложения твердых проб (почвы и т.п.). Далее специальным образом, обычно с использованием электрохимического осаждения, готовится мишень для альфа-спектрометрии, а само измерение проводится в вакууме.

Воздух является важнейшей средой для мониторинга радионуклидов в силу возможности их прямого вредного воздействия на незащищенные органы дыхания. Здесь применяют различные варианты анализа. Например, широко используют мембранные фильтры для концентрирования радионуклидов в виде воздушных аэрозолей с последующим их измерением. Такой прием используют для определения радона, который обеспечивает в ряде случаев больше половины суточной дозы облучения человека.

Помимо определения радионуклидов в различных объектах окружающей среды (почва, вода, воздух, продукты питания и т.д.), что необходимо для измерения дозовой нагрузки населения, важной задачей является понимание путей и механизмов миграции радионуклидов в окружающей среде. Это в свою очередь ставит задачу исследования форм нахождения радионуклидов в окружающей среде.

Понимание этих процессов позволяет предсказать последствия возможных аварий и предпринять меры для эффективного реагирования. Например, путем обустройства геохимических барьеров, препятствующих распространению радионуклидов в окружающей среде. Выбор места строительства хранилищ радиоактивных отходов поверхностного или глубинного заложения (без этого, к сожалению, сейчас не обойтись) должен принимать во внимание наличие естественных геохимических барьеров в зоне предполагаемого хранилища и понимание механизмов действия таких барьеров для объективной оценки возможных рисков для окружающей среды и населения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каковы цели анализа объектов окружающей среды?
2. Какие стадии анализа объектов окружающей среды относят к области экологии, а какие — к аналитической химии?
3. Каковы источники загрязнений воздуха?
4. В каких формах могут находиться загрязнители воздуха?
5. Какие существуют подходы к анализу воздуха?
6. Каковы цели анализа воды?
7. Какие типы воды подвергают химическому анализу?
8. В каких формах находятся примеси в воде?
9. Какова технология (порядок) анализа питьевой воды?
10. В чем заключается специфика анализа почв?
11. Каким образом отбирают пробы почв и донных отложений?
12. Что такое «почвенная вытяжка»?
13. Что такое радиоактивный распад и чем он характеризуется?
14. Каково происхождение основных типов радионуклидов, находящихся в окружающей среде?
15. Назовите причины опасности для человека радионуклидов с высокой активностью.
16. Назовите способы измерения радиоактивности.

Преобразование выражений, содержащих переменную под знаком логарифма

1. Определение логарифма положительного числа по данному основанию

Логарифмом положительного числа по основанию a (>0 , $\neq 1$) называется показатель степени, в которую нужно возвести число a , чтобы получить число x :

$$a^{\log_a x} = x.$$

Равенство $\log_a x = y$ означает, что $a^y = x$.

В записи $\log_a x$ число a называется *основанием* логарифма, а x — *логарифмируемое число*.

Пр и м е р. $\log_3 81 = 4$, так как $3^4 = 81$; $\log_{10} 0,001 = \log 0,001 = -3$, так как

$$10^{-3} = 0,001; \log_{1/2} \sqrt{2} = -1/2, \text{ так как } (1/2)^{-1/2} = 2^{1/2} = \sqrt{2}.$$

Из определения логарифма вытекают следующие важные равенства:

$$\log_a 1 = 0,$$

так как $a^0 = 1$ (по определению),

$$\log_a a = 1,$$

так как очевидно: $a^1 = a$.

В общем случае:

$$\log_a a^r = r.$$

2. Свойства логарифмов

Для $x_1, x_2, \dots, x_n > 0$

$$\log_a(x_1 x_2 \dots x_n) = \log_a x_1 + \log_a x_2 + \dots + \log_a x_n,$$

т. е. логарифм произведения равен сумме логарифмов сомножителей.

Пр и м е р. $\log_3(3 \cdot 81) = \log_3 3 + \log_3 81 = 1 + 4 = 5$.

Если $x_1 > 0$ и $x_2 > 0$, то

$$\log_a(x_1/x_2) = \log_a x_1 - \log_a x_2,$$

т. е. логарифм частного равен разности логарифмов делимого и делителя.

Пр и м е р. $\log_4(1\,024/256) = \log_4 1\,024 - \log_4 256 = 5 - 4 = 1$.

Если $x > 0$, то

$$\log_a x^r = r \log_a x.$$

Примеры.

$$1) \log_5 125 = \log_5 5^3 = 3 \log_5 5 = 3,$$

$$2) \log_3 \sqrt{2} = \log_3 2^{1/2} = \frac{1}{2} \log_3 2.$$

Вычислить $\log_2 \sqrt[3]{\frac{3}{4}}$, если $\log_2 3 = a$.

$$\log_2 \sqrt[3]{\frac{3}{4}} = \log_2 \left(\frac{3}{4}\right)^{1/3} = \frac{1}{3}(\log_2 3 - \log_2 4) = \frac{1}{3}(a - 2).$$

3. Переход к новому основанию логарифма

Если $x > 0$ и $b > 0$, то формула перехода к логарифму по новому основанию:

$$\log_a x = \frac{\log_b x}{\log_b a}.$$

Пример.

$$\log_2 3 = \frac{\log_5 3}{\log_5 2}.$$

$$\log_a b = \frac{\log_b b}{\log_b a} = \frac{1}{\log_b a}.$$

Пример. Вычислить $\log_5 6$, если $\log_2 3 = a$, $\log_2 10 = b$.
Перейдем в $\log_5 6$ к основанию 2:

$$\log_5 6 = \frac{\log_2 6}{\log_2 5} = \frac{\log_2 (2 \cdot 3)}{\log_2 (10/2)} = \frac{1 + \log_2 3}{\log_2 10 - 1} = \frac{1 + a}{b - 1}.$$

Логарифмирование и потенцирование.

Если некоторое выражение A составлено из положительных чисел с помощью операций умножения, деления и возведения в степень, то используя свойства логарифмов, можно выразить $\log_a A$ через логарифмы входящих в A чисел. Такое преобразование называется *логарифмированием*.

Пример. Прологарифмировать по основанию 5 выражение $125a^3b^2/\sqrt{c}$, где $a, b, c > 0$.

Используя свойства логарифмов, получим:

$$\begin{aligned} \log_5 (125a^3b^2/\sqrt{c}) &= \log_5 (125a^3b^2) - \log_5 \sqrt{c} = \\ &= \log_5 5^3 + \log_5 a^3 + \log_5 b^2 - \log_5 c^{1/2} = 3 + 3 \cdot \log_5 a + 2 \log_5 b - (\frac{1}{2}) \log_5 c. \end{aligned}$$

Часто приходится решать обратную задачу: находить выражение по его логарифму. Такое преобразование называется *потенцированием*.

Пример. Найти x , если $\log_3 x = 2\log_3 5 + 0,5\log_3 8 - 3\log_3 10$.

Используя свойства логарифмов, получим:

$$\begin{aligned} 2\log_3 5 + 0,5\log_3 8 - 3\log_3 10 &= \log_3 5^2 + \log_3 8^{0,5} - \log_3 10^3 = \\ &= \log_3 \left(\frac{25\sqrt{8}}{1000} \right) = \log_3 \left(\frac{2\sqrt{2}}{40} \right) = \log_3 \left(\frac{\sqrt{2}}{20} \right). \end{aligned}$$

Из равенства $\log_3 x = \log_3 \left(\frac{\sqrt{2}}{20} \right)$ находим, что $x = \frac{\sqrt{2}}{20}$.

Десятичный логарифм

Если основание логарифма равно 10, то логарифм называется десятичным.

Вместо записи $\log_{10} x$ принята запись $\lg x$.

В частности, для десятичных логарифмов справедливы равенства:

$$\begin{array}{ll} 10^{\lg a} = a & \\ \lg 1 = 0 & \lg 0,1 = -1 \\ \lg 10 = 1 & \lg 0,01 = -2 \\ \lg 100 = 2 & \lg 0,001 = -3 \\ \lg 1000 = 3 & \lg 0,0001 = -4 \\ \lg 10^n = n. & \end{array}$$

Любое число $a > 0$ можно представить в виде $a_1 \cdot 10^n$, где $1 \leq a_1 < 10$, n — целое число.

Примеры. 1. $a = 395$, тогда $a = 3,95 \cdot 10^2$; здесь $a_1 = 3,95$, $n = 2$.

2. $a = 4,13$, тогда $a = 4,13 \cdot 10^0$; здесь $a_1 = 4,13$, $n = 0$.

3. $a = 0,0023$, тогда $a = 2,3 \cdot 10^{-3}$; здесь $a_1 = 2,3$, $n = -3$.

Если число $a > 0$ представлено в виде $a_1 \cdot 10^n$, где $1 \leq a_1 < 10$, а n — целое число, то говорят, что a записано в *стандартном виде*; показатель n при этом называют *порядком числа*.

Чтобы число $a > 0$ представить в стандартном виде, нужно поставить запятую так, чтобы в целой части оказалась одна значащая цифра, и умножить полученное число на 10^n так, чтобы в результате умножения запятая «вернулась» на то место, которое она занимала в числе a [см. примеры 1—3].

Пусть число $a > 0$ представлено в *стандартном виде* $a = a_1 \cdot 10^n$, где $1 \leq a_1 < 10$, а n — порядок числа a . Прологарифмируем число a по основанию 10, воспользовавшись свойствами логарифмов:

$$\lg a = \lg(a_1 \cdot 10^n) = \lg a_1 + \lg 10^n = \lg a_1 + n.$$

Итак,

$$\lg a = \lg a_1 + n.$$

Поскольку $1 \leq a_1 < 10$, то $\lg 1 \leq \lg a_1 < \lg 10$, т.е. $0 \leq \lg a_1 < 1$. Из последнего равенства следует, что n — наибольшее целое число, $\leq \lg a$. Иначе, n — целая часть числа $\lg a$. Слагаемое $\lg a_1$ есть дробная часть числа $\lg a$. Целая часть числа $\lg a$, т.е. порядок числа a , называется *характеристикой* $\lg a$, а дробная часть числа $\lg a$ — его *мантиссой*.

Число e . Функции $y = e^x$, $y = \ln x$

Среди показательных функций $y = a^x$, где $a > 1$, особый интерес представляет функция, обладающая следующим свойством: касательная к графику этой функции в точке $(0, 1)$ образует с осью x угол 45° . Основание a такой функции a^x принято обозначать буквой e , т. е.

$$y = e^x. \quad (1)$$

Подсчитано, что $e = 2,7182818284990\dots$, и установлено, что e — иррациональное число, определяемое как предел:

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n.$$

Логарифмическую функцию, обратную показательной функции $y = e^x$, т. е. функцию $y = \log_e x$, принято обозначать

$$y = \ln x.$$

Символ \ln читается как «натуральный логарифм».

Используя формулы перехода к новому основанию (см. прил. 1), можем записать соотношение натурального и десятичного логарифмов числа:

$$\ln x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e} \approx \frac{\lg x}{0,4343} = 2,303 \lg x.$$

Функцию $y = e^x$ называют также экспоненциальной функцией и часто записывают так: $y = \exp(x)$.

Экспоненциальная функция обладает всеми свойствами показательной функции, являясь ее частным случаем, при $a = e$.

Например:

$$\begin{aligned} e^{x_1} e^{x_2} &= e^{x_1 + x_2}; \\ e^{x_1} / e^{x_2} &= e^{x_1 - x_2}; \\ (e^x)^a &= e^{ax}. \end{aligned}$$

Если $x \ll 1$, возможно приближенное представление экспоненциальной функции:

$$\begin{aligned} e^x &\approx 1 + x, \\ e^{-x} &\approx 1 - x. \end{aligned}$$

График $y = e^x$ симметричен графику $y = \ln x$ относительно прямой $y = x$ — биссектрисы первого координатного угла.

Статистическая обработка результатов измерений

Значения $t(P, f)$ критерия Стьюдента при разных величинах доверительной вероятности P и числе степеней свободы $f = n - 1$ (n — число независимых измерений; см. гл. 5).

f	P			f	P		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
1	6,31	12,7	63,7	9	1,83	2,26	3,25
2	2,92	4,30	9,92	10	1,81	2,23	3,17
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60	15	1,75	2,13	2,95
5	2,01	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71	20	1,73	2,09	2,85
7	1,89	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36	25	1,71	2,06	2,79

**Некоторые основные физико-химические
постоянные**

Постоянная	Обозначение	Значение
Авогадро	N_A	$6,022014129 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,66053892 \cdot 10^{-27}$ кг
Больцмана	k	$1,3806504 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Универсальная газовая	R	$8,3144621$ Дж/(моль · К) = $= 1,9872324$ кал/(моль · К) = $= 0,08205831$ (л · атм)/(моль · К)
Молярный объ- ем идеального газа при нормальных условиях ($T_0 = 273,15$ К; $p_0 = 101325$ Па)	V_{mT}	22,413996 л/моль
Планка	h $\hbar = h/(2\pi)$	$6,62606957 \cdot 10^{-34}$ Дж · с $1,054571726 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Фарадея	F	$9,648533 \cdot 10^4$ л/моль
Скорость света в ва- кууме	c	$2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Ридберга	R_∞	$1,09737315685 \cdot 10^7$ м ⁻¹
Элементарный заряд	e	$1,602176565 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса покоя электрона	m_e	$9,10938291 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса покоя протона	m_p	$1,67262178 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса покоя нейтрона	m_n	$1,674927351 \cdot 10^{-27}$ кг

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение полуреакции	E° , В
SO_4^{2-}	$\text{SO}_3^{2-}, \text{OH}^-$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
S^0	S^{2-}	$\text{S}^0 + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,51
H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
Sn(IV)	Sn(II)	$\text{Sn(IV)} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn(II)}$	0,15
I_2	I^-	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,53
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0,54
MnO_4^-	$\text{MnO}_2, \text{OH}^-$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,57
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{NO}_3^-, \text{H}^+$	HNO_2	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
Br_2	Br^-	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,09
Cl_2	Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+$	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,36
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+$	Mn^{2+}	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+$	H_2O	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,77

Произведение растворимости некоторых электролитов

Электролит	K_s	Электролит	K_s
CuCl	$1,4 \cdot 10^{-6}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$
CuBr	$4,1 \cdot 10^{-8}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ca(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Ag ₂ S	$2,6 \cdot 10^{-49}$	Al(OH) ₃	$1,1 \cdot 10^{-15}$
Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$		$1,0 \cdot 10^{-27}$
CuCO ₃	$2,36 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
CuC ₂ O ₄	$2,9 \cdot 10^{-3}$	PbI ₂	$8,7 \cdot 10^{-9}$
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	PbCO ₃	$7,24 \cdot 10^{-14}$
AgBr	$3,3 \cdot 10^{-13}$	PbSO ₄	$1,8 \cdot 10^{-8}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	PbC ₂ O ₄	$3,4 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ CO ₃	$8,15 \cdot 10^{-12}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaSO ₄	$6,26 \cdot 10^{-5}$	SrSO ₄	$3,6 \cdot 10^{-7}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄	$3,8 \cdot 10^{-9}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
	$2,3 \cdot 10^{-2}$	CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,2 \cdot 10^{-14}$	CdCO ₃	$1,82 \cdot 10^{-14}$
Zn(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-17}$	Ba(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-1}$
ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$	BaC ₂ O ₄	$1,7 \cdot 10^{-7}$
ZnCO ₃	$9,98 \cdot 10^{-11}$	BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$
Sr(OH) ₂	$6,7 \cdot 10^{-2}$	Ba ₃ (PO ₄) ₂	$1,5 \cdot 10^{-28}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$5,0 \cdot 10^{-12}$	HgCl ₂	$2,0 \cdot 10^{-18}$
Ca(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Hg ₂ Br ₂	$1,3 \cdot 10^{-21}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Hg ₂ I ₂	$1,2 \cdot 10^{-28}$

Окончание прил. 6

Электролит	K_s	Электролит	K_s
Hg_2CO_3	$9,0 \cdot 10^{-17}$	$FeCO_3$	$2,11 \cdot 10^{-11}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1,5 \cdot 10^{-32}$	$Fe(OH)_3$	$4,0 \cdot 10^{-38}$
As_2S_3	$4,1 \cdot 10^{-29}$	$Co(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-18}$
Sb_2S_3	$2,9 \cdot 10^{-59}$	CoS	$3,1 \cdot 10^{-23}$
	$4,0 \cdot 10^{-14}$	$CoCO_3$	$1,45 \cdot 10^{-13}$
MnS	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$Ni(OH)_2$	$8,7 \cdot 10^{-19}$
$Fe(OH)_2$	$1,65 \cdot 10^{-15}$	NiS	$1,4 \cdot 10^{-24}$

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Кислота	K_a (при 25 °C)	pK_a
Азотистая	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойная	$6,2 \cdot 10^{-5}$	4,21
Борная	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Винная	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$	3,04
	$K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$	4,37
Дихлоруксусная	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Муравьиная	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-3}$	2,22
	$K_2 = 1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
	$K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Сернистая	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$	1,76
	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$	12,89

Окончание прил. 7

Кислота	K_a (при 25 °С)	pK_a
Трихлоруксусная	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Угольная	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
	$K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфорная	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
	$K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$	12,38
Фтороводородная	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Щавелевая	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
	$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Основание	K_b (при 25 °С)	pK_b
Аммиака раствор	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,38
Диметиламин	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Лития гидроксид	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Метиламин	$5,25 \cdot 10^{-3}$	3,28
Пиридин	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Этиламин	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,3

Список литературы

К главе 1

Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О. М. Петрухина. — М. : Химия, 1992.

Основы аналитической химии : в 2 кн. : учебник для вузов / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2000.

Сабагвари Ф. История аналитической химии / Ф. Сабагвари, А. Робинсон. — М. : Мир, 1984.

Химическая энциклопедия. Т. 1—5 / под ред. И. Л. Кнунянца. — М. : Советская энциклопедия, 1988.

К главе 2

Глубоков Ю. М. Титриметрический анализ : методические указания и практикум / Ю. М. Глубоков, Е. А. Миронова. — М. : МИТХТ, 2001.

Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии / А. Гуляницкий. — М. : Мир, 1975.

Кунце У. Основы качественного и количественного анализа : пер. с нем. / У. Кунце, Г. Шведт. — М. : Мир, 1997.

Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения; Кн. 2. Методы химического анализа: учебник для вузов / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2000.

К главе 3

Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О. М. Петрухина. — М. : Химия, 1992.

Глубоков Ю. М. Титриметрический анализ : методические указания и практикум / Ю. М. Глубоков, Е. А. Миронова. — М. : МИТХТ, 2001.

Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии / А. Гуляницкий. — М. : Мир, 1975.

Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт; пер с нем. — М. : Мир, 1997.

Основы аналитической химии. В 2-х кн.: учебник для вузов / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2000.

Скут Д. Основы аналитической химии : в 2 т. / Д. Скут, Д. Уэст. — М. : Мир, 1979.

Янсон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии / Э. Ю. Янсон. — М. : Высш. шк., 1987.

К главе 4

Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. — М. : Химия, 1973.

Бесков С. Д. Аналитическая химия. Качественный и количественный анализ / С. Д. Бесков, О. А. Слизковская. — М. : ГУПИ, 1958.

Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / [А. П. Крешков и др.] — М. : Высш. шк., 1979.

Гурвич Я. А. Химический анализ / Я. А. Гурвич. — М. : Высш. шк., 1985.

Крешков А. П. Основы аналитической химии. Кн. 1. Теоретические основы. Качественный анализ / А. П. Крешков. — М. : Химия, 1965.

Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа : пер с нем. — М. : Мир, 1997.

Лабораторные работы по органической химии / под ред. О. Ф. Гинзбурга, А. А. Петрова. — М. : Высш. шк., 1982.

Мазор Л. Методы органического анализа : пер. с англ. / Л. Мазор. — М. : Мир, 1986.

Пилюпенко А. Т. Аналитическая химия : в 2 кн. / А. Т. Пилюпенко, И. В. Пятницкий. — М. : Химия, 1990.

Пономарев В. Д. Аналитическая химия. Ч. 1. Теоретические основы. Качественный анализ / В. Д. Пономарев. — М. : Высш. шк., 1982.

Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ / Ю. Я. Харитонов. — М. : Высш. шк., 2001.

К главе 5

Агекян Т. А. Теория вероятности для астрономов и физиков / Т. А. Агекян. — М. : Наука, 1974.

Дёрффель К. Статистика для химиков / К. Дёрффель. — М. : Мир, 1998.

Кремер Н. Ш. Теория вероятности и математическая статистика / Н. Ш. Кремер. — М. : ЮНИТИ, 2002.

Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2000.

Руководство по аналитической химии / под ред. Ю. А. Клячко. — М. : Мир, 1975.

К главе 6

Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе / К. Бургер. — М. : Мир, 1975.

Евгеньев М.И. Тест-методы и экология / М.И.Евгеньев // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 11. — С. 29—34.

Инциеди Я. Применение комплексонов в аналитической химии / А.Т.Пилипенко, Л.А.Пилипенко, А.И.Зубенко. — М.: Мир, 1979.

Комплексные соединения в аналитической химии / [Ф.Умланд и др.]. — М.: Мир, 1975.

Органические реагенты в неорганическом анализе / [З.Хальцбехер и др.]. — М.: Мир, 1979.

Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / под ред. Ю.А.Золотова. — М.: Высш. шк., 2000.

Пилипенко А.Т. Органические реагенты в неорганическом анализе / А.Т.Пилипенко, Л.А.Пилипенко, А.И.Зубенко. — Киев: Наукова думка, 1994.

Тоуб М. Механизмы неорганических реакций / М.Тоуб. — М.: Мир, 1975.

Туманов А.А. Методы биоиндикации и биотестирования природных вод / А.А.Туманов, И.А.Филимонова, И.Е.Постнов, Н.И.Осипова. — Вып. 1. — Л.: Гидрометеиздат, 1987.

К главе 7

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / под ред. А.А.Ищенко. — М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Будников Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К.Будников, В.Н.Майстренко, М.Р.Вяселев. — М.: Мир: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2003.

Прикладной химический анализ / под ред. Т.Н.Шеховцовой. — М.: Изд-во МГУ, 2010.

Электроаналитические методы / под ред. Ф.Шольц; пер. с англ. под ред. В.Н.Майстренко. — М.: Мир: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2006.

К главе 8

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 2 / под ред. А.А.Ищенко. — М.: Издательский центр «Академия», 2012.

Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 т. Т. 2 / под ред. Р.Кельнера, Ж.-М.Мерме, М.Отто, М.Видмера. — М.: Мир, 2004.

Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа / под ред. О.М.Петрухина. — М.: Химия, 2001.

Аналитический контроль металлургических производств / [Ю.А.Карпов и др.]. — М.: Металлургия, 1995.

Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 т. Т. 2. Физико-химические методы анализа / В.П.Васильев. — М.: Дрофа, 2002.

Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. Т. 1, 2. / Л.В.Вилков, Ю.А.Пентин. — М.: Высш. шк., 1989.

- Вихман Э.* Квантовая физика / Э. Вихман. — М : Наука, 1977.
- Волков В. А.* Выдающиеся химики мира : биографический справочник / В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова. — М. : Высш. шк., 1991.
- Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг. — М. : Мир, 1969.
- Драго З.* Физические методы в химии. Т. 1, 2 / З. Драго. — М. : Мир, 1989.
- Карпов Ю. А.* Комплексный подход к идентификации материалов металлургического производства // [Ю. А. Карпов и др.]. Методы оценки соответствия. — 2007. — № 10. — С. 23—26.
- Основы аналитической химии* : в 2 кн. / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2000.
- Основы аналитической химии.* В 2 т. Т. 2. Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2004.
- Отто М.* Современные методы аналитической химии / М. Отто. — М. : Техносфера, 2006.
- Пентин Ю. А.* Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. — М. : Мир, 2003.
- Пилипенко А. Т.* Аналитическая химия / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. — М. : Химия, 1990.
- Рабинович В. Я.* Краткий химический справочник / В. Я. Рабинович, З. Я. Хавин. — Л. : Химия, 1978.
- Сабадвари Ф.* История аналитической химии / Ф. Сабадвари, А. Робинсон. М : — Мир, 1984.
- Физическая энциклопедия.* Т. 1—5 / под ред. А. М. Прохорова. — М. : Большая Российская Энциклопедия, 1998.
- Филиппов М. Н.* Новые рентгеноспектральные и масс-спектральные методы химического анализа и диагностики веществ и материалов / [М. Н. Филиппов и др.]. М. : Наука, 2009.
- Химическая энциклопедия.* Т. 1—5 / под ред. И. Л. Кнунянца. — М. : Советская энциклопедия, 1988.
- Штрубе В.* Пути развития химии : в 2 т. / В. Штрубе. — М. : Мир, 1984.
- Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций / П. Эткинс. — М. : Мир, 1977.

К главе 9

- Айвазов Б. В.* Введение в газовую хроматографию / Б. В. Айвазов. — М. : Высш. шк., 1983.
- Белявская Т. А.* Хроматография неорганических веществ / Т. А. Белявская, Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина. — М. : Высш. шк., 1986.
- Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов* / под ред. Н. Н. Басаргина. — М. : Наука, 1986.
- Основы аналитической химии* : в 2 т.: учебник для вузов / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2000.

Перри С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии / С. Перри, Р. Амос, П. Юрюер. — М. : Мир, 1974.

Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа : пер. с англ. / Г. Юинг. — М. : Мир, 1989.

К главе 10

Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1984.

Методы анализа природных и промышленных объектов / С. А. Моросанова, Г. В. Прохорова, Е. Н. Семеновская. — М. : Изд-во МГУ, 1998.

Основы аналитической химии. В 2 т. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения ; Кн. 2. Методы химического анализа : учебник для вузов / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высш. шк., 2000.

Фетисов Г. В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. / под ред. А. А. Ищенко. — М. : Издательский центр «Академия», 2010. — С. 153—185.

Фетисов Г. В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. / Г. В. Фетисов М. : ФИЗМАТЛИТ, 2007. — С. 17—90.

К главе 11

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 2 / под ред. А. А. Ищенко. — М. : «Академия», 2010.

Аналитическая химия. В 2 т. Т. 2 / под ред. Л. П. Москвина. — М. : Академия, 2008.

Гирусов Э. В. Основы социальной экологии : учеб. пособие / Э. В. Гирусов. — М. : РУДН, 1998.

Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Издательский центр «Академия», 2010.

Сапожников Ю. А. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика / Ю. А. Сапожников, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков. — М. : БИНОМ, 2006.

Якунина И. В. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг / И. В. Якунина, Н. С. Попов. — Тамбов : Изд. ТГТУ, 2009.

Оглавление

Предисловие	4
Глава 1. Общие положения и принципы аналитической химии	6
1.1. Структура современной аналитической химии. Методы анализа.....	8
1.2. Аналитические свойства и реакции веществ	10
1.3. Общая схема и стадии аналитического процесса	12
Глава 2. Теоретические основы аналитической химии	14
2.1. Способы выражения состава раствора.....	14
2.1.1. Способы выражения концентрации растворов	17
2.1.2. Доля вещества в растворе, способы ее представления.....	20
2.1.3. Электролитическая диссоциация	23
2.2. Закон действующих масс. Химическое равновесие.....	25
2.3. Гомогенные равновесия.....	29
2.4. Гетерогенные равновесия в системе «раствор — осадок»	34
2.4.1. Произведение растворимости.....	35
2.4.2. Вычисления растворимости по величине произведения растворимости и произведения растворимости по известной растворимости	37
2.4.3. Влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита	40
2.4.4. Солевой эффект	42
2.4.5. Влияние концентрации ионов водорода на растворимость (растворение осадка в кислотах)	42
2.4.6. Влияние окислительно-восстановительных реакций на растворимость	43
2.4.7. Влияние реакций комплексообразования на растворимость	43
2.4.8. Влияние растворителя на растворимость.....	44
2.4.9. Влияние температуры	45
2.4.10. Превращение одних малорастворимых соединений в другие	45
2.5. Дробное осаждение	47

Глава 3. Основные типы используемых химических реакций	51
3.1. Константы кислотности и основности	54
3.1.1. Вычисление pH в водных растворах кислот и оснований.....	57
3.2. Реакции комплексообразования	65
3.2.1. Типы комплексных соединений.....	66
3.2.2. Устойчивость комплексных соединений и их применение в анализе	68
3.3. Реакции окисления-восстановления	70
3.3.1. Основные понятия.....	70
3.3.2. Составление уравнений окислительно- восстановительных реакций.....	72
3.3.3. Окислительно-восстановительные потенциалы	76
Глава 4. Качественный химический анализ	83
4.1. Аналитические операции и реакции. Требования к ним	84
4.2. Аналитические реактивы. Техника выполнения анализа	87
4.3. Методы качественного анализа	89
4.4. Качественный анализ катионов	91
4.4.1. Аналитическая классификация катионов	91
4.4.2. Кислотно-основная схема проведения анализа смеси катионов.....	94
4.5. Качественный анализ анионов.....	123
4.5.1. Аналитическая классификация анионов.....	123
4.5.2. Аналитические реакции анионов I аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^-)	123
4.5.3. Аналитические реакции анионов II аналитической группы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-})	128
4.6. Качественный анализ неизвестного вещества.....	131
4.6.1. Применение экстракции в качественном анализе	131
4.6.2. Анализ смеси ионов с применением хроматографии.....	132
4.6.3. Предварительные испытания и подготовка вещества к анализу. Перевод вещества в раствор	134
4.7. Основы качественного анализа органических соединений.....	136
4.7.1. Принципы идентификации органического соединения	136
4.7.2. Качественный элементный анализ.....	137
4.7.3. Качественный функциональный анализ.....	141
Глава 5. Элементы метрологии химического анализа	146
5.1. Способы выражения количественного химического состава вещества	147
5.2. Этапы количественного химического анализа.....	153
5.3. Представление результата анализа	157
5.4. Значащие цифры.....	162

Глава 6. Количественный химический анализ	165
6.1. Гравиметрический анализ (гравиметрия)	165
6.1.1. Механизм образования осадка и условия осаждения.....	167
6.1.2. Загрязнение осадков	167
6.1.3. Основные операции гравиметрического анализа.....	168
6.1.4. Расчеты в гравиметрическом анализе	170
6.2. Титриметрический анализ (титриметрия)	171
6.2.1. Общие понятия и положения	171
6.2.2. Реакции, используемые в титриметрии, требования к ним	172
6.2.3. Методы титрования	174
6.2.4. Основные составляющие титриметрической системы	176
6.3. Кислотно-основное титрование (протолитометрия).....	196
6.3.1. Характеристика метода. Рабочие растворы, стандартные вещества. Возможности метода	196
6.3.2. Вычисление концентрации ионов гидроксония и гидроксида, рН и рОН в разные моменты титрования	197
6.3.3. Кривые титрования. Их практическое назначение и использование	202
6.3.4. Способы фиксирования конечной точки титрования	204
6.4. Комплексонометрическое титрование	206
6.4.1. Способы титрования	208
6.4.2. Индикаторы для комплексонометрии	208
6.4.3. Применение комплексонометрического титрования.....	209
6.5. Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия).....	209
6.5.1. Перманганатометрия	210
6.5.2. Иодометрия	213
6.6. Осадительное титрование	215
6.6.1. Аргентометрия	216
6.6.2. Меркурометрия.....	219
6.6.3. Сульфатометрическое титрование	220
6.7. Биологические методы анализа	220
Глава 7. Электрохимические методы анализа	230
7.1. Общая характеристика методов анализа и их классификация	231
7.2. Потенциометрические методы анализа	232
7.2.1. Индикаторные электроды и электроды сравнения	233
7.2.2. Ионометрия, рН-метрия.....	236
7.2.3. Потенциометрическое титрование	237
7.3. Кулонометрические методы анализа	239
7.3.1. Прямая кулонометрия.....	241
7.3.2. Кулонометрическое титрование	244
7.4. Вольтамперометрические методы анализа	246
7.4.1. Постоянно-токовая полярография	247

7.4.2. Некоторые варианты полярографии (вольтамперометрии)	258
7.4.3. Инверсионная вольтамперометрия.....	261
7.4.4. Амперометрическое титрование	263
7.5. Кондуктометрические методы анализа	267
Глава 8. Спектроскопические методы анализа	274
8.1. Общая характеристика спектроскопических методов и их классификация	274
8.2. Электромагнитное излучение и его взаимодействие с веществом.....	276
8.3. Компоненты приборов для спектрального анализа	283
8.4. Атомные спектральные методы	286
8.4.1. Основные принципы.....	286
8.4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС).....	292
8.4.3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ	299
8.5. Молекулярные спектральные методы.....	304
8.5.1. Молекулярно-абсорбционный анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Основные принципы.....	305
8.6. Молекулярно-абсорбционный анализ в инфракрасной области.....	314
8.6.1. Основные принципы.....	314
8.6.2. Качественный анализ по ИК-спектрам. Корреляция спектров со структурой молекулы. Характеристические частоты	321
8.7. Рефрактометрический анализ	324
8.8. Люминесцентный анализ	328
8.8.1. Основные принципы метода	330
8.8.2. Механизм и свойства люминесценции	331
8.8.3. Энергетический и квантовый выход люминесценции	334
8.8.4. Тушение люминесценции	336
8.8.5. Спектр возбуждения и люминесценции	337
8.8.6. Электронная структура молекул и спектры люминесценции	339
8.8.7. Количественный люминесцентный анализ	341
8.8.8. Области применения люминесцентного анализа.....	343
8.9. Рентгеновский спектральный анализ	345
8.9.1. Разложение рентгеновского излучения в спектр и его регистрация	348
8.9.2. Применение РСА	350
Глава 9. Хроматография.....	355
9.1. Сорбция — основа хроматографии	355
9.2. Хроматографический процесс. Основные положения.....	356
9.3. Виды и варианты хроматографии.....	357

9.4. Характеристика отдельных видов хроматографических методов	363
9.4.1. Газовая хроматография	363
9.4.2. Жидкостная хроматография	376
9.4.3. Ионообменная и ионная хроматография	384
Глава 10. Рентгеновский фазовый анализ	388
10.1. Механизм возникновения рентгеновских дифракционных спектров	391
10.2. Измерительная аппаратура для РФА	393
10.3. Образцы для РФА	394
10.4. Дифракционные данные для РФА	395
10.5. Принципы РФА материалов	395
10.6. Базы данных для рентгеновского фазового анализа	397
10.7. Качественный РФА — идентификация неизвестных фаз	399
10.8. Количественный РФА — определение долей фаз в многофазной смеси	402
10.9. Чувствительность и точность анализа	409
Глава 11. Анализ некоторых объектов окружающей среды и производства	411
11.1. Нефть и нефтепродукты	412
11.1.1. Анализ азота в органических и неорганических веществах методом Кьельдаля	414
11.1.2. Обобщенные показатели качества нефти	417
11.2. Объекты окружающей среды	418
11.2.1. Воздух	422
11.2.2. Анализ природных и сточных вод	426
11.2.3. Почвы и донные отложения	430
11.3. Радиоактивность окружающей среды и ее контроль	433
Приложения	443
Список литературы	453

Учебное издание

**Глубоков Юрий Михайлович, Головачева Вера Анатольевна,
Ефимова Юлия Александровна, Зайцев Николай Конкордиевич,
Ищенко Анатолий Александрович, Каменев Анатолий Иванович,
Колотов Владимир Пантелеймонович, Ловчиновский Игорь Юрьевич,
Маслов Леонид Павлович, Романовская Лидия Евгеньевна,
Рысев Александр Петрович, Соломонов Валерий Александрович,
Федорина Людмила Ильинична, Фетисов Геннадий Владимирович**

Аналитическая химия

Под редакцией А. А. Ищенко

Учебник

Технический редактор *Н. Л. Ананьева*
Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева*
Корректор *Л. В. Гаврилина*

Изд. № 112105462. Подписано в печать 29.08.2016. Формат 60 × 90/16.
Гарнитура «Балтика». Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 29,0.
Тираж 1 000 экз. Заказ № М-2307.

ООО «Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru
129085, Москва, пр-т Мира, 101В, стр. 1.
Тел./факс: (495) 648-0507, 616-00-29.
Санитарно-эпидемиологическое заключение № РОСС RU.ПЦ01.Н00695 от 31.05.2016.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного электронного оригинал – макета
в типографии филиала АО «ТАТМЕДИА» «ПИК «Идел – Пресс».
420066, г. Казань, ул. Декабристов, 2.
E – mail: idelpress@mail.ru

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Издательский центр «Академия»
www.academia-moscow.ru