

Министерство здравоохранения Республики Беларусь
Витебский государственный медицинский университет

А.К. Жерносек, И.Е. Талуть

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**
для будущих провизоров

Под редакцией профессора А.И. Жебеняева

часть 1

Витебск
2003

УДК 543
ББК 24.4
Ж 59

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент *Т.Н. Соколова*
(зав. кафедрой органической химии ВГМУ);
кандидат фармацевтических наук, доцент *Г.Н. Царик*
(доцент кафедры фармацевтической химии с курсом ПКС ВГМУ)

Жерносек А.К., Талуть И.Е.

Ж 59 Аналитическая химия для будущих провизоров. Часть 1.
Учебное пособие / А.К. Жерносек, И.Е. Талуть; Под ред. А.И. Жебен-
тяева. – Витебск, ВГМУ, 2003. – 362 с.

ISBN 985-466-015-X

Первая часть учебного пособия представляет собой курс лекций по аналитической химии, читаемый студентам 2-го курса фармацевтического факультета ВГМУ, и состоит из трёх разделов. В первом разделе изложены основные понятия аналитической химии; химические методы обнаружения неорганических веществ; вопросы, связанные с различными видами равновесий, используемых в аналитической химии; методы пробоотбора и пробоподготовки, разделения и концентрирования, а также основы хемометрики. Во втором разделе рассматриваются гравиметрический и титриметрические методы анализа. Третий раздел посвящен спектроскопическим, хроматографическим и электрохимическим методам анализа.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «фармация».

**УДК 543
ББК 24.4**

© Жерносек А.К., Талуть И.Е., 2003
© Витебский государственный
медицинский университет, 2003

ISBN 985-466-015-X

РАЗДЕЛ 1

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Предмет аналитической химии

Существуют различные определения понятия «аналитическая химия», например:

Аналитическая химия - это наука о принципах, методах и средствах определения химического состава и структуры веществ.

Аналитическая химия - это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, приборы и общие подходы для получения информации о составе и природе вещества в пространстве и времени (определение, принятое Федерацией европейских химических обществ в 1993 году).

Задачей аналитической химии является создание и совершенствование её методов, определение границ их применимости, оценка метрологических и других характеристик, разработка методик анализа конкретных объектов.

Система, которая обеспечивает конкретный анализ определённых объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией, называется аналитической службой.

Основной задачей фармацевтической аналитической службы является контроль качества лекарственных средств, выпускаемых химико-фармацевтической промышленностью и приготовленных в аптеках. Такой контроль проводится в аналитических лабораториях химико-фармацевтических заводов, контрольно-аналитических лабораториях и в аптеках.

1.2. Принцип, метод и методика анализа

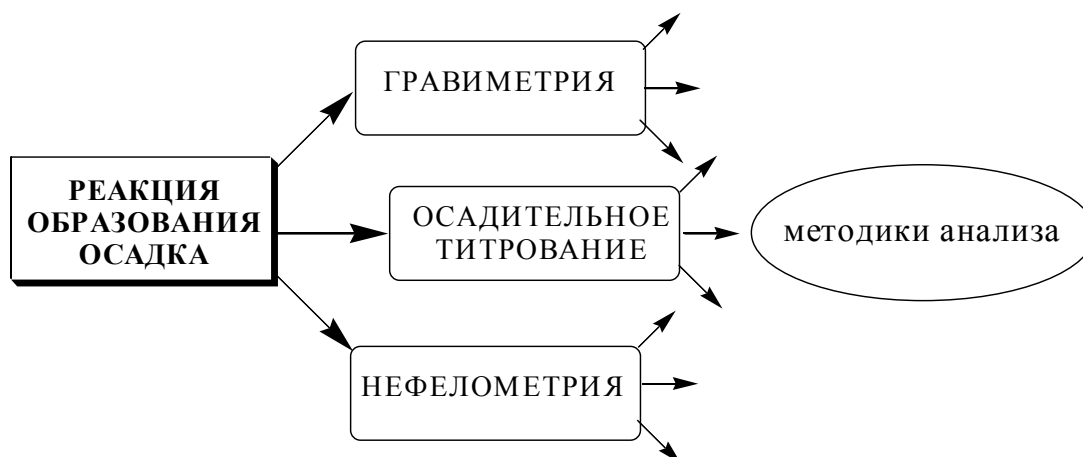
Анализ - совокупность действий, целью которых является получение информации о химическом составе объекта.

Принцип анализа - явление, которое используется для получения аналитической информации.

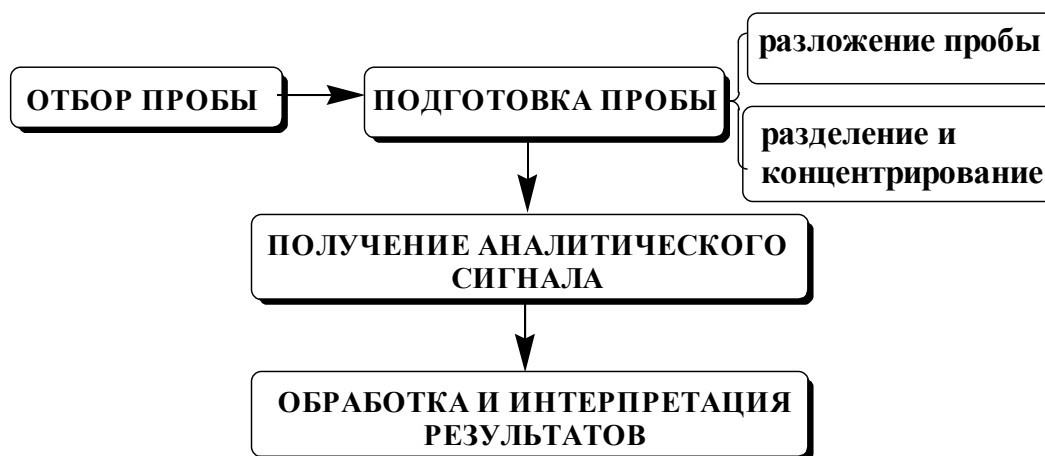
Метод анализа - краткое изложение принципов, положенных в основу анализа вещества (без указания определяемого компонента и объекта).

Методика анализа - подробное описание выполнения анализа данного объекта с использованием выбранного метода, которое обеспечивает регламентированные характеристики правильности и воспроизводимости.

Несколько различных методов анализа могут иметь одинаковый принцип. На одном и том же методе анализа может быть основано множество различных методик выполнения анализа.



Методика анализа может включать в себя следующие этапы:

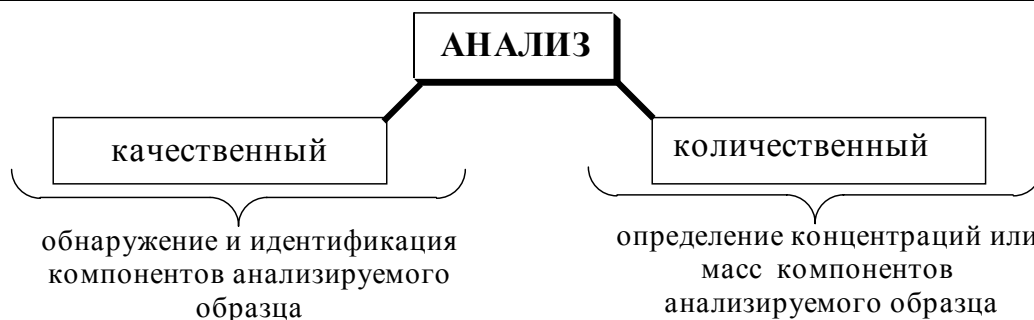


Конкретная методика анализа не обязательно должна включать в себя все из перечисленных этапов. Набор выполняемых операций зависит от сложности состава анализируемого образца, концентрации определяемого вещества, целей выполнения анализа, допустимой погрешности результата анализа и от того, какой метод анализа предполагается использовать.

1.3. Виды анализа

В зависимости от цели различают:

Раздел 1



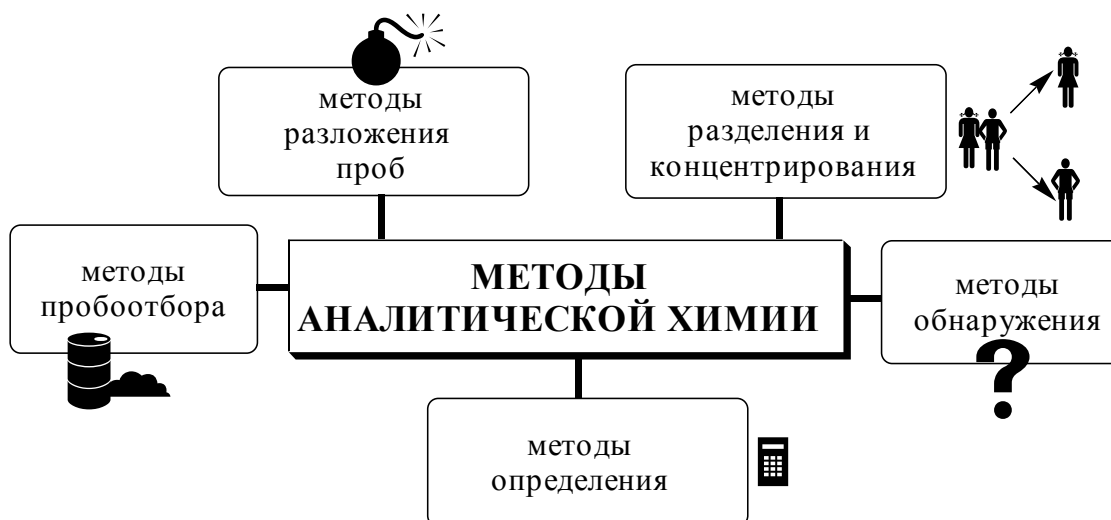
В зависимости от того, какие именно компоненты следует обнаружить или определить, анализ может быть:

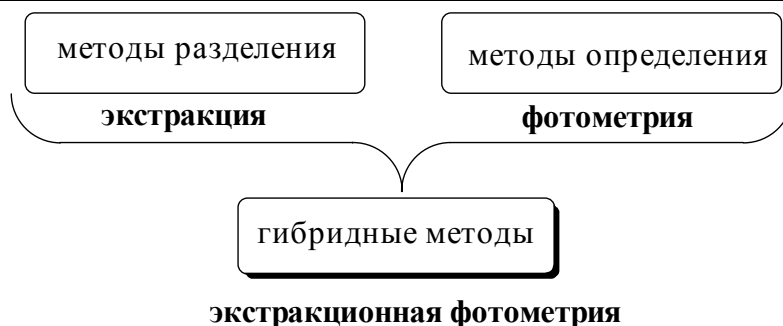
- **изотопный** (отдельные изотопы);
- **элементный** (элементный состав соединения);
- **структурно-групповой /функциональный/** (функциональные группы);
- **молекулярный** (индивидуальные химические соединения, характеризующиеся определённой молекулярной массой);
- **фазовый** (отдельные фазы в неоднородном объекте).

В зависимости от массы или объёма анализируемой пробы различают:

- **макроанализ** ($> 0,1 \text{ г} / 10 - 10^3 \text{ мл}$);
- **полумикроанализ** ($0,01 - 0,1 \text{ г} / 10^{-1} - 10 \text{ мл}$),
- **микроанализ** ($< 0,01 \text{ г} / 10^{-2} - 1 \text{ мл}$);
- **субмикроанализ** ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ г} / < 10^{-2} \text{ мл}$);
- **ультрамикроанализ** ($< 10^{-4} \text{ г} / < 10^{-3} \text{ мл}$).

1.4. Методы аналитической химии





В зависимости от характера измеряемого свойства (природы процесса, лежащего в основе метода) или способа регистрации аналитического сигнала методы определения бывают:



Физические методы анализа, в свою очередь, бывают:

- **спектроскопические** (основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением);
- **электрометрические (электрохимические)** (основаны на использовании процессов, происходящих в электрохимической ячейке);
- **термометрические** (основаны на тепловом воздействии на вещество);
- **радиометрические** (основаны на ядерных реакциях).

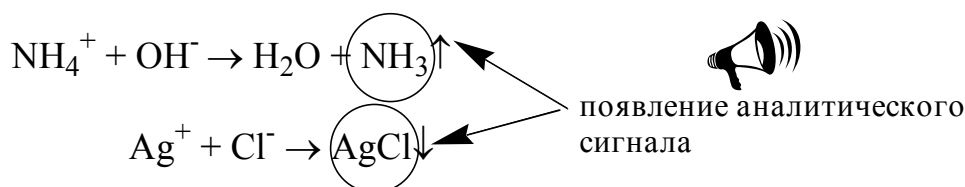
Физические и физико-химические методы анализа часто объединяют под общим названием «**инструментальные методы анализа**».

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

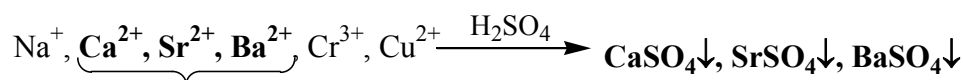
2.1. Аналитические реакции

Химические методы обнаружения веществ основаны на проведении аналитических реакций.

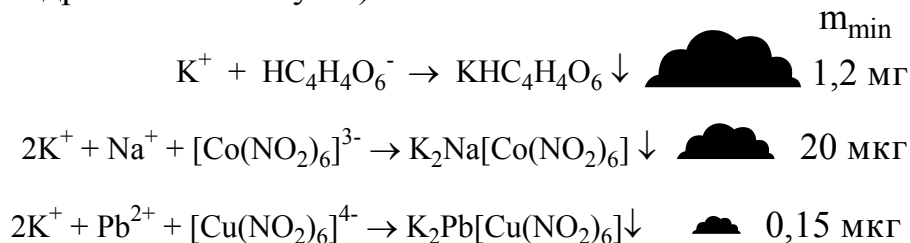
Аналитическими называют химические реакции, результат которых несёт определённую аналитическую информацию, например, реакции, сопровождающиеся выпадением осадка, выделением газа, появлением запаха, изменением окраски, образованием характерных кристаллов.



Наиболее важными характеристиками аналитических реакций является избирательность и предел обнаружения. **В зависимости от избирательности** (числа веществ, вступающих в данную реакцию или взаимодействующих с данным реагентом) аналитические реакции и вызывающие их реагенты бывают:



Предел обнаружения ($m_{\min, P}$ или $C_{\min, P}$) - наименьшая масса или концентрация вещества, которую с заданной доверительной вероятностью P можно отличить от сигнала контрольного опыта (более подробно см. главу 10).



2.2. Систематический и дробный анализ

Обнаружение элементов при совместном присутствии можно проводить дробным и систематическим методами анализа.

Систематическим называется метод качественного анализа, основанный на разделении смеси ионов с помощью групповых реагентов на группы и подгруппы и последующем обнаружении ионов в пределах этих подгрупп с помощью селективных реакций.

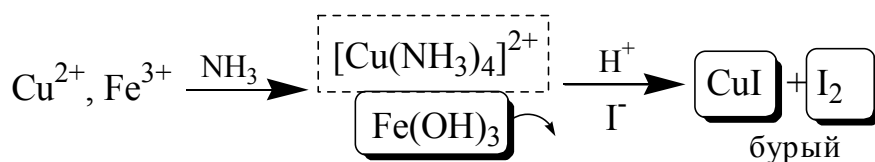
Название систематических методов определяется применяемыми групповыми реагентами. Известны систематические методы анализа:

- сероводородный,
- кислотнo-основный,
- аммиачно-фосфатный.

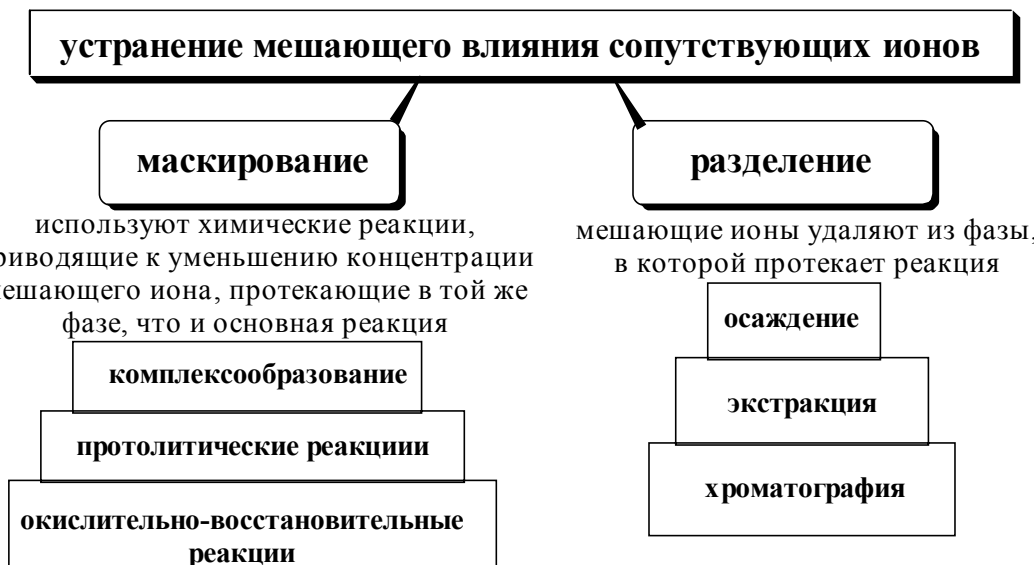
Каждый систематический метод анализа имеет свою групповую аналитическую классификацию. Недостатком всех систематических методов анализа является необходимость проведения большого числа операций, длительность, громоздкость, значительные потери обнаруживаемых ионов и т.д.

Дробным называется метод качественного анализа, предполагающий обнаружение каждого иона в присутствии других с использованием специфических реакций либо проведение реакций в условиях, исключающих влияние других ионов.

Обычно обнаружение ионов дробным методом проводят по следующей схеме – вначале устраняют влияние мешающих ионов, затем обнаруживают искомый ион с помощью селективной реакции.

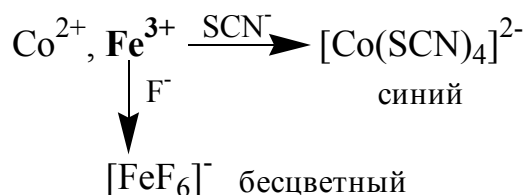


Устранение мешающего влияния ионов может быть проведено двумя путями

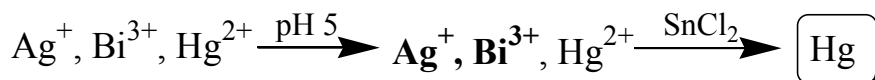


Например

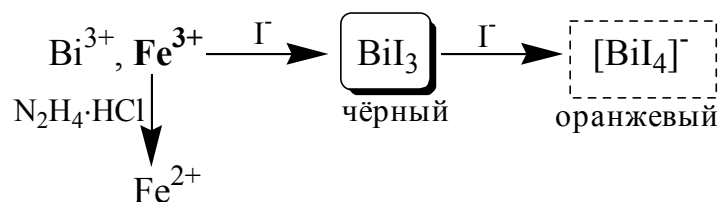
- **комплексообразование**



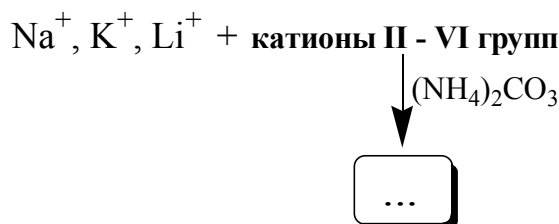
- **изменение pH среды**



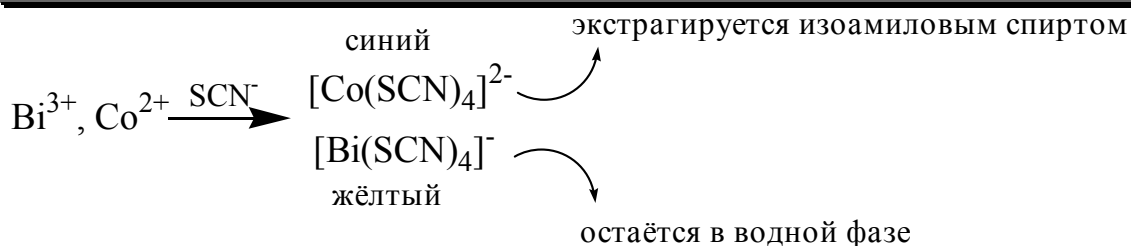
- **окислительно-восстановительные реакции**



- **осаждение**

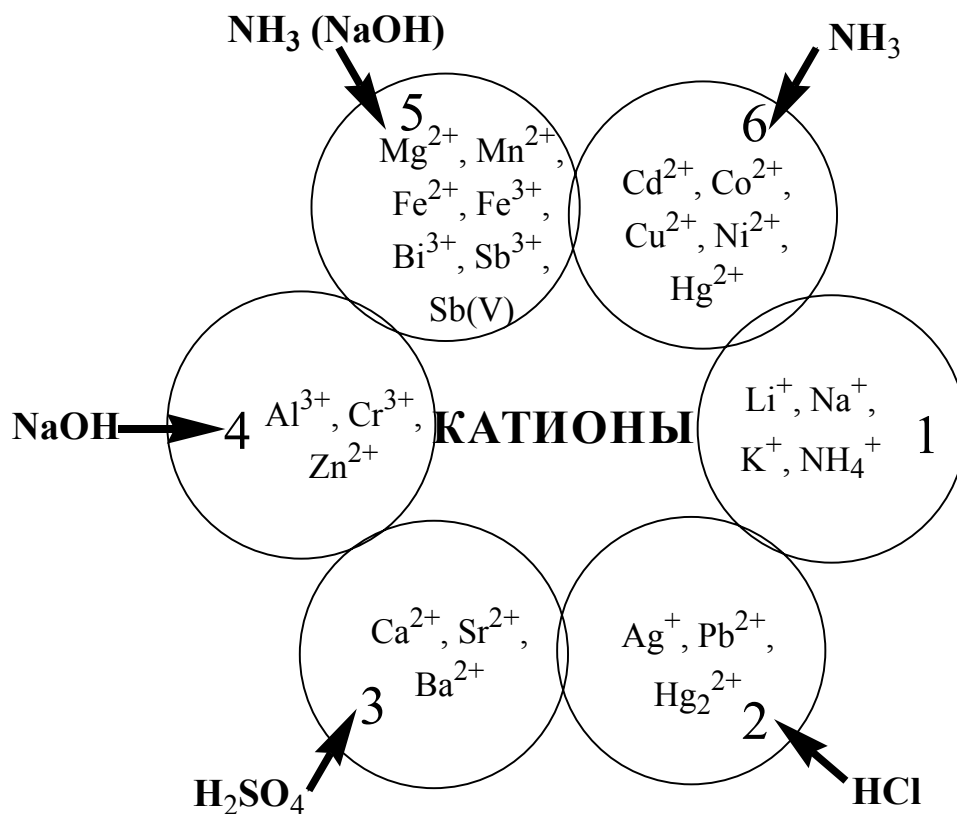


- **экстракция**



2.3. Общая характеристика, классификация и способы обнаружения катионов

Согласно кислотно-основной классификации катионы в зависимости от их отношения к растворам HCl, H₂SO₄, NaOH (или KOH) и NH₃ разделяют на 6 групп. Каждая из групп, за исключением первой, имеет свой групповой реагент.



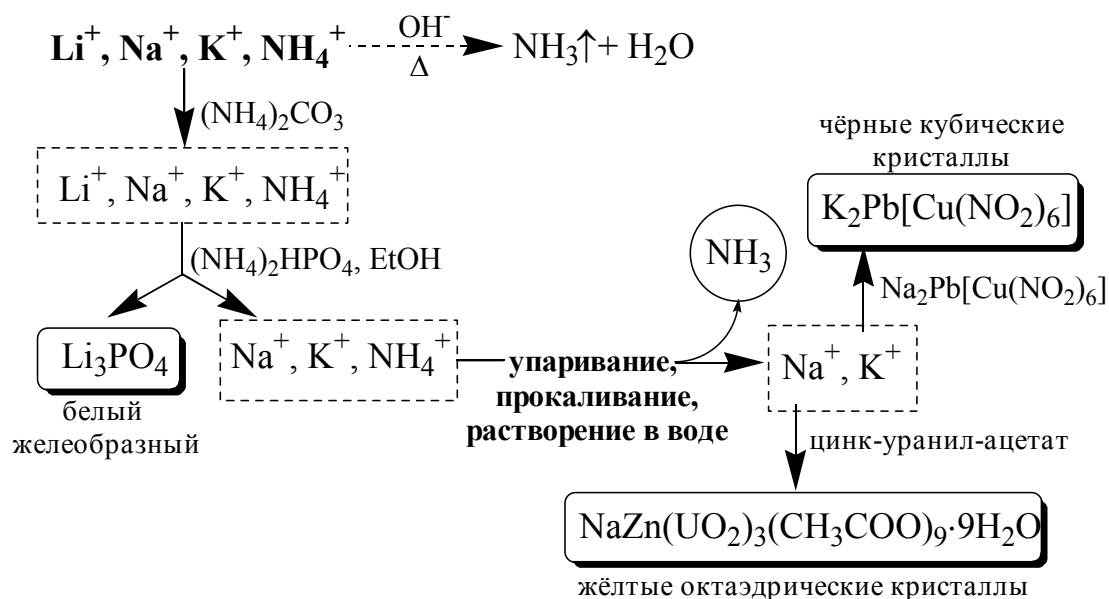
Первая аналитическая группа катионов

К первой аналитической группе катионов относятся катионы K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Li⁺. Группового реагента не имеют. Ионы NH₄⁺ и K⁺ образуют малорастворимые гексанитрокобальтаты, перхлораты, хлорплатинаты, а также малорастворимые соединения с некоторыми крупными органическими анионами, например, дипикриламином, тетрафенилборатом, гидротартратом. Водные растворы солей катионов I группы, за исключением солей, образованных окрашенными анионами, бесцветны.

Раздел 1

Гидратированные ионы K^+ , Na^+ , Li^+ являются очень слабыми кислотами, более выражены кислотные свойства у NH_4^+ ($pK_a = 9,24$). Несклонны к реакциям комплексообразования. В окислительно-восстановительных реакциях ионы K^+ , Na^+ , Li^+ не участвуют, так как имеют постоянную и устойчивую степень окисления, ионы NH_4^+ обладают восстановительными свойствами.

Обнаружение катионов I аналитической группы проводят по следующей схеме



Обнаружению K^+ , Na^+ , Li^+ мешают катионы p- и d-элементов, которые удаляют, осаждая их $(NH_4)_2CO_3$. Обнаружению K^+ мешает NH_4^+ , который удаляют прокаливанием сухого остатка или связыванием с формальдегидом:

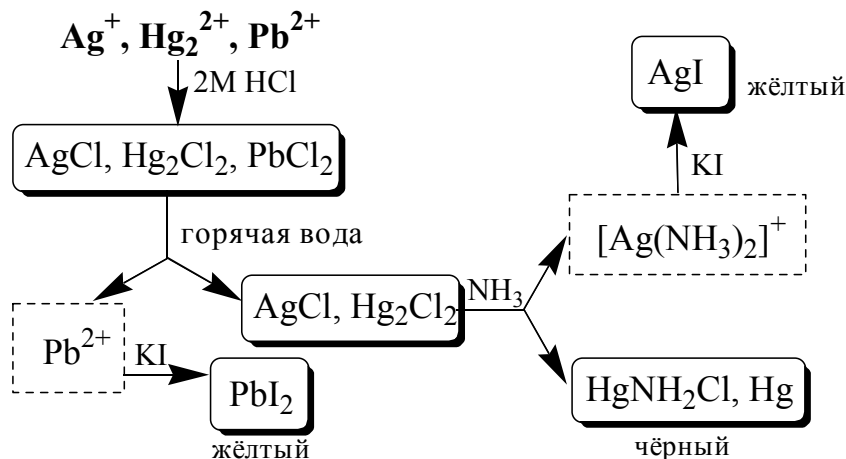


Вторая аналитическая группа катионов

Ко второй аналитической группе относятся катионы Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} . Катионы данной группы образуют малорастворимые гидроксиды, хлориды, хроматы, карбонаты, сульфаты, сульфиды, иодиды, арсенаты, арсениты. Большинство солей в растворе бесцветны. Окрашены хроматы, дихроматы, иодиды, сульфиды и др. В присутствии восстановителей ионы Ag^+ и Hg_2^{2+} восстанавливаются до элементарного состояния. Сильные окислители окисляют Pb^{2+} в $Pb(IV)$, Hg_2^{2+} в Hg^{2+} . Катионы данной группы склонны к образованию комплексных соединений. Групповым реагентом является хлороводородная кислота, осаждающая Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} в виде белых осадков $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$. Осадок $AgCl$ темнеет на свету в результате восстановления Ag^+ до Ag . Осадок $AgCl$ растворим в концентрированных растворах HCl и

хлоридов и легко растворяется в растворе NH_3 . Осадок Hg_2Cl_2 при действии NH_3 чернеет вследствие образования Hg . Осадок PbCl_2 растворяется в избытке HCl и хлорид-ионов, а также в горячей воде.

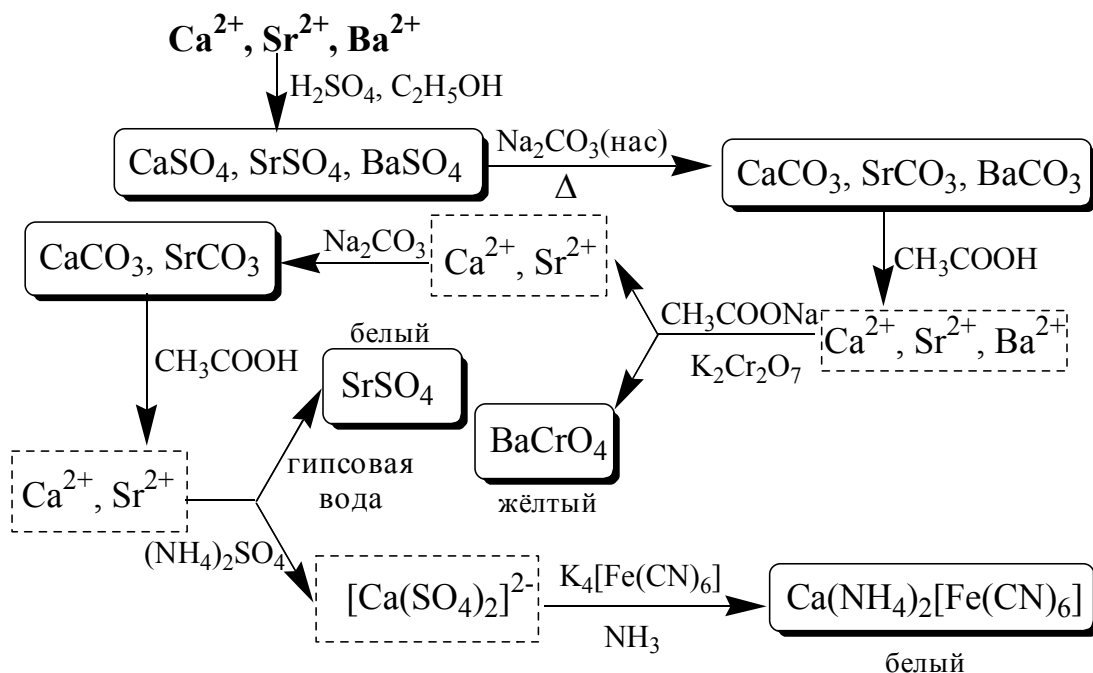
Схема систематического анализа:



Третья аналитическая группа катионов

К третьей аналитической группе относятся катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Образуют малорастворимые карбонаты, сульфаты, хроматы, фосфаты, оксалаты, фториды. В водных растворах бесцветны. К реакциям комплексообразования несклонны. Степень окисления постоянна и равна +2. Групповым реагентом является разбавленная H_2SO_4 . Осадки сульфатов не растворяются в кислотах и щелочах. Для полноты осаждения к раствору прибавляют этанол.

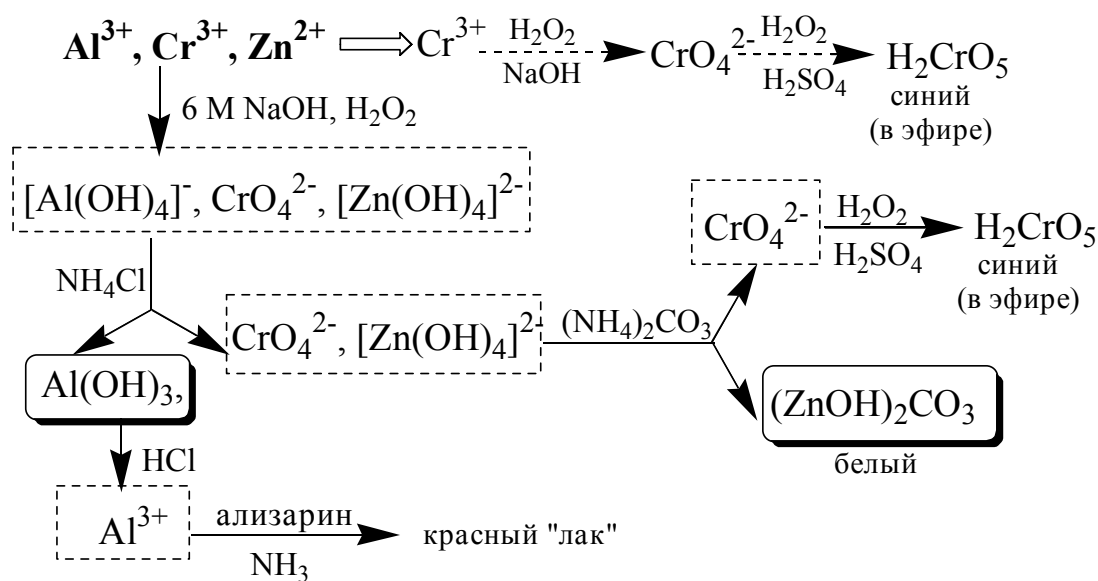
Схема систематического анализа:



Четвёртая аналитическая группа катионов

К четвёртой аналитической группе относятся катионы Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} . Образуют малорастворимые гидроксиды, фосфаты, карбонаты, сульфиды. Сульфиды и карбонаты алюминия и хрома при взаимодействии с водой образуют гидроксид металла и H_2S (сульфиды) или CO_2 (карбонаты). В водных растворах катионы данной группы, за исключением $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, бесцветны. Гидратированные катионы четвёртой группы обладают выраженными кислотными свойствами. Образуют комплексные соединения, например, $[Al(OH)_4]^-$. Ионы Al^{3+} и Zn^{2+} имеют постоянную степень окисления. Ионы Cr^{3+} могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. Групповым реагентом является $NaOH$, в избытке которого гидроксиды катионов четвёртой аналитической группы, обладающие амфотерными свойствами, растворяются с образованием комплексных соединений типа $[Al(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Схема систематического анализа

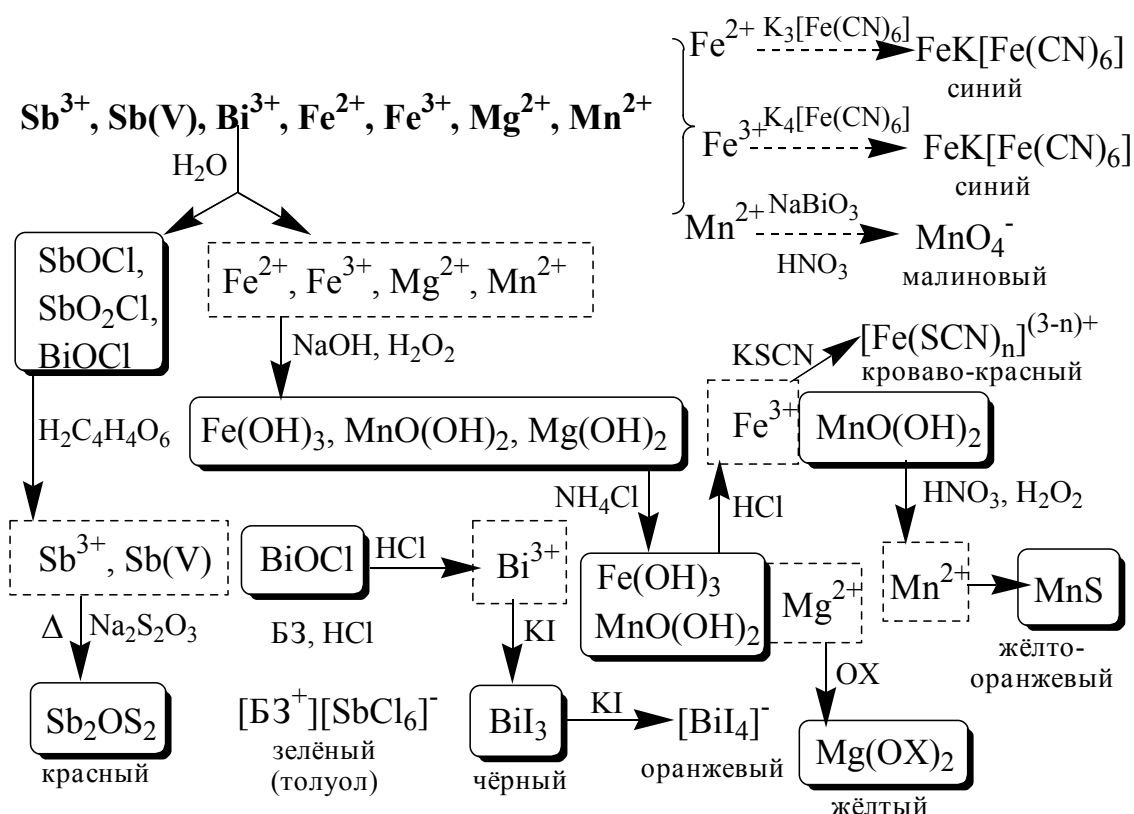


Пятая аналитическая группа катионов

К пятой аналитической группе относятся катионы Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$ и $Sb(V)$. Образуют малорастворимые гидроксиды, карбонаты, сульфиды (кроме Mg^{2+}), фосфаты. Растворы солей магния, висмута (III) и сурьмы (III, V) бесцветны. Растворы солей $Fe(II)$ имеют бледно-зелёную окраску, $Fe(III)$ - от жёлтой до коричневой (вследствие образования гидроксокомплексов) и $Mn(II)$ - бледно-розовую окраску. Разбавленные растворы солей $Fe(II)$ и $Mn(II)$ бесцветны. Ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , $Sb(III)$ и $Sb(V)$ способны образовывать комплексные соединения, например, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[SbCl_6]^{3-}$, $[SbCl_6]^-$, $[BiI_4]^-$. Все катионы данной группы (кроме Mg^{2+}) проявляют

окислительно-восстановительные свойства: Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb(V) - окислители; Fe^{2+} , Sb(III) - восстановители. Групповым реагентом является раствор NH_3 , от действия которого выпадают в осадок гидроксиды: белые Mg(OH)_2 , Mn(OH)_2 , Fe(OH)_2 , Bi(OH)_3 , Sb(OH)_3 , SbO(OH)_3 и красно-бурый Fe(OH)_3 . Окраска Fe(OH)_2 с течением времени изменяется до зелёной, а затем образуется красно-бурый Fe(OH)_3 . Осадки гидроксидов растворяются в кислотах и не растворяются в избытке щёлочи и аммиака.

Схема систематического анализа

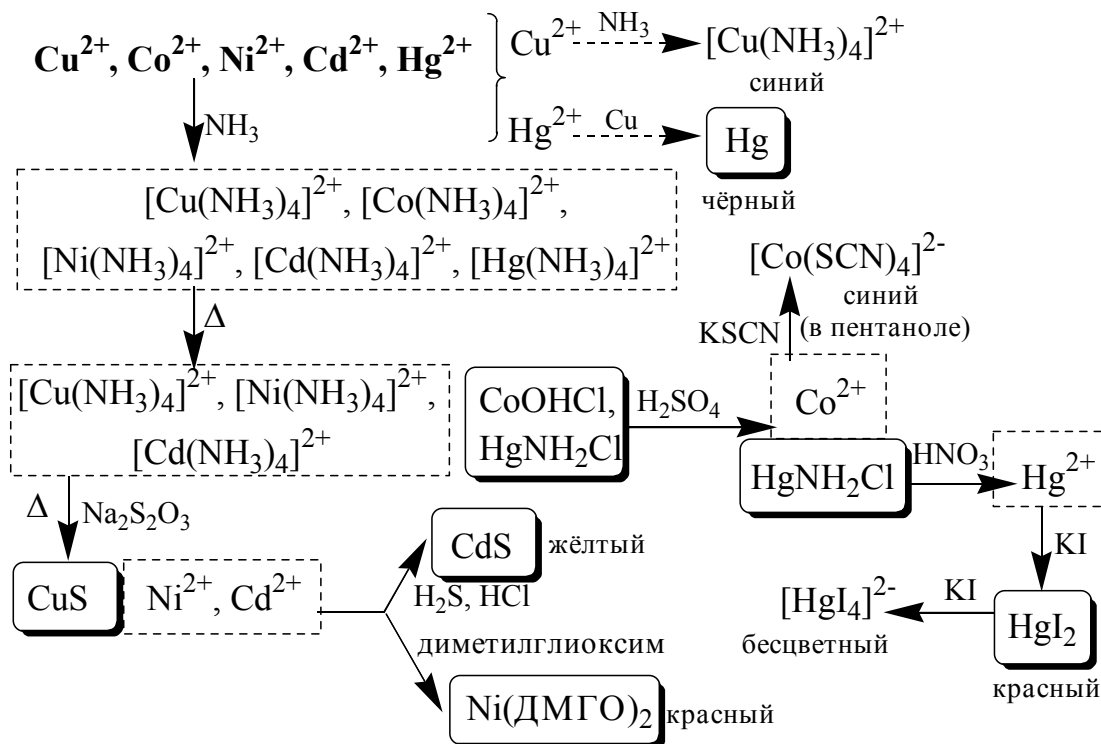


Шестая аналитическая группа катионов

К шестой аналитической группе относятся катионы Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и Hg^{2+} . Образуют малорастворимые сульфиды, карбонаты, оксалаты, фосфаты, арсенаты, силикаты, хроматы, иодиды меди (I) и ртути (II). Большинство растворимых в воде солей окрашены: соли никеля - зелёные, кобальта - красные, меди - синие. Характерным свойством катионов VI группы является способность образовывать комплексные соединения, в том числе внутриклеточные соединения с органическими реагентами. Все катионы VI аналитической группы, за исключением Cd^{2+} , участвуют в реакциях окисления-восстановления. Ионы Hg^{2+} и Cu^{2+} проявляют себя как окислители, ионы Co^{2+} и Ni^{2+} - как восстановители. Групповым реагентом является раствор NH_3 . Гидроксиды катионов данной группы растворяются в

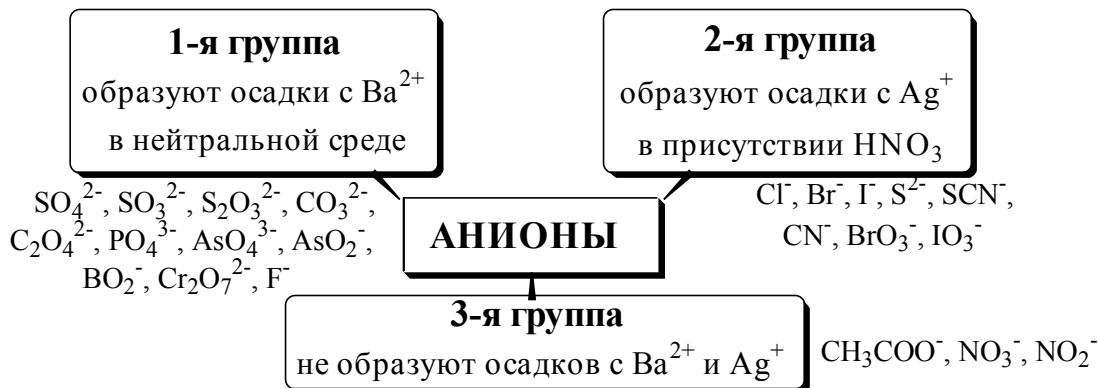
избытке аммиака с образованием окрашенных аммиачных комплексов (катион тетраамминртути – бесцветный).

Схема систематического анализа

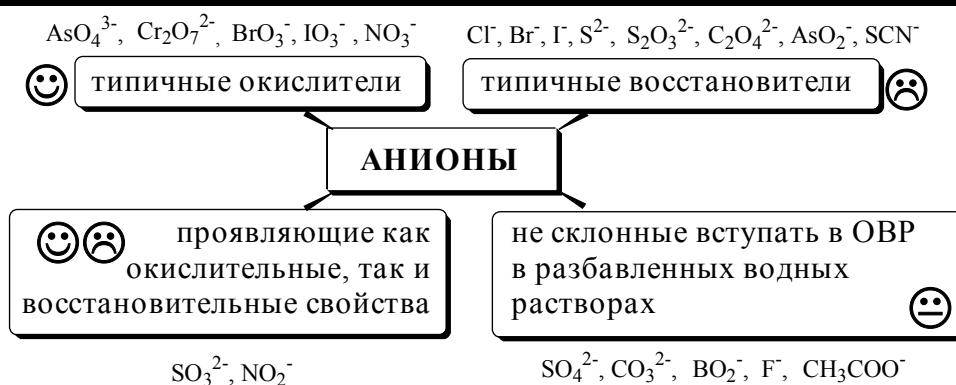


2.4. Общая характеристика, классификация и способы обнаружения анионов

Реакции обнаружения анионов могут быть основаны на их окислительно-восстановительных свойствах, способности образовывать малорастворимые соединения, а также на взаимодействии с кислотами с образованием газообразных продуктов. Классификации анионов не являются строго установленными. Например, в зависимости от растворимости солей бария и серебра анионы разделяют на:

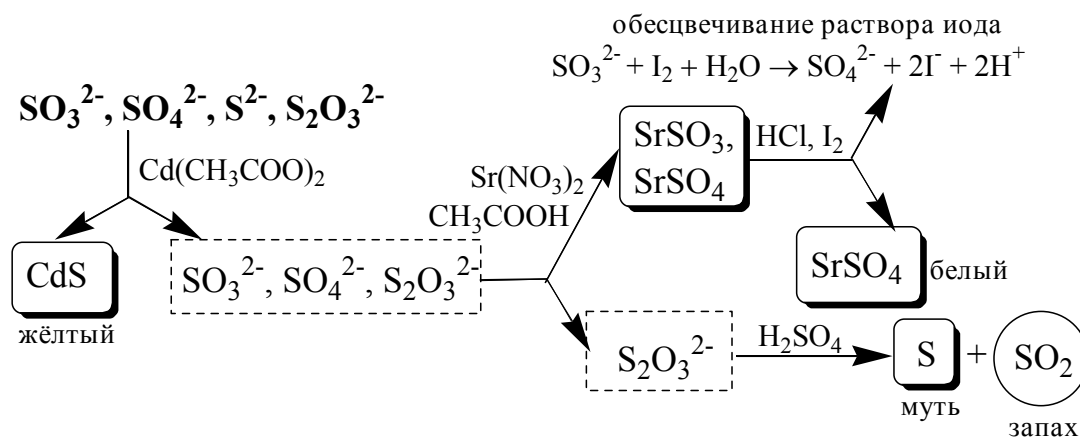


По окислительно-восстановительным свойствам анионы можно разделить на следующие группы:

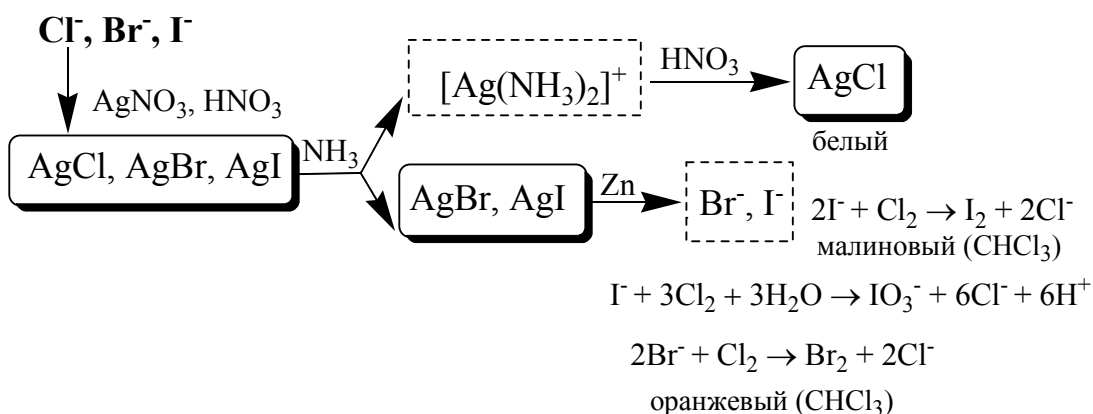


Анионы обычно обнаруживают дробным методом, и групповые реагенты используют только для установления наличия или отсутствия анионов той или иной группы. Обнаружение некоторых анионов может проводиться систематическим методом:

Систематический анализ смеси серусодержащих анионов



Систематический анализ смеси Cl^- , Br^- , I^- - ионов



Обнаружение анионов целесообразно начинать с предварительных испытаний:

- установление pH раствора

Если среда кислая ($\text{pH} < 2$), в ней не могут присутствовать анионы летучих и неустойчивых кислот (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , NO_2^-). Кроме того, в кислой среде в растворе не могут одновременно присутствовать анионы-окислители и анионы восстановители.

- **испытание на выделение газообразных веществ под действием разбавленных кислот**

Исследуемый раствор обрабатывают 1 М H_2SO_4 . Выделение CO_2 указывает на присутствие CO_3^{2-} , SO_2 - SO_3^{2-} , NO_2^- - NO_2^- , одновременно SO_2 и осадка S - на присутствие $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Выделение I_2 говорит об одновременном присутствии I и анионов-окислителей.

- **испытание на присутствие анионов I группы.**

К исследуемому раствору добавляют раствор BaCl_2 при pH 7-9. Отсутствие осадка указывает на отсутствие анионов I группы, хотя $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, VO_2 образуют осадки с BaCl_2 в концентрированных растворах.

- **испытание на присутствие анионов II группы**

К исследуемому раствору добавляют раствор AgNO_3 в присутствии разбавленного раствора HNO_3 . Отсутствие осадка указывает на отсутствие анионов II группы.

- **испытание на присутствие анионов-окислителей.**

К исследуемому раствору добавляют раствор KI в присутствии разбавленной H_2SO_4 . Если при этом не выделяется I_2 , то анионы-окислители отсутствуют.

- **испытание на присутствие анионов-восстановителей**

К исследуемому раствору добавляют раствор KMnO_4 в нейтральной среде и нагревают. Выпадение темно-бурого осадка указывает на присутствие анионов-восстановителей. Дополнительно можно проверить наличие сильных восстановителей по обесцвечиванию раствора I_2 .

Далее проводят реакции обнаружения анионов, отсутствие которых не было доказано в предварительных испытаниях. Раствор, в котором проводят обнаружение, не должен содержать никаких катионов кроме K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Мешающие катионы удаляют путем кипячения с раствором Na_2CO_3 (готовят «содовую вытяжку»).

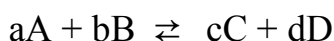
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3.1. Общая характеристика химического равновесия. Константа химического равновесия

Большинство химических реакций, используемых в аналитической химии, можно считать обратимыми. Протекание обратимой химической реакции в закрытой системе приводит к установлению химического равновесия.



Все химические равновесия характеризуются соответствующими константами химического равновесия. Выражение для константы химического равновесия можно получить, используя термодинамический или кинетический подход. Рассмотрим вначале идеальный случай, когда химическая реакция протекает в идеальном растворе - гипотетической системе, в которой взаимодействия между всеми компонентами одинаковы и не зависят от природы частиц. Пусть имеется следующее химическое равновесие



$$\Delta G = \sum v_i \mu_i \quad \mu_X = \mu_X^0 + RT \ln[X]$$

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, следовательно

$$c(\mu_C^0 + RT \ln[C]) + d(\mu_D^0 + RT \ln[D]) - a(\mu_A^0 + RT \ln[A]) - b(\mu_B^0 + RT \ln[B]) = 0$$

$$c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT(c \ln[C] + d \ln[D] - a \ln[A] - b \ln[B])$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Так как ΔG^0 , находящаяся в левой части полученного уравнения, является постоянной величиной, то и произведение, стоящее в правой части этого уравнения - также постоянная величина.

Отношение произведения концентраций находящихся в состоянии равновесия продуктов химической реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к соответствующему произведению равновесных концентраций реагирующих веществ называется **константой химического равновесия** (K)

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

← закон действия масс
для химического равновесия

3.2. Активность и коэффициент активности

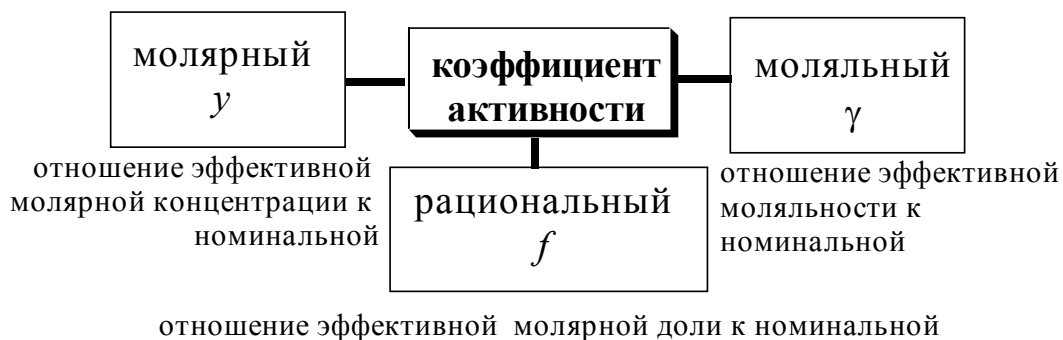
Несмотря на то, что термодинамика не учитывает процессы, происходящие в реальных растворах, например, притяжение и отталкивание ионов, термодинамические закономерности, выведенные для идеальных растворов, можно применить и для реальных растворов, если заменить концентрации активностями.

Активность (a) - такая концентрация вещества в растворе, при использовании которой свойства данного раствора могут быть описаны теми же уравнениями, что и свойства идеального раствора.

Активность может быть как меньше, так и больше номинальной концентрации вещества в растворе. Активность чистого растворителя, а также растворителя в не слишком концентрированных растворах принимается равной 1. За 1 принимается также активность твёрдого вещества, находящегося в осадке, или жидкости, не смешивающейся с данным раствором. В бесконечно разбавленном растворе активность растворённого вещества совпадает с его концентрацией.

Отношение активности вещества в данном растворе к его концентрации называется **коэффициентом активности**.

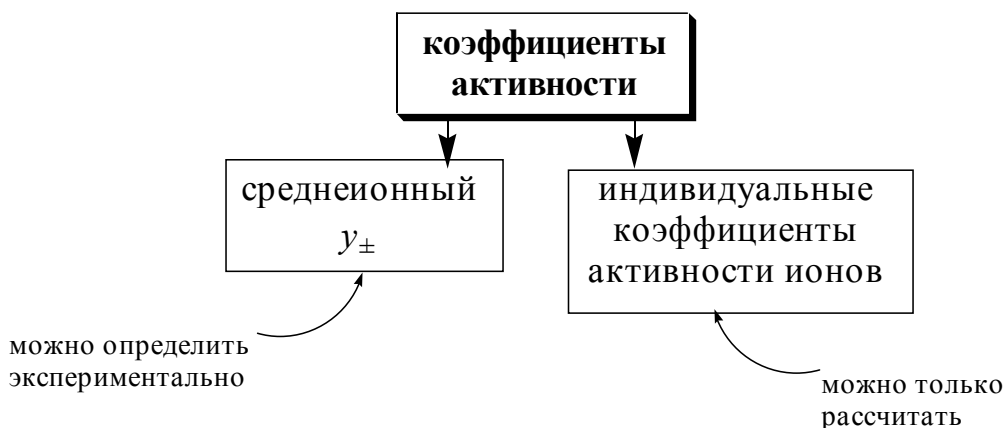
Коэффициент активности - это своеобразный поправочный коэффициент, показывающий, насколько реальность отличается от идеала.



3.3. Отклонения от идеальности в растворах сильных электролитов

Особенно заметное отклонение от идеальности имеет место в растворах сильных электролитов. Это отражается, например, на их температурах кипения, плавления, давлении пара над раствором и, что особенно важно для аналитической химии, на величинах констант различных равновесий, протекающих в таких растворах.

Для характеристики активности электролитов используют:



Для электролита A_mB_n :

$$y_{\pm} = \sqrt{(m+n) y_A^m y_B^n}$$

Величина, которая учитывает влияние концентрации (C) и заряда (z) всех ионов, присутствующих в растворе, на активность растворённого вещества, называется **ионной силой** (I).

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Пример 3.1. В 1,00 л водного раствора содержится 10,3 г NaBr, 14,2 г Na_2SO_4 и 1,7 г NH_3 . Чему равна ионная сила такого раствора?

$$C(NaBr) = \frac{m}{MV} = \frac{10,3}{103 \cdot 1,00} = 0,100 \text{ моль/л}$$

$$C(Na_2SO_4) = \frac{14,2}{142 \cdot 1,00} = 0,100 \text{ моль/л}$$

$$C(Na^+) = 0,300 \text{ моль/л}, C(Br^-) = 0,100 \text{ моль/л}, C(SO_4^{2-}) = 0,100 \text{ моль/л}$$

$$I = 0,5 \cdot [0,300 \cdot (+1)^2 + 0,100 \cdot (-1)^2 + 0,100 \cdot (-2)^2] = 0,400 \text{ моль/л}$$

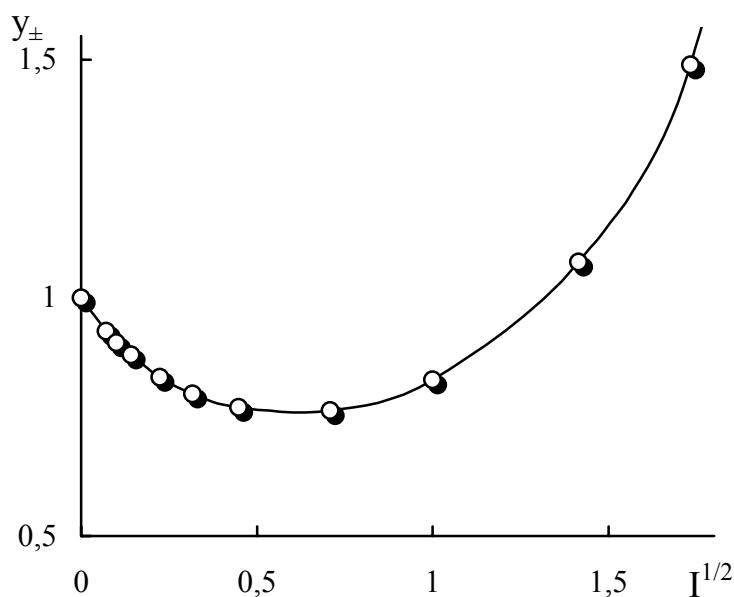


Рис. 3.1. Влияние ионной силы на среднеионный коэффициент активности HCl

На рис. 3.1 показан пример влияния ионной силы на активность электролита (HCl). Аналогичная зависимость коэффициента активности от ионной силы наблюдается также у HClO₄, LiCl, AlCl₃ и многих других соединений. У некоторых электролитов (NH₄NO₃, AgNO₃) зависимость коэффициента активности от ионной силы является монотонно убывающей.

Универсального уравнения, с помощью которого можно было бы рассчитать коэффициент активности любого электролита при любой величине ионной силы, не существует. Для описания зависимости коэффициента активности от ионной силы в очень разбавленных растворах (до $I < 0,01$) можно использовать **предельный закон Дебая-Хюккеля**

$$\lg y = -Az^2 \sqrt{I}$$

где A - коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости среды; для водного раствора (298K) $A \approx 0,511$.

Данное уравнение было получено голландским физиком П. Дебаем и его учеником Э. Хюккелем исходя из следующих предположений. Каждый ион был представлен в виде точечного заряда (т.е. размер иона не учитывался), окружённого в растворе *ионной атмосферой* - областью пространства сферической формы и определённого размера, в которой содержание ионов противоположного знака по отношению к данному иону больше, чем вне её. Заряд ионной атмосферы равен по величине и противоположен по знаку заряду создавшего её центрального иона. Между центральным ионом и окружающей его

ионной атмосферой существует электростатическое притяжение, которое стремится стабилизировать данный ион. Стабилизация приводит к понижению свободной энергии иона и уменьшению его коэффициента активности. В предельном уравнении Дебая-Хюккеля природа ионов не учитывается. Считается, что при малых значениях ионной силы коэффициент активности иона не зависит от его природы.

При увеличении ионной силы до 0,01 и больше предельный закон начинает давать всё большую и большую погрешность. Это происходит потому, что реальные ионы имеют определённый размер, вследствие чего их нельзя упаковать так плотно, как точечные заряды. При увеличении концентрации ионов происходит уменьшение размеров ионной атмосферы. Так как ионная атмосфера стабилизирует ион и уменьшает его активность, то уменьшение её размера приводит к менее значительному уменьшению коэффициента активности.

Для расчёта коэффициентов активности при ионных силах порядка 0,01 - 0,1 можно использовать **расширенное уравнение Дебая-Хюккеля**:

$$\lg y = - \frac{Az^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

где $B \approx 0,328$ ($T = 298K$, a выражено в Å), a - эмпирическая константа, характеризующая размеры ионной атмосферы.

При более высоких значениях ионной силы (до ~ 1) количественную оценку коэффициента активности можно проводить по **уравнению Дэвиса**.

$$\lg y = -Az^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right]$$

В данном уравнении a принято равным 3,05, поэтому произведение Ba равно 1. Фактор 0,2I учитывает образование ионных пар, изменение диэлектрической проницаемости и т.д.

В ещё более концентрированных растворах начинают сильно проявляться индивидуальные особенности ионов, поэтому **уравнения, описывающие экспериментальные данные для таких растворов, нет**. У одних электролитов коэффициент активности уменьшается, что может быть обусловлено образованием ионных пар, у других он увеличивается - за счёт уменьшения не принимающих участие в гидратации молекул воды и по другим причинам.

Пример 3.2. Рассчитать коэффициенты активности иона H^+ при ионной силе 0,010 и 0,10.

При $I = 0,010$ $\lg y(\text{H}^+) = -0,511 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,010} = -0,0511$;

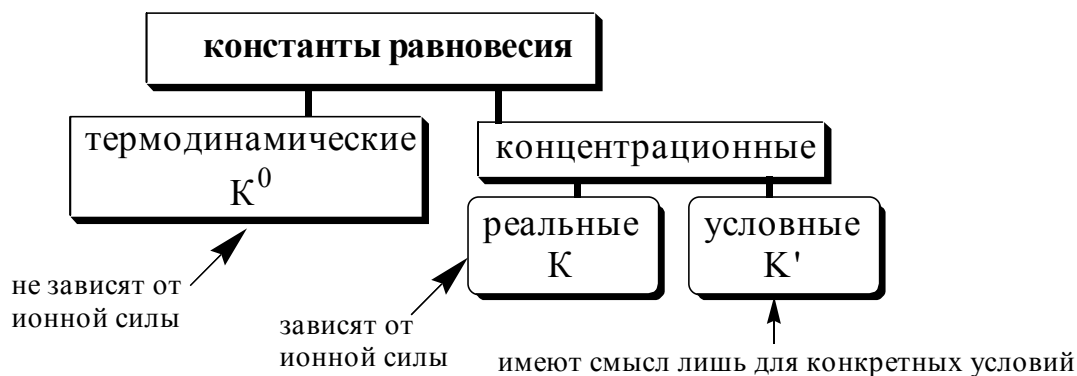
$$y = 10^{-0,0511} = 0,89.$$

При $I = 0,10$ $\lg y(\text{H}^+) = -\frac{0,511 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,10}}{1 + 0,328 \cdot 9 \cdot \sqrt{0,10}} = -0,0836$,

$$y(\text{H}^+) = 10^{-0,0836} = 0,82$$

3.4. Виды констант химического равновесия, используемые в аналитической химии

В аналитической химии используются



Для равновесия $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

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

$$K' = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

Под **равновесной концентрацией** (обозначают - []) понимают концентрацию определённой формы вещества, участвующего в равновесии. Сумма равновесных концентраций всех форм существования данного вещества называется его **общей концентрацией** (C), например, для аммиака - $C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$.

Отношение равновесной концентрации определённой формы вещества к общей концентрации этого вещества называется **молярной долей данной формы вещества**, например:

$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_3]}{C_{\text{NH}_3}}$$

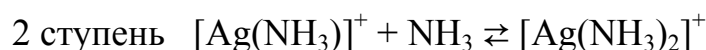
Различные виды констант равновесия связаны между собой следующим образом:

$$K = K^0 \frac{y_A^a y_B^b}{y_C^c y_D^d}$$

$$K' = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d}$$

Для удобства многие константы равновесия разных типов имеют свои обозначения, например, K_a - константа кислотности, K_{SH} - константа автопротолиза растворителя, K_S - произведение растворимости.

Некоторые из равновесий, используемые в аналитической химии (протолитические равновесия с участием многоосновных кислот и многокислотных оснований, процессы комплексообразования), протекают ступенчато. Константы равновесия, характеризующие каждую ступень, называются **ступенчатыми**. Произведение ступенчатых констант называется **общей константой равновесия**. Общая константа не описывает реально существующего равновесия, но более удобна для расчётов. Например:



$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} \quad K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

Часто вместо значений констант равновесия используют их десятичные логарифмы (если константа очень большая) или отрицательные десятичные логарифмы (если она, наоборот, значительно меньше единицы). Отрицательный десятичный логарифм константы равновесия называется **показателем данной константы (рК)**.

3.5. Общие принципы расчёта состава равновесных систем

Для определения состава равновесной смеси при определённых условиях используют концентрационные константы равновесия, а также уравнения материального баланса и электронейтральности.

Уравнение материального баланса основано на том, что число атомов определённого элемента (или групп атомов определённого вида) в изолированной системе остаётся неизменным.

Например, для раствора, содержащего частицы Ag^+ , NH_3 , NH_4^+ , $Ag(NH_3)^+$ и $Ag(NH_3)_2^+$:

$$C_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Уравнение электронейтральности основано на том, что в закрытой системе суммарное число отрицательных зарядов должно быть равно числу положительных.

Например, для водного раствора Na_2S

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-]$$

Уравнения материального баланса и электронейтральности выполнимы для равновесных концентраций частиц, но не для активностей. Для расчётов следует использовать концентрационные константы равновесия, а не термодинамические. При малых ионных силах значения концентрационных и термодинамических констант незначительно отличаются друг от друга, поэтому для характеристики равновесий в разбавленных растворах допустимо использование термодинамических констант, значения которых приведены в справочниках.

Равновесия можно описывать графически. Графики, представляющие собой зависимость молярных долей компонентов системы от параметра, влияющего на состояние системы, называются **распределительными диаграммами**. Графики, представляющие собой зависимость логарифмов равновесных концентраций компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие, называются **концентрационно-логарифмическими диаграммами** (рис 3.2).

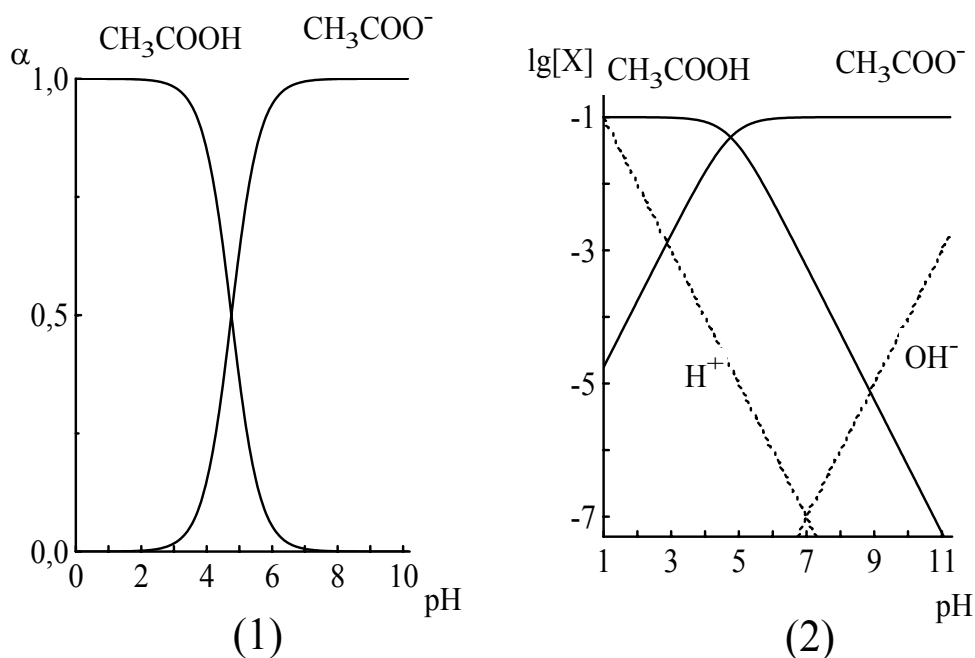
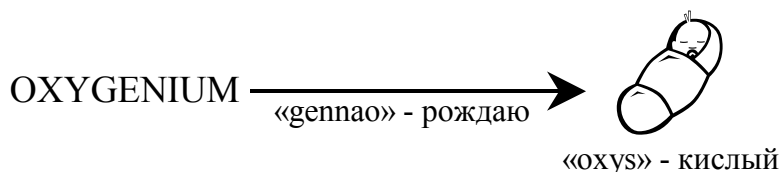


Рис. 3.2. Распределительная(1) и концентрационно-логарифмическая (2) диаграммы для уксусной кислоты

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

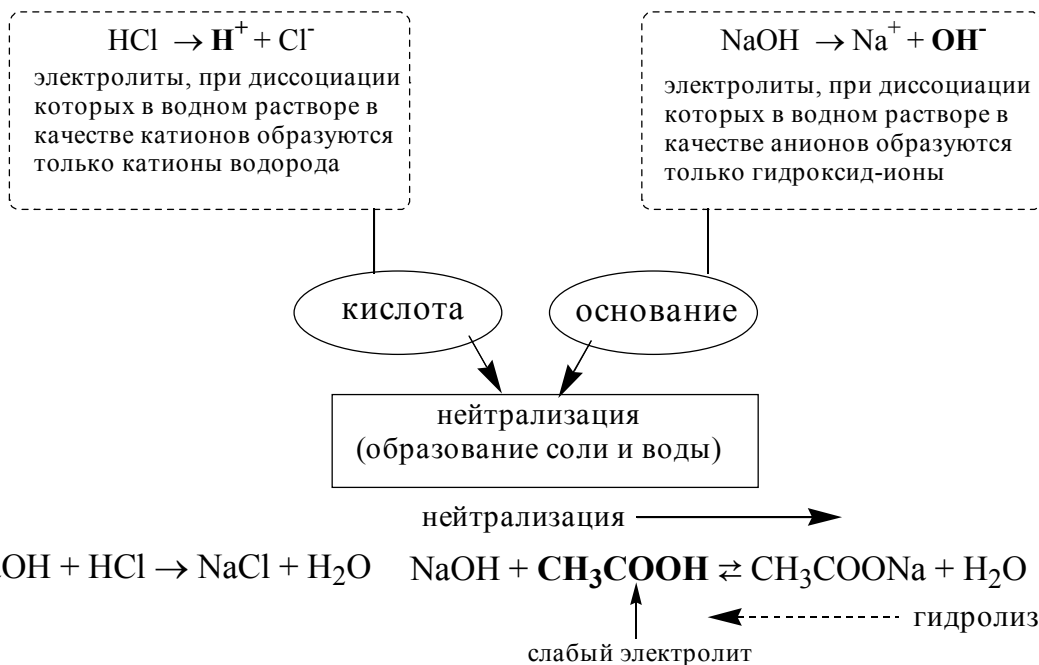
4.1. Важнейшие теории кислот и оснований

Первая научная теория кислотности была предложена в 1780-х годах А. Лавуазье. Согласно данной теории все кислоты должны были обязательно содержать атом кислорода, что и было отражено в названии этого элемента.



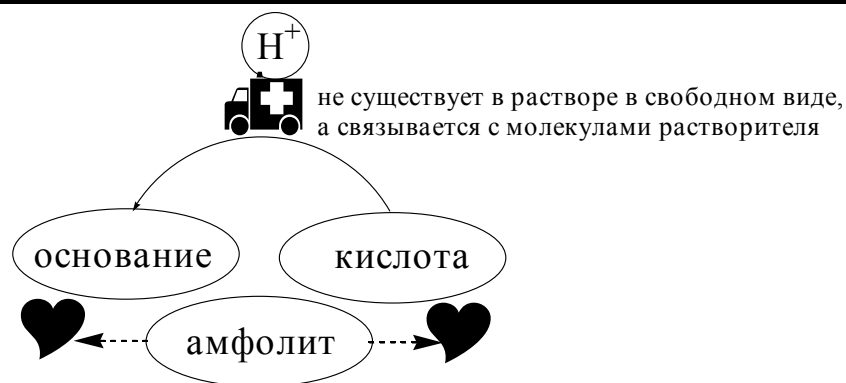
В 1816 году Г. Дэви высказал предположение, что в состав кислот должен обязательно входить атом водорода. В 1833 году Ю. Либих уточнил это определение - кислота - вещество, в состав которого входят атомы водорода, способные замещаться атомами металла.

В 1880-х годах С. Аррениус и В. Оствальд предложили **ионную теорию кислот и оснований**, согласно которой



В 1923 году почти одновременно появились ещё 2 теории кислот и оснований. Автором первой были датский химик И.Н. Брэнстед и английский химик Т.М. Лоури, а второй – американский физикохимик Г.Н. Льюис. Согласно теории Брэнстеда - Лоури, названной **протолитической теорией кислот и оснований**:

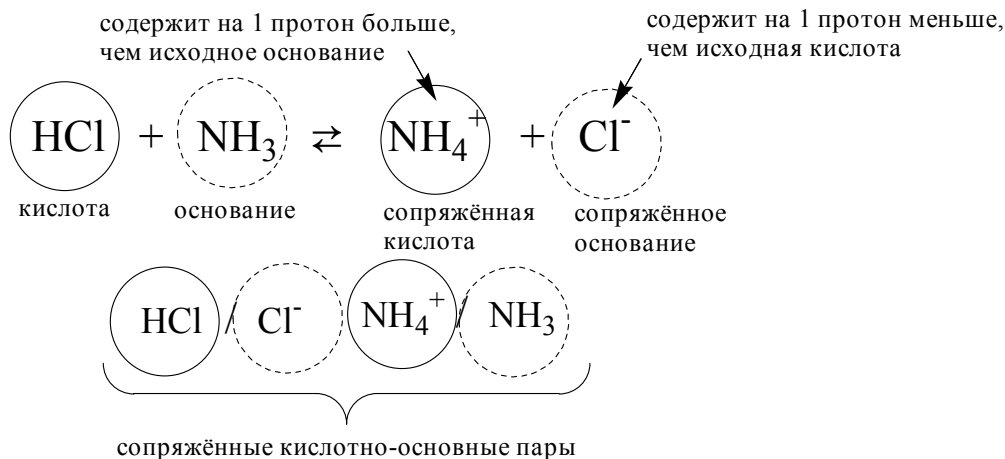
Раздел 1



Кислоты, основания и амфолиты могут быть как электронейтральными, так и иметь заряд.

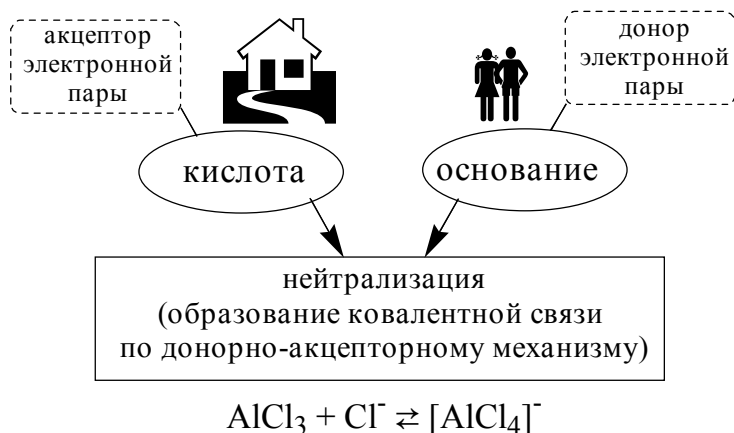
NH_4^+ , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	кислоты	HCl , CH_3COOH
CO_3^{2-}	основания	NH_3
HCO_3^-	амфолиты	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, NH_4CN

Кислотно-основное взаимодействие заключается в обратимом переносе протона от кислоты к основанию. Кислоты и основания существуют как сопряжённые пары. В процессе взаимодействия друг с другом кислота и основание не исчезают, например, образуя соль, а превращаются в новое основание и новую кислоту.



Понятие «соль» в протолитической теории вообще не используется и, тем более, отсутствует понятие «гидролиз соли». Так, например, тот факт, что раствор NH_4Cl имеет слабокислую среду, объясняется не гидролизом данной соли с образованием слабого электролита NH_4OH и сильного электролита HCl , а тем, что катион аммония является слабой кислотой. Более того, никакого «слабого электролита» NH_4OH на самом деле не существует (связь между атомами кислорода и азота не может быть ковалентной, так как азот не бывает пятивалентным).

Согласно теории Льюиса, названной **электронной теорией кислот и оснований**

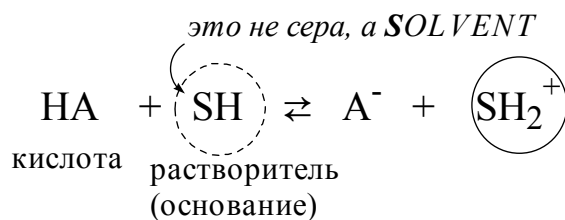


Основания Брэнстеда и основания Льюиса представляют собой одни и те же соединения, понятие «кислота» согласно протолитической и электронной теориям отличается.

В аналитической химии преимущественно используется протолитическая теория. Это связано с тем, что теория Льюиса имеет слишком общий характер и её трудно применить для количественных расчётов.

4.2. Количественное описание силы кислот и оснований

Для количественной характеристики силы кислот, находящихся в растворе, используют константу, характеризующую способность кислоты отдавать протон молекуле растворителя, выступающей в качестве основания. Такая константа называется **константой кислотности** (K_a).



$$K_a^0 = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{SH}_2^+}}{a_{\text{HA}}}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{SH}_2^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

Активность растворителя не входит в выражение константы, так как считается равной 1.

Для водных растворов

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Раздел 1



Силу оснований можно описывать двояко: с помощью **константы основности** (K_b) либо с помощью **константы кислотности сопряженной кислоты** (K_{BH^+} или K_a). В случае водных растворов данные константы описывают следующие равновесия:



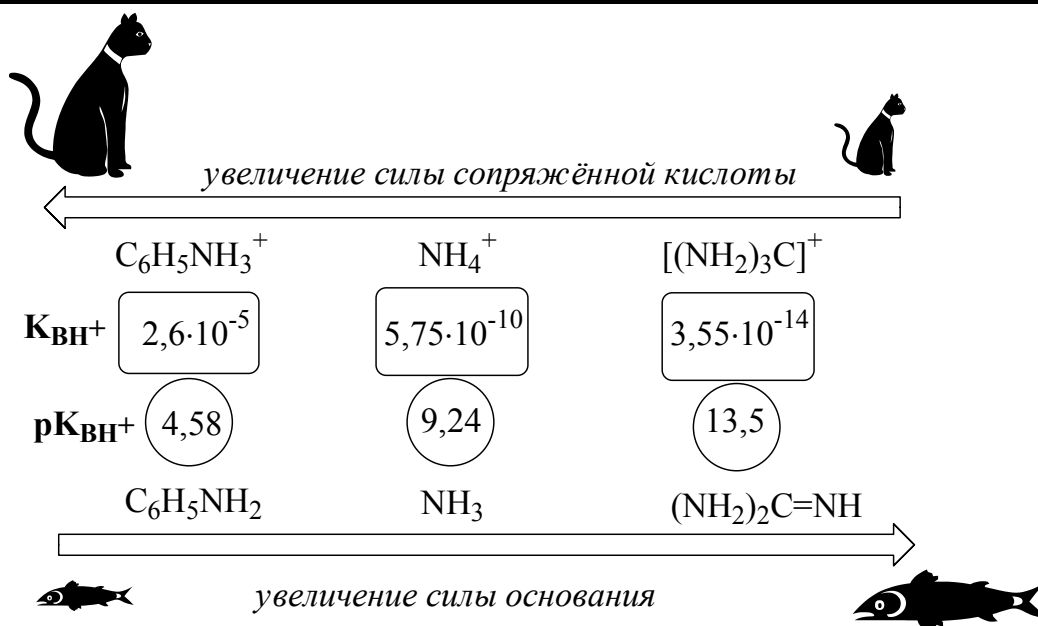
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$K_{BH^+} = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

Константа основности в современной аналитической химии практически не применяется. Это связано с тем, что при использовании данной константы, приходится работать с активностью (или концентрацией) гидроксид-ионов, в то время как среду раствора принято описывать с помощью концентрации ионов водорода. Кроме того, при использовании константы кислотности сопряженной кислоты все протолиты (и кислоты и основания) можно объединить в одну таблицу. Константа основности не несёт никакой новой информации, так как её легко рассчитать, зная величину константы кислотности сопряженной кислоты.

Обозначения K_{BH^+} и K_a равнозначны между собой. Первый из них мы в дальнейшем будем использовать в тех случаях, когда речь идёт о характеристике силы основания через сопряжённую с ним кислоту. Это особенно удобно в случае сложных органических молекул, содержащих несколько кислотных и основных центров.

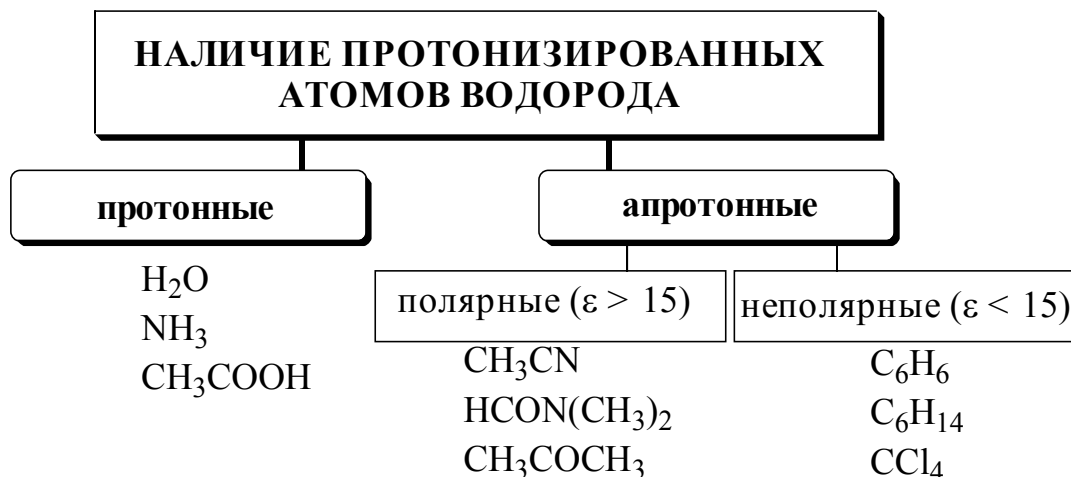
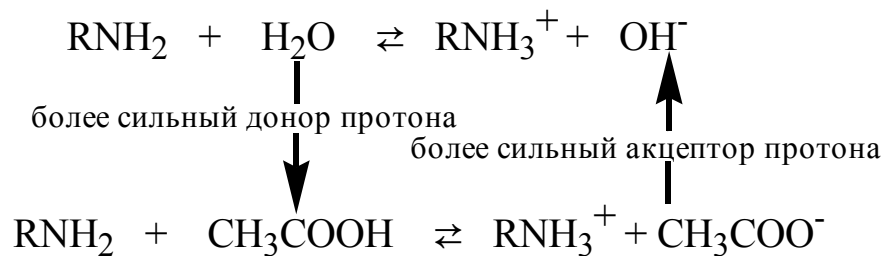
$$pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+}$$

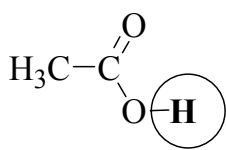


4.3. Влияние растворителя на кислотно-основные свойства растворённого вещества

Кислотно-основные свойства растворителя

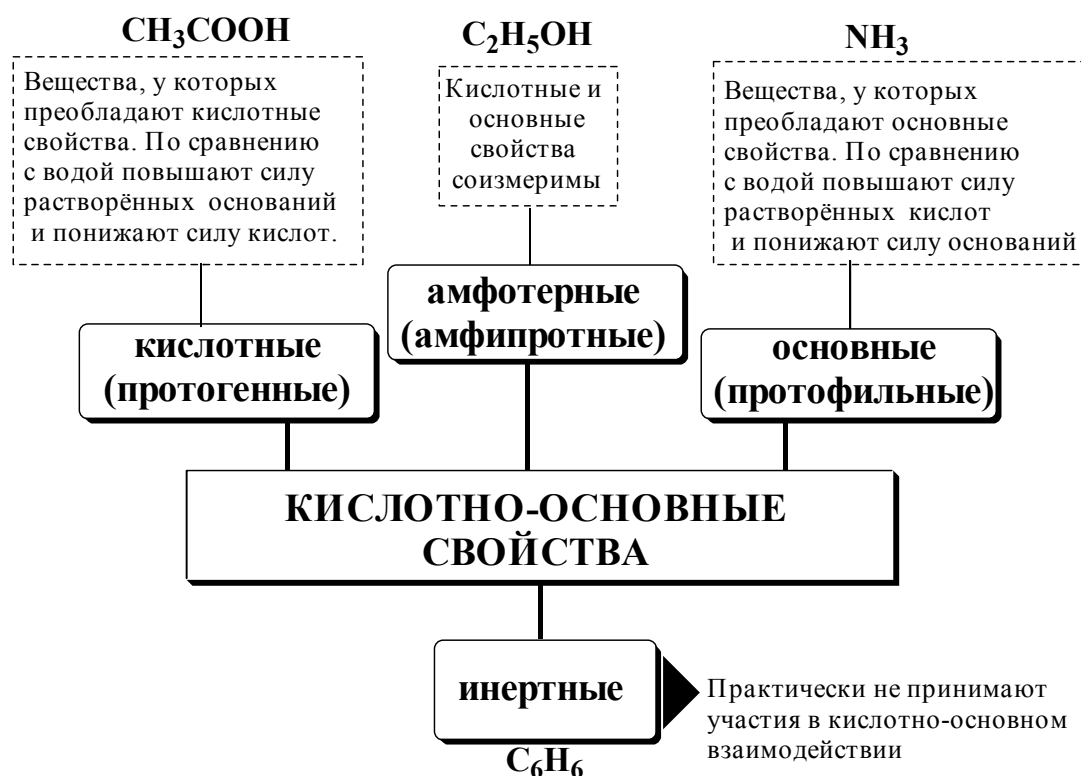
Сила кислоты зависит от природы взаимодействующего с ней основания, а сила основания - от взаимодействующей с ним кислоты. Например, первичный амин в воде является более слабым основанием, чем в уксусной кислоте.





Протонизированным называют атом водорода, связанный с атомом сильно электроотрицательного элемента и способный легко отщепляться от молекулы в виде протона (поэтому иногда его называют «подвижным»).

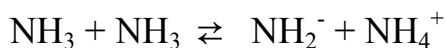
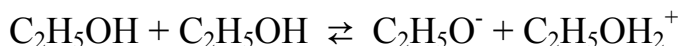
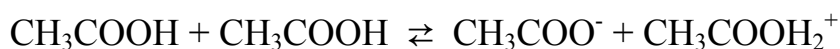
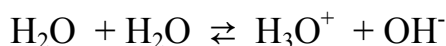
В зависимости от кислотно-основных свойств растворители бывают:



Протонные растворители могут относиться как к кислотным (уксусная кислота), так и к основным (аммиак) или амфотерным растворителям (вода). Одни из представителей полярных апротонных растворителей, например, диметилформамид, обладают основными свойствами, другие (кетоны, ацетонитрил, диметилсульфоксид), а также неполярные апротонные растворители вообще не склонны к реакциям кислотно-основного взаимодействия.

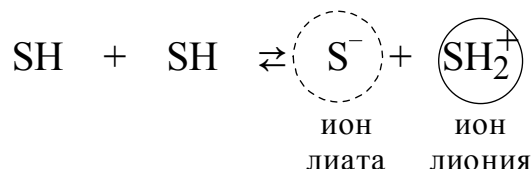
Автопротолиз растворителя. Константа автопротолиза

Автопротолизом называют процесс кислотно-основного взаимодействия между двумя молекулами вещества, при котором одна молекула ведёт себя как кислота, а вторая - как основание.



Автопротолизу в той или иной степени подвергается большинство растворителей. Однако у одних веществ он идёт более интенсивно, у других - менее интенсивно.

Рассмотрим реакцию кислотно-основного взаимодействия между двумя молекулами растворителя



Для чистого растворителя $a_{\text{SH}} = 1$, поэтому

$$K_{\text{SH}}^0 = a_{\text{SH}_2^+} \cdot a_{\text{S}^-} \quad K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$$

Полученная константа называется **константой автопротолиза** (K_{SH}).

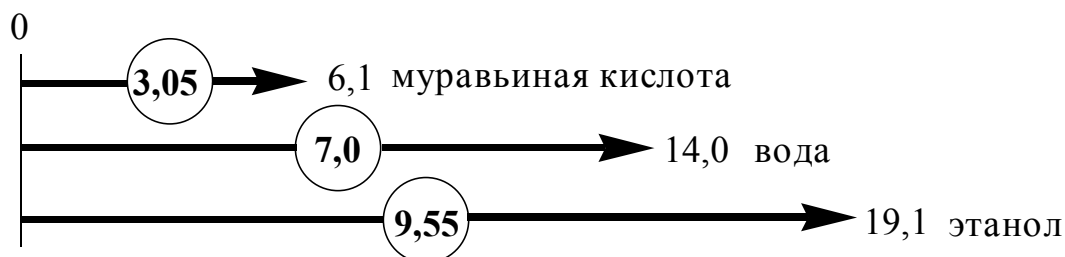
$$-\lg K_{\text{SH}} = \text{p}K_{\text{SH}}$$

В случае воды выражения для константы автопротолиза (обычно обозначается как K_{W}) выглядит следующим образом:

$$K_{\text{W}}^0 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} \quad K_{\text{W}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

При 25 °C $K_{\text{W}}^0 = 1,0 \cdot 10^{-14}$, $\text{p}K_{\text{W}} = 14,0$. При увеличении температуры константа автопротолиза воды увеличивается, а её показатель, соответственно, уменьшается.

Показатель константы автопротолиза является мерой протяжённости шкалы кислотности (от $a_{\text{SH}_2^+} = 1$ до $a_{\text{S}^-} = 1$) для данного растворителя. Величина, равная половине $\text{p}K_{\text{SH}}$, соответствует нейтральной среде для данного растворителя. В нейтральной среде $a_{\text{SH}_2^+} = a_{\text{S}^-}$.



Константа автопротолиза растворителя связывает между собой константы кислотности и основности частиц, образующих сопряжённую кислотно-основную пару. Например, для водных растворов:

$$K_b \cdot K_{BH^+} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \cdot \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = [OH^-][H_3O^+]$$

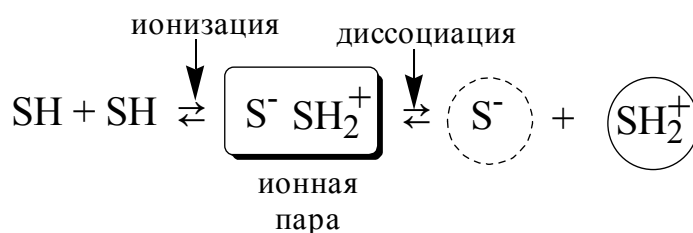
$$\boxed{pK_b + pK_{BH^+} = pK_w}$$

Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрической проницаемостью среды (ϵ) называют безразмерную величину, которая показывает, во сколько раз взаимодействие между двумя точечными электрическими зарядами в данной среде слабее, чем в вакууме.

Чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем лучше происходит диссоциация растворённого в нём электролита. Растворители, у которых $\epsilon > 15$, называются полярными, а те, у которых $\epsilon < 15$ - неполярными.

Диэлектрическая проницаемость влияет на величину константы автопротолиза.

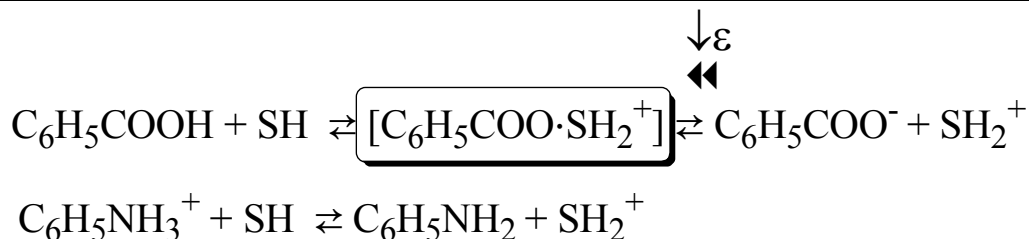


Если растворитель имеет малую диэлектрическую проницаемость, то константа диссоциации ионной пары будет также мала, следовательно, и значение константы автопротолиза будет небольшим.

растворитель	ϵ	pK_{SH}
HCOOH	57,0	6,1
CH ₃ COOH	6,2	14,4

Диэлектрическая проницаемость растворителя оказывает влияние на константу кислотности (или основности) растворённого вещества. При уменьшении ϵ величины данных констант уменьшаются. Причём у заряженных частиц они изменяются менее сильно, чем у незаряженных.

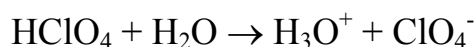
кислота	H ₂ O	CH ₃ OH	ΔpK_a
C ₆ H ₅ COOH	4,2	9,5	5,3
C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	4,6	6,1	1,5



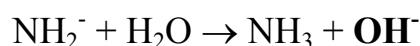
4.4. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания

Самая сильная кислота, которая может существовать и оставаться устойчивой в среде растворителя - ион лиония (в случае воды - это H_3O^+), а самое сильное основание - ион лиата (для воды OH^-). Кислоты, проявляющие более сильные кислотные свойства, чем ион лиония, и основания, проявляющие более сильные основные свойства, чем ион лиата, называются **сильными**.

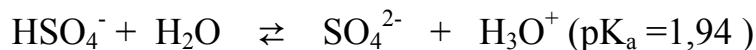
Для частицы H_3O^+ $\text{pK}_a = 0$, сильными считаются кислоты, у которых $\text{pK}_a < 0$. К ним относятся, например, HClO_4 , HI , HBr , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Экспериментально определить различия в силе кислотности у данных соединений практически невозможно. В водном растворе они все будут вести себя практически одинаково.



Основания, проявляющие более сильные основные свойства, чем ион OH^- ($\text{pK}_{\text{BH}^+} = 14$), в водном растворе также уравниваются по силе. К таким основаниям относятся NH_2^- , O^{2-} , CH_3^- , H^- и др.



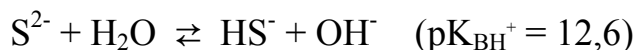
Кислоты, являющиеся более слабыми, чем ион лиония, и основания, проявляющие более слабыми основными свойствами, чем ион лиата (если только они не являются слишком слабыми кислотами или основаниями), проявляют индивидуальные свойства. У кислот средней силы величина pK_a находится в интервале примерно 0 - 4 (границы условны!).



У слабых кислот $\text{pK}_a > 4$:



Основания, имеющие pK_{BH^+} от 10 до 14, иногда называют основаниями средней силы, а основания, у которых $\text{pK}_{\text{BH}^+} < 10$, - слабыми.



Раздел 1

Уравнивание по силе кислот более сильных, чем ион лития, и оснований более сильных, чем ион натрия, а также очень слабых кислот и оснований называется **нивелирующим действием растворителя**.

Не слишком сильные и не слишком слабые кислоты и основания можно практически различить по силе. Растворитель оказывает на них **дифференцирующее действие** (рис. 4.1).

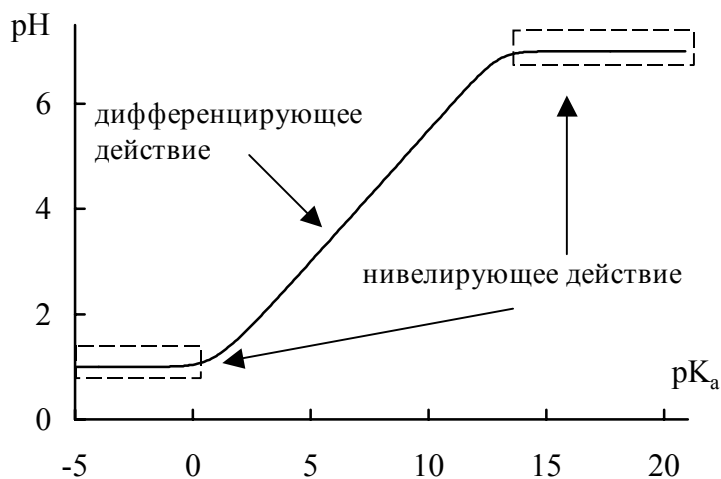
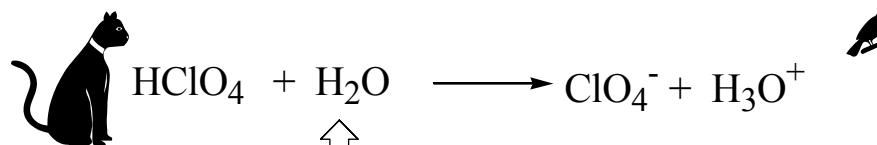
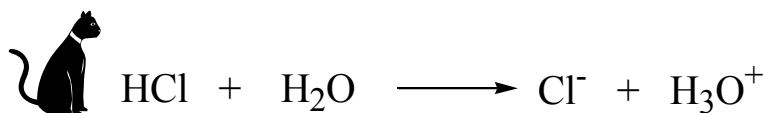


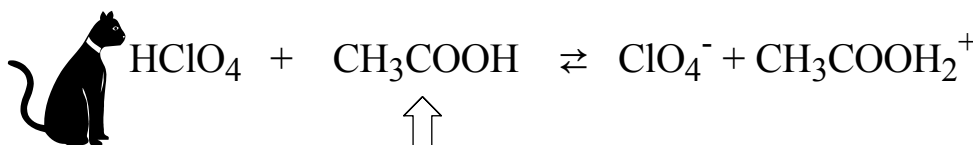
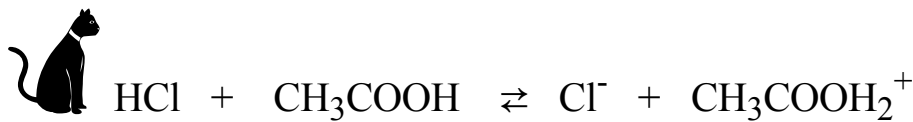
Рис. 4.1. Значения pH 0,1 M кислот в воде

Способность растворителя оказывать нивелирующее или дифференцирующее действие зависит от:

- кислотно-основных свойств растворителя;
- его склонности к автопротолизу.



↑
нивелирующее действие



↑
дифференцирующее действие

В аммиаке невозможно отличить по силе не только хлорную и хлороводородную кислоты, но и хлорную и уксусную, т.к. NH_4^+ является значительно более слабой кислотой, чем H_3O^+ . Таким образом, аммиак обладает ещё более сильным, чем вода, нивелирующим действием на кислоты.

Растворитель с сильными основными свойствами нивелирует силу кислот и дифференцирует силу оснований. Сильно кислотный растворитель, наоборот, дифференцирует силу кислот и нивелирует силу оснований.

Чем меньше величина константы автопротолиза растворителя, тем больше вероятность того, что он будет оказывать дифференцирующее действие на силу кислот и оснований (рис. 4.2).

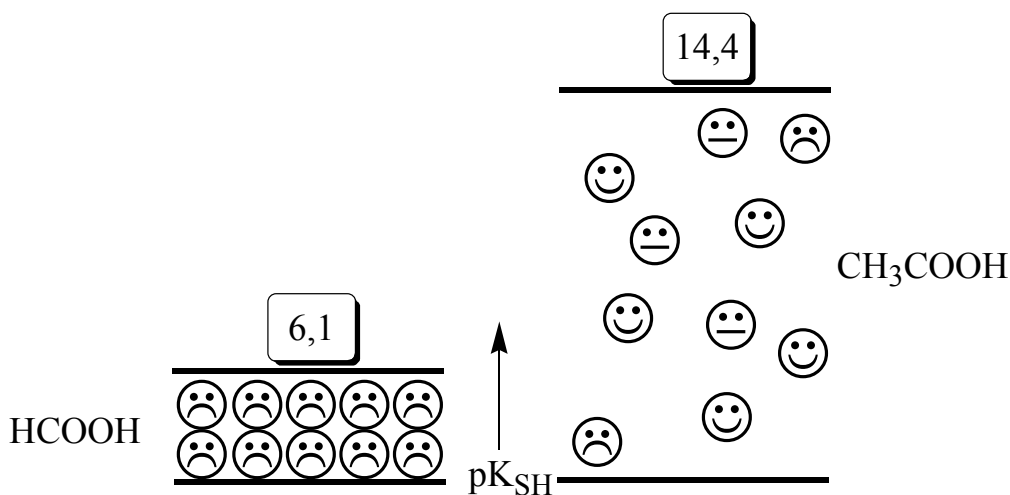


Рис. 4.2. Константа автопротолиза растворителя и его дифференцирующее действие

4.5. Расчёт pH водных растворов различных протолитов

Водородным показателем (pH) называется отрицательный десятичный логарифм активности (или молярной концентрации) ионов водорода в растворе.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{SH}_2^+} \quad \text{pH} = -\lg[\text{SH}_2^+]$$

Для водных растворов

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Для концентрированных растворов величины pH, рассчитанные через активность и молярную концентрацию, отличаются, поэтому для них иногда даже используют разные обозначения, соответственно, $\text{p}a\text{H}$ и $\text{p}c\text{H}$. Обозначение pH используется для экспериментально определяемой величины, которая в точности не соответствует ни $\text{p}a\text{H}$ ни $\text{p}c\text{H}$, но ближе к первой, чем ко второй.

Раздел 1

Для характеристики кислотности и щёлочности водных растворов используется интервал рН от 0 до 14. В более кислых и более щелочных растворах понятие рН теряет смысл, так как активность и концентрация H_3O^+ обычно значительно отличаются, причём еще и по-разному у различных веществ.

Растворы сильных кислот или сильных оснований

В водном растворе сильной кислоты имеются следующие протолитические равновесия:



Если $C_{\text{HA}} > 10^{-6}$ моль/л, то ионами H_3O^+ , образующимися при автопротолизе воды, можно пренебречь. Тогда

$$\boxed{\text{pH} = -\lg C_{\text{HA}}}$$

Если $C_{\text{HA}} < 10^{-6}$ моль/л, то необходимо учесть и те протоны, которые образовались при автопротолизе.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]' + [\text{H}_3\text{O}^+]''$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]' = C_{\text{HA}}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+]'' = [\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = K_{\text{W}} / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HA}} + \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{или} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_{\text{HA}}[\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{W}} = 0$$

В данном случае физический смысл имеет только один из корней полученного квадратного уравнения, так как концентрация не может быть отрицательной.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_{\text{HA}} + \sqrt{C_{\text{HA}}^2 + 4K_{\text{W}}}}{2}$$

$$\boxed{\text{pH} = -\lg \left(\frac{C_{\text{HA}} + \sqrt{C_{\text{HA}}^2 + 4K_{\text{W}}}}{2} \right)}$$

Аналогичные формулы можно получить и для сильных оснований.

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} + \lg C_{\text{B}}}$$

$$\boxed{\text{pH} = -\lg \left(\frac{-C_{\text{B}} + \sqrt{C_{\text{B}}^2 + 4K_{\text{W}}}}{2} \right)}$$

Пример 4.1. Рассчитать рН 0,01 М HCl и 0,01 М NaOH, а также $1,0 \cdot 10^{-8}$ М HCl.

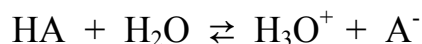
$$1) \text{pH} = -\lg 0,01 = 2,0 \quad 2) \text{pH} = 14,0 + \lg 0,01 = 12,0$$

$$3) \text{pH} = -\lg \left(\frac{1,0 \cdot 10^{-8} + \sqrt{(1,0 \cdot 10^{-8})^2 + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} \right) = 6,98$$

Точный расчёт pH для последнего случая имеет чисто теоретический интерес, поскольку наличие в растворе даже незначительных количеств примесей (например, растворённого CO_2) приведёт к заметно большему изменению pH, чем присутствие в растворе такого ничтожного количества HCl .

Растворы слабых кислот или слабых оснований

В водном растворе слабой кислоты, наряду с автопротолизом воды, имеется следующее протолитическое равновесие



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Если кислота достаточно слабая (степень протолиза менее 5%), то можно принять, что $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$. Если не учитывать автопротолиз воды, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C_{\text{HA}})}$$

Если степень протолиза превышает 5%

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_{\text{HA}} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2}$$

$$\boxed{\text{pH} = -\lg \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2} \right)}$$

Степень протолиза кислоты зависит от её константы кислотности и концентрации в растворе:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{HA}}}} \leq 0,05 \quad \frac{C_{\text{HA}}}{K_a} \geq 400 \quad \text{или} \quad \text{p}K_a + \lg C_{\text{HA}} \geq 2,6$$

Раздел 1

Для 0,1 М CH_3COOH $\text{pK}_a + \lg C_{\text{HA}} = 4,75 - 1 = 3,75$ ($\alpha < 5\%$), для 0,1 М H_3PO_4 $\text{pK}_a + \lg C_{\text{HA}} = 2,15 - 1 = 1,15$ ($\alpha > 5\%$)

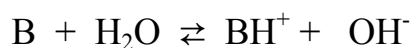
Если кислота очень слабая или концентрация её слишком мала ($C_{\text{HA}}K_a < 10^{-12}$ или $\text{pK}_a - \lg C_{\text{HA}} > 12$), то уже нельзя считать, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$, поскольку необходимо учесть автопротолиз воды.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]' + [\text{H}_3\text{O}^+]" \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_{\text{HA}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

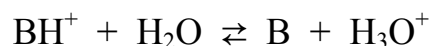
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}} + K_w}$$

$$\boxed{\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg(K_a C_{\text{HA}} + K_w)}$$

В водном растворе слабого основания имеется следующее равновесие, описываемое константой основности



Для вывода формулы для расчёта pH раствора слабого основания рассмотрим взаимодействие кислоты, сопряжённой с рассматриваемым основанием, с водой. Такое равновесие описывается K_{BH^+}



$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

Приняв, что $[\text{B}] \approx C_{\text{B}}$, и так как $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^]}$

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{C_{\text{B}}[\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}} = \frac{C_{\text{B}}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_w} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_{\text{BH}^+}}{C_{\text{B}}}}$$

$$\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_w + \text{pK}_{\text{BH}^+} + \lg C_{\text{B}})}$$

Если нельзя принять, что $[\text{B}] \approx C_{\text{B}}$, то $[\text{B}] = C_{\text{B}} - [\text{OH}^-]$

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{\left(C_{\text{B}} - \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_w}$$

$$C_B [H_3O^+]^2 - K_W [H_3O^+] - K_W K_{BH^+} = 0$$

$$pH = -\lg \left(\frac{K_W + \sqrt{K_W^2 + 4K_W K_{BH^+} C_B}}{2C_B} \right)$$

Пример 4.2 Рассчитать pH 0,10 M CH_3COOH ($pK_a = 4,76$), 0,10 M CCl_3COOH ($pK_a = 0,70$, $K_a = 0,20$), 0,10 M NH_4Cl ($pK_a(NH_4^+) = 9,24$) 0,10 M NH_3 и 0,10 M CH_3COONa

$$1) pH = \frac{1}{2} \cdot (4,76 - \lg 0,10) = 2,88$$

$$2) pK_a + \lg C_{HA} = 0,7 - 1 = -0,7 \text{ (степень протолиза больше 5\%)}$$

$$pH = -\lg \left(\frac{-0,20 + \sqrt{0,20^2 + 4 \cdot 0,20 \cdot 0,10}}{2} \right) = 1,14$$

$$3) pH = \frac{1}{2} \cdot (9,24 - \lg 0,10) = 5,12 \quad 4) pH = \frac{1}{2} \cdot (14,0 + 9,24 + \lg 0,10) = 11,1$$

$$5) pH = \frac{1}{2} \cdot (14,0 + 4,76 + \lg 0,10) = 8,9$$

Смеси кислот или оснований и многопротонные протолиты

Пусть в растворе присутствуют две кислоты HA_1 и HA_2 , имеющие константы кислотности, соответственно, K_{a1} и K_{a2} .

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}[HA_1]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}[HA_2]}{[H_3O^+]} + \frac{K_W}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}[HA_1] + K_{a2}[HA_2] + K_W}$$

Если степень протолиза кислот меньше 5%, то их равновесные концентрации можно заменить общими. Кроме того, если $K_a[HA] \gg K_W$, то автопротолиз воды можно не учитывать.

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}C_{HA_1} + K_{a2}C_{HA_2}}$$

Для n слабых кислот

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}C_{HA_1} + \dots + K_{a_n}C_{HA_n}}$$

Раздел 1

Если произведение $K_a C$ для двух кислот значительно отличаются, то при расчёте pH влиянием той из них, для которой это произведение значительно меньше, можно пренебречь.

Рассмотрим случай, когда одна из кислот, например, HA_1 является сильной, а вторая - слабой.

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = C_{HA_1} + \frac{K_a [HA_2]}{[H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 - C_{HA_1} [H_3O^+] - K_a [HA_2] = 0$$

С учётом того, что для слабой кислоты $[HA_2] \approx C_{HA_2}$

$$[H_3O^+] = \frac{C_{HA_1} + \sqrt{C_{HA_1}^2 + 4K_a C_{HA_2}}}{2}$$

Если в растворе присутствуют два слабых основания, то уравнение электронейтральности (без учёта автопротолиза) имеет следующий вид

$$[OH^-] = [BH_1^+] + [BH_2^+]$$

$$\frac{K_W}{[H_3O^+]} = \frac{C_{B_1} [H_3O^+]}{K_{BH_1^+}} + \frac{C_{B_2} [H_3O^+]}{K_{BH_2^+}}$$

$$K_W = [H_3O^+]^2 \left(\frac{C_{B_1}}{K_{BH_1^+}} + \frac{C_{B_2}}{K_{BH_2^+}} \right)$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_W}{\frac{C_{B_1}}{K_{BH_1^+}} + \frac{C_{B_2}}{K_{BH_2^+}}}}$$

Полученные формулы применимы и для многоосновных кислот и многокислотных оснований. Например, многоосновную кислоту можно рассматривать как смесь кислот (например, H_2A и HA^-). Так как обычно $K_{a1} \gg K_{a2}$ и $[H_2A]$ во много раз превышает $[HA^-]$, то расчёт проводят по тем же формулам, что и для одноосновных кислот.

Пример 4.3. Рассчитать pH : 1) раствора, содержащего 0,10 моль/л CH_3COOH ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) и 0,10 моль/л $HCOOH$ ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$); 2) 0,10 М аскорбиновой кислоты ($pK_{a1} = 4,04$, $pK_{a2} = 11,34$); 3) 0,1 М Na_2CO_3 (для угольной кислоты $pK_{a1} = 6,35$, $pK_{a2} = 10,32$)

$$1) pH = -\lg(\sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10 + 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,10}) = 2,35$$

$$2) \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (4,04 - \lg 0,10) = 2,52$$

$$3) \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (14,0 + \frac{1}{2} \cdot 10,32 + \lg 0,10) = 11,7$$

Растворы амфолитов

Рассмотрим поведение амфолита HA^- (например, HCO_3^-) в водном растворе.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-]$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \text{ и } K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}, \text{ следовательно:}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}}$$

Если $K_{a2}[\text{HA}^-] \gg K_w$, то

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{HA}^-]}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}}$$

Если $[\text{HA}^-] \approx C_{\text{HA}^-}$ и $[\text{HA}^-] \gg K_{a1}$, то

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}}$$

Такие же формулы используются и для амфолитов типа BH^+A^-

Пример 4.4. Рассчитать pH 0,10 М NaHCO_3 и 0,10 М HCOONH_4

$$1) \text{pH} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,43$$

$$2) \text{pH} = \frac{3,75 + 9,24}{2} = 6,50$$

4.6. Расчёт состава равновесных смесей протолитов при заданном значении pH

Рассмотрим двухосновную кислоту H_2A .

$$K_{a_1} = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]} \quad K_{a_2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$$

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$\begin{aligned} C_{H_2A} &= [A^{2-}] \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} + [A^{2-}] \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + [A^{2-}] = \\ &= [A^{2-}] \left(\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1} K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + 1 \right) = \\ &= [A^{2-}] \left(\frac{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}}{K_{a_1} K_{a_2}} \right) \end{aligned}$$

Молярные доли частиц будут равны:

$$\alpha(A^{2-}) = \frac{[A^{2-}]}{C_{H_2A}} = \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$\alpha(HA^-) = \frac{[HA^-]}{C_{H_2A}} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{K_{a_2} C} = \frac{K_{a_1} [H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}}$$

$$\alpha(H_2A) = \frac{[H_2A]}{C_{H_2A}} = \frac{[H_3O^+]^2 [A^{2-}]}{K_{a_1} K_{a_2} C} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a_1} [H_3O^+] + K_{a_1} K_{a_2}}$$

В общем виде формула для расчёта молярной доли частицы $H_{n-x}A^{x-}$ имеет следующий вид

$$\alpha = \frac{K_{a_1} \dots K_{a_x} [H_3O^+]^{(n-x)}}{[H_3O^+]^n + K_{a_1} [H_3O^+]^{(n-1)} + K_{a_1} K_{a_2} [H_3O^+]^{(n-2)} \dots + K_{a_1} \dots K_{a_n}}$$

Для одноосновной кислоты

$$\alpha(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

$$\alpha(\text{A}^-) = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

С учётом того, что $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ и $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$:

$$\alpha(\text{HA}) = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}$$

$$\alpha(\text{A}^-) = \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}}$$

Из данных формул следует, что при $\text{pH} = \text{p}K_a$ $\alpha(\text{HA}) = \alpha(\text{A}^-) = 0,5$. Если pH превышает $\text{p}K_a$ на 1, то молярная доля A^- в 10 раз больше, чем HA , если на 2 - то в 100 раз, на 3 - в 1000 и т.д. При уменьшении pH аналогичным образом увеличивается $\alpha(\text{HA})$ (рис. 4.3).

Если значения K_a для некоторой многоосновной кислоты отличаются друг от друга на 4 и более порядка, то можно считать, что при любом значении pH в равновесной смеси будут присутствовать только два вида частиц, а концентрация остальных пренебрежимо мала. Например, если необходимо рассчитать молярную долю молекул H_3PO_4 ($\text{p}K_{a1} = 2,15$; $\text{p}K_{a2} = 7,21$) при pH 3, то можно принять, что в равновесной смеси присутствуют только частицы H_3PO_4 и H_2PO_4^- . Расчёт можно провести по той же формуле, что и для одноосновной кислоты.

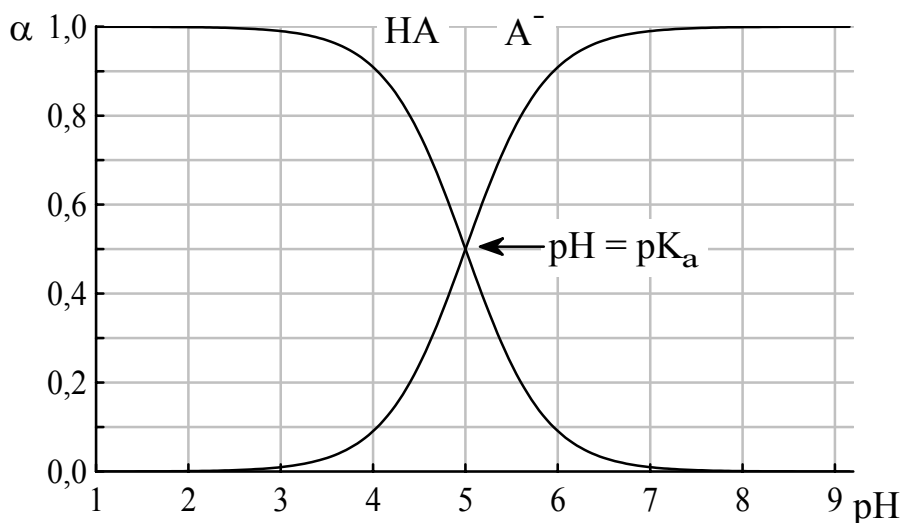


Рис. 4.3. Распределительная диаграмма для слабой кислоты ($\text{p}K_a = 5$)

Пример 4.5. Рассчитать $[\text{NH}_3]$ в растворе с общей концентрацией аммиака 0,10 моль/л при pH 7,0.

$$\alpha(\text{NH}_3) = \frac{1}{1 + 10^{9,24 - 7,0}} = 6,3 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{NH}_3] = 6,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,10 = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

4.7. Кислотно-основные буферные растворы

Буферными растворами, в широком смысле слова, называют системы, поддерживающие определённое значение какого-либо параметра (рН, потенциала системы, концентрации катионов металла), при изменении состава системы.

Кислотно-основным называется буферный раствор, сохраняющий примерно постоянным значение рН при добавлении к нему не слишком больших количеств сильной кислоты или сильного основания, а также при разбавлении или концентрировании.

Кислотно-основные буферные растворы содержат (в не слишком малых количествах) слабые кислоты и сопряжённые с ними основания.

	кислота	основание
ацетатный	CH_3COOH	CH_3COO^-
аммиачный	NH_4^+	NH_3
фосфатный	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}

Причина буферного действия таких растворов заключается в следующем.



Сильная кислота при добавлении к буферному раствору «превращается» в слабую кислоту, а сильное основание - в слабое основание. Следовательно, заметного изменения рН раствора при этом не происходит.

Формулу для расчёта рН буферного раствора можно получить следующим образом.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Будем считать, что $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$ и $[\text{A}^-] \approx C_{\text{A}^-}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{осн}}}}$$

Полученное уравнение называется **уравнением Гендерсона - Хассельбаха**. Из этого уравнения следует что, что рН буферного раствора зависит от отношения концентраций слабой кислоты и сопря-

жённому с ней основания и поэтому незначительно изменяется при разбавлении (или концентрировании).

Разбавление, само собой, не может быть безграничным. При значительном разбавлении рН раствора изменится, так как, во-первых, концентрации компонентов станут такими малыми, что нельзя будет пренебречь автопротолизом воды, во-вторых, коэффициенты активности незаряженных и заряженных частиц по-разному зависят от ионной силы.

Пример 4.6. Рассчитать рН растворов, полученных 1) при смешивании 100 мл 0,10 М НСООН и 200 мл 0,10 М НСООНа; 2) 200 мл 0,10 М NH₃ и 100 мл 0,10 М НСl.

Вместо концентрации в уравнение Гендерсона-Хассельбаха могут быть подставлены количества кислоты и основания или объёмы их растворов (если концентрация растворённых веществ в последних одинакова)

$$1) \text{ рН} = 3,75 - \lg \frac{100}{200} = 4,05 \quad 2) \text{ рН} = 9,24 - \lg \frac{0,01}{0,01} = 9,24$$

Способность буферного раствора сопротивляться изменению рН зависит от соотношения концентраций слабой кислоты и сопряжённого с ней основания, а также от их суммарной концентрации в растворе и характеризуется буферной ёмкостью.

Буферной ёмкостью (β или π) называют отношение бесконечно малого увеличения концентрации сильной кислоты или сильного основания в растворе (без изменения его объёма) к вызванному этим увеличением изменению рН.

$$\beta = -\frac{dC_{\text{к-ты}}}{d\text{рН}} = \frac{dC_{\text{осн}}}{d\text{рН}}$$

Буферную ёмкость раствора можно рассчитать по следующим уравнениям:

$$\beta = 2,3 \frac{C_{\text{HA}} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}} \quad \beta = 2,3 [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{K_a (C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-})}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2}$$

На рис. 4.4. приведён пример зависимости β от рН.

В сильнокислой и сильнощелочной среде буферная ёмкость значительно увеличивается. Растворы, в которых достаточно высока концентрация сильной кислоты или сильного основания, также обладают буферными свойствами, причём даже в большей степени, чем растворы, традиционно рассматриваемые в качестве «буферных». Для растворов сильных кислот $\beta = 2,3[\text{H}_3\text{O}^+]$, для растворов сильных оснований $\beta = 2,3[\text{OH}^-]$.

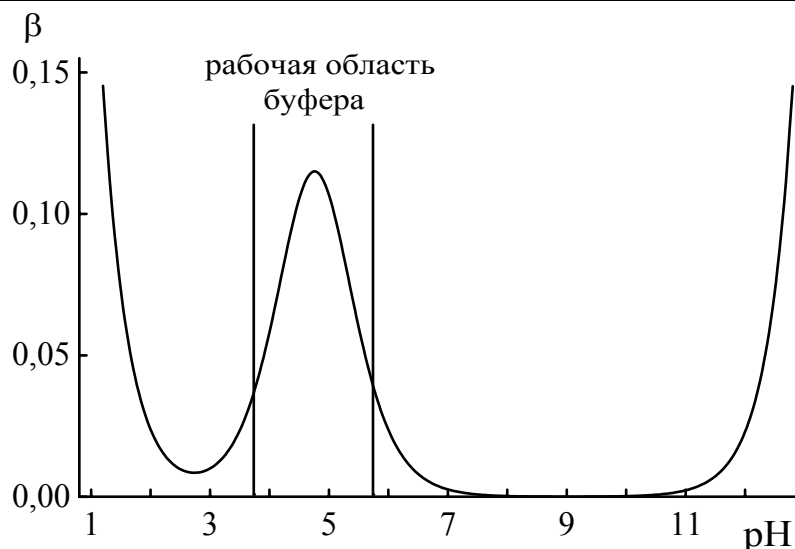


Рис. 4.4. Зависимость буферной ёмкости 0,2 М ацетатного буферного раствора от рН

Буферная ёмкость максимальна при $\text{pH} = \text{pK}_a$ и составляет $2,3 \cdot 0,5 \cdot 0,5C_{\text{буф}} = 0,575C_{\text{буф}}$. Для поддержания некоторого значения рН следует использовать такой буферный раствор, у которого величина pK_a входящей в его состав слабой кислоты находится как можно ближе к этому рН. Буферный раствор имеет смысл использовать для поддержания рН, находящегося в интервале $\text{pK}_a \pm 1$. Такой интервал называется **рабочей областью буфера**. Например, рабочая область рН для ацетатного буферного раствора составляет примерно 3,8 - 5,8. Совершенно бессмысленно использовать такой буферный раствор для рН, например, 9.

Пример 4.7. Рассчитать буферную ёмкость формиатного буферного раствора, упомянутого в примере 4.6. Каким станет рН этого раствора, если к 1 л его добавить $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль сильной кислоты?

$$C(\text{НСООН}) = 0,10 \cdot \frac{100}{100 + 200} = 0,033 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{НСОО}^-) = 0,10 \cdot \frac{200}{100 + 200} = 0,067 \text{ моль/л}$$

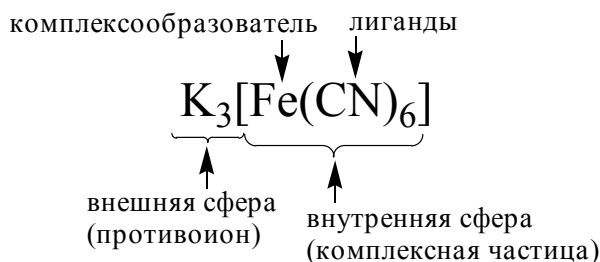
$$\beta = 2,3 \cdot \frac{0,033 \cdot 0,067}{0,033 + 0,067} = 0,051 \text{ моль/л}$$

$$\Delta \text{pH} = -\frac{\Delta C}{\beta} = -\frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{5,1 \cdot 10^{-2}} = -0,10, \text{ рН раствора станет равным } 3,95.$$

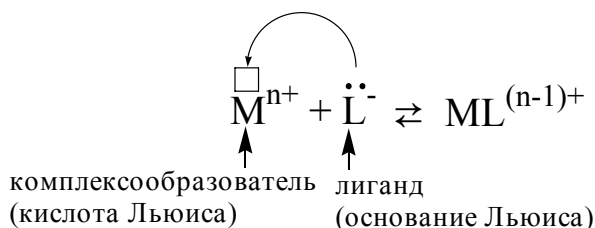
РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

5.1. Понятие о комплексном соединении

Чаще всего **комплексом** называют частицу, образованную в результате донорно-акцепторного взаимодействия атома (иона), называемого **центральной атомом (ионом)**, или **комплексобразователем**, и **заряженных или нейтральных частиц (лигандов)**. Комплексобразователь и лиганды должны быть способны к самостоятельному существованию в среде, где происходит реакция комплексобразования.



Реакцию комплексобразования можно рассматривать как реакцию взаимодействия кислоты и основания Льюиса.



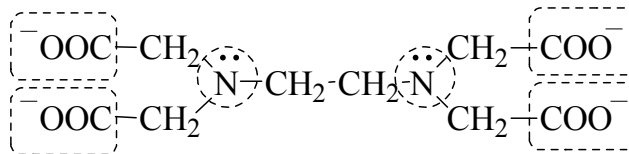
Количественной характеристикой способности комплексобразователя и лиганда участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии при образовании комплексной частицы являются, соответственно, координационное число и дентатность.

Дентатностью лиганда называется число донорных центров (неподелённых электронных пар либо π -связей) лиганда, участвующих в донорно-акцепторном взаимодействии при образовании комплексной частицы.

Лиганды бывают:

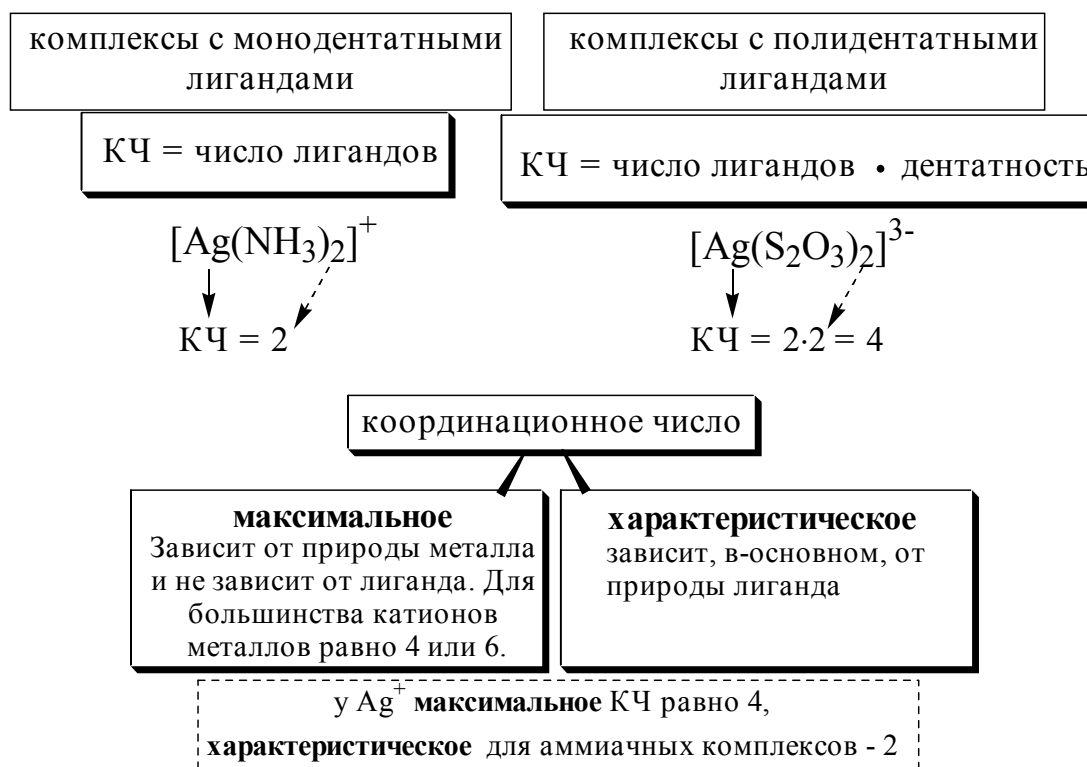
Раздел 1

- **монодентатными** (Cl^- , H_2O , NH_3),
- **бидентатными** ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, этилендиамин, 1,10-фенантролин)
- ...
- **полидентатными**.

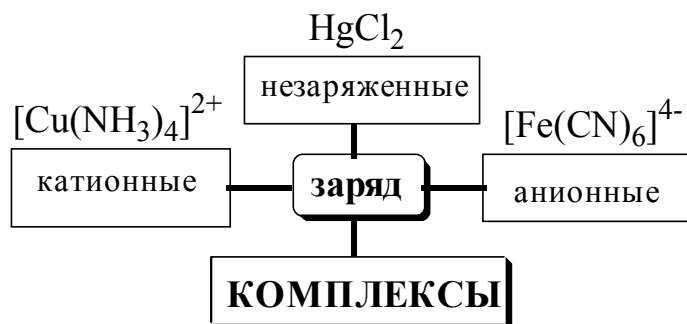


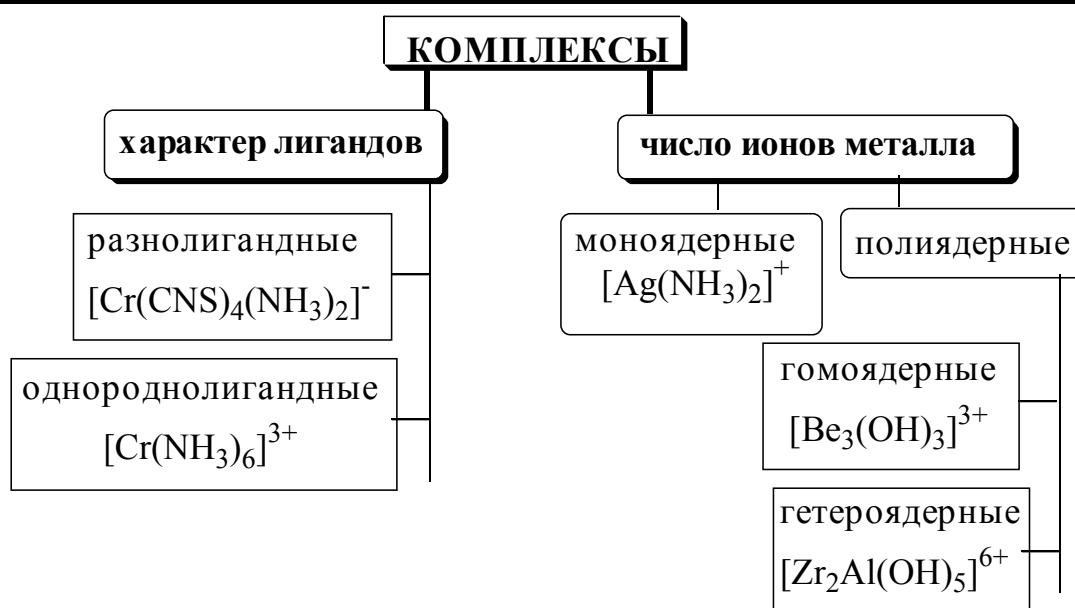
гексадентатный лиганд

Координационным числом называется число донорных центров лигандов, с которыми взаимодействует данный центральный атом (ион).



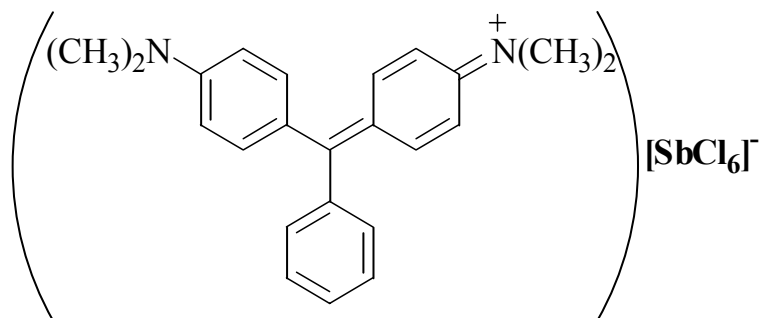
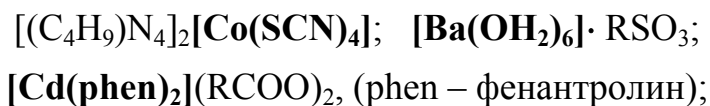
5.2. Классификация комплексных соединений





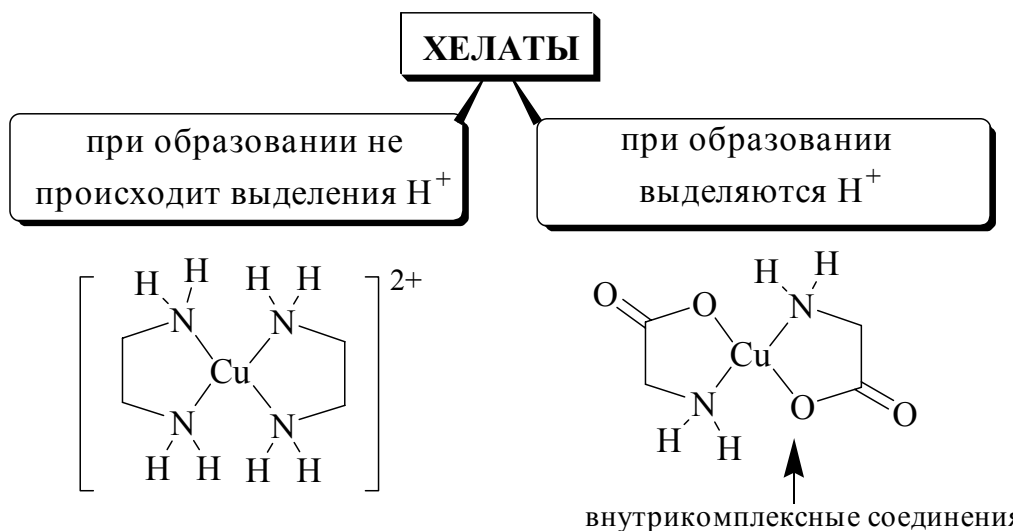
Соединения, образующиеся при взаимодействии насыщенных по координационному числу внутрисферных комплексов и любых частиц, находящихся во внешней сфере, называются **внешнесферными комплексами**.

Например (внутрисферные комплексные частицы выделены полужирным шрифтом):



При образовании внешнесферного комплекса центральный ион не образует новой химической связи, взаимодействие происходит между лигандами внутренней сферы и частицами внешней сферы. Внешнесферные комплексы отличаются от обычных ионных пар (ионных ассоциатов) тем, что последние образуются в результате только электростатического взаимодействия полностью или частично сольватированных ионов, в то время как при образовании внешнесферных комплексов происходит образование ковалентной связи, водородной связи, имеет место ион-дипольное, гидрофобное взаимодействие и др.

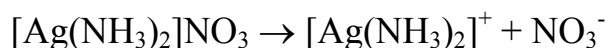
Циклические комплексные соединения катионов металлов с полиидентными лигандами (обычно органическими), в которых центральный ион металла входит в состав одного или нескольких циклов, называются **хелатами**.



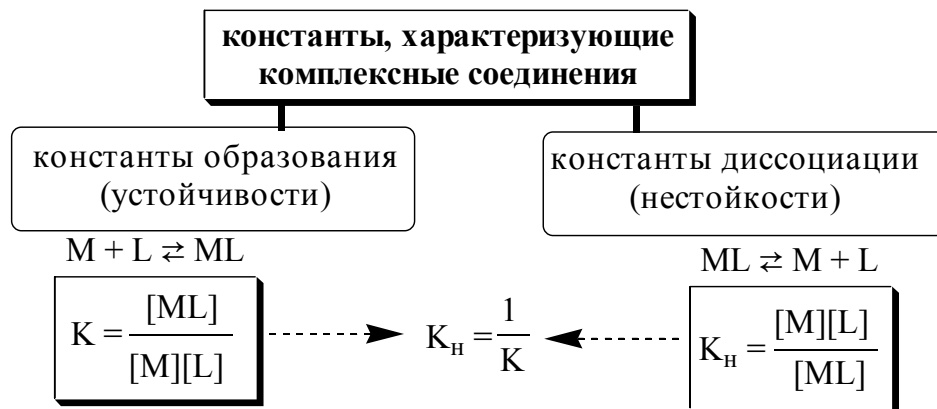
Ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, часто обозначают стрелкой \rightarrow , показывающей переход электронов от донорного центра лиганда к иону металла. Поскольку такие связи ничем не отличаются от обычных ковалентных связей, то их можно обозначать и простой чёрточкой.

5.3. Равновесия в растворах комплексных соединений

Внутренняя сфера связана с внешней ионной связью, поэтому в растворе соединение, содержащее комплексный ион, ведёт себя как сильный электролит. Например:



Между центральным ионом и лигандами образуются ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. Процесс комплексообразования происходит обратимо.



Обычно в состав комплексного соединения входит несколько лигандов, и процессы комплексообразования протекают ступенчато. Константы равновесия, характеризующие отдельную ступень, называются **ступенчатыми** (K). Произведение ступенчатых констант представляет собой **общую константу** (β_n , n – число ступеней), например (табл. 5.1).

Табл. 5.1

Константы образования аммиачных комплексов серебра

Комплекс	Ступенчатая константа образования	Общая константа образования
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$	$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 2,1 \cdot 10^3$ $\lg K_1 = 3,32$	$\beta_1 = K_1$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} = 8,1 \cdot 10^3$ $\lg K_2 = 3,91$	$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \cdot 10^7$ $\lg \beta_2 = \lg K_1 + \lg K_2 = 7,23$

Чем больше величина константы образования (для однотипных комплексов!), тем выше устойчивость комплекса.



Наоборот, более устойчивому комплексу соответствует меньшая константа диссоциации

Константы, используемые для описания равновесий в растворах комплексных соединений, как и любые константы равновесия, могут быть термодинамическими и концентрационными (реальными и условными). Например, для комплекса ML_n

$$\beta_n^0 = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n}$$

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

$$\beta'_n = \frac{[\text{ML}_n]}{C_{\text{M}} C_{\text{L}}^n}$$

Данные константы связаны между собой следующим образом

$$\beta_n = \beta_n^0 \frac{y_{\text{M}} \cdot y_{\text{L}}^n}{y_{\text{ML}_n}}$$

$$\beta'_n = \beta_n \cdot \alpha_{\text{M}} \cdot \alpha_{\text{L}}^n$$

Константы равновесия характеризуют термодинамическую стабильность комплекса - меру возможности образования или диссоциации данного комплекса в равновесных условиях. Существует также понятие «кинетическая устойчивость», характеризующее скорость образования (диссоциации) комплексной частицы. В зависимости от скорости замещения лигандов внутренней сферы на другие лиганды комплексы разделяют на

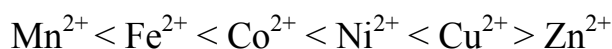


5.4. Влияние различных факторов на комплексообразование в растворах

На процессы комплексообразования оказывают влияние природа комплексообразователя и лигандов, температура, ионная сила раствора, концентрация реагентов, а также побочные реакции, протекающие в растворе (протонирование лиганда при изменении pH, образование малорастворимых соединений и др.)

Природа комплексообразователя и лигандов

Устойчивость комплексных соединений зависит от природы комплексообразователя и лигандов. Так, устойчивость комплексов ионов d-элементов с различными лигандами изменяется в ряду



Данный ряд называется **рядом устойчивости Ирвинга - Уильямса**.

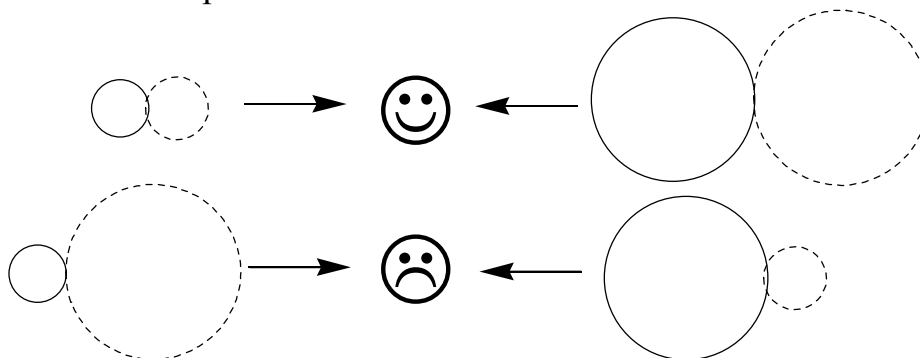
Закономерность изменения устойчивости многих комплексов металлов с различными лигандами можно объяснить с помощью теории жёстких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Р.Пирсона. Согласно данной теории кислоты и основания Льюиса разделяются на жёсткие и мягкие. **Жёсткие кислоты** обладают конфигурацией внешнего электронного слоя s^2p^6 - такой же, как и благородные газы. Они имеют малый размер и низкую поляризуемость. К ним относится большинство катионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также элементов главной подгруппы III группы периодической системы. Жёсткими кислотами являются также катионы некоторых d-элементов с неполностью занятым d-подуровнем, например, Mn^{2+} ,

Cr^{3+} , Co^{3+} , Ti^{4+} . Самая жёсткая кислота - катион H^+ , который вообще не имеет электронной оболочки. К **мягким кислотам** относятся, как правило, катионы d-элементов в невысоких степенях окисления, например, Ag^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Cd^{2+} и т.п. Такие катионы имеют большой размер и легко поляризуются.

У оснований (лигандов) степень жёсткости зависит от их размера. Чем больше атом или соответствующий ему анион, тем легче он поляризуется и тем выше степень его «мягкости». Например, F^- является жёстким основанием, Cl^- - занимает промежуточное положение между жёсткими и мягкими основаниями, а Br^- и I^- относятся к мягким основаниям.

Мягкость кислот или оснований увеличивается по мере уменьшения абсолютной величины заряда иона. Например, Cu^{2+} является кислотой средней жёсткости, а Cu^+ - мягкой. Степень «мягкости» катиона металла зависит и от природы связанного с ним лиганда. Например, ион Co^{2+} в аммиачном комплексе ведёт себя как жёсткая кислота, а в цианидном - как мягкая.

Согласно теории ЖМКО



Например, ионы Al^{3+} , Be^{2+} «предпочитают» образовывать комплексы с O- и N- содержащими органическими лигандами (жёсткими основаниями). Для ионов Ag^+ или Hg^{2+} , наоборот, лучше подходят S-содержащие органические реагенты (мягкие основания).

Комплексы катионов металлов с полидентатными лигандами являются более устойчивыми, чем комплексы с аналогичными монодентатными лигандами. Данное явление называется **хелатным эффектом**. Хелатный эффект обычно объясняется тем, что реакция сольватированного катиона металла с хелатообразующим лигандом приводит к большему увеличению энтропии, чем реакция с монодентатным лигандом.

Комплексы металлов с макроциклическими лигандами (пример таких лигандов - краун-эфир) более устойчивы, чем комплексы с аналогичными лигандами с открытой цепью. Данное явление называется **макроциклическим**, или **суперхелатным эффектом**.

Концентрация реагентов

Процесс образования комплексов, содержащих в своём составе более одного лиганда, протекает ступенчато, поэтому в растворе наряду со свободными ионами металла и свободным лигандом будут присутствовать несколько видов комплексов, представляющих собой результат присоединения к иону металла разного числа лигандов. Молярные доли этих комплексов, а также молярную долю свободных ионов металла можно рассчитать следующим образом.

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

$$[ML] = \beta_1[M][L] \quad [ML_2] = \beta_2[M][L]^2 \quad \dots \quad [ML_n] = \beta_n[M][L]^n$$

$$C_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n = \\ = [M](1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$\alpha(M) = \frac{[M]}{C_M} \quad \alpha(ML_n) = \frac{[ML_n]}{C_M}$$

$$\alpha(M) = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

$$\alpha(ML_n) = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Пример 5.1. Рассчитать равновесные концентрации частиц Ag^+ и $[Ag(NH_3)_2]^+$ в растворе с общей концентрацией катионов серебра $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и равновесной концентрацией NH_3 $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

$$\alpha(Ag^+) = \frac{1}{1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} + 1,7 \cdot 10^7 \cdot 1,0 \cdot 10^{-6}} \approx \frac{1}{2,0 \cdot 10^1} = 5,0 \cdot 10^{-2}$$

$$[Ag^+] = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\alpha([Ag(NH_3)_2]^+) = \frac{1,7 \cdot 10^1}{2,0 \cdot 10^1} = 0,85 \quad [Ag(NH_3)_2^+] = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Сумма, стоящая в знаменателе выражений для расчёта $\alpha(M)$ и $\alpha(ML_n)$, называется **функцией закомплексованности** - $F(L)$. Она представляет собой *отношение общей концентрации катиона металла к равновесной концентрации иона металла, не связанной в комплексы*.

$$\boxed{F(L) = \frac{C_M}{[M]}} \quad \alpha(M) = \frac{1}{F(L)} \quad \alpha(ML_n) = \frac{\beta_n [M][L]^n}{F(L)}$$

Значение $F(L)$ может изменяться от 1 до $+\infty$. Если комплексообразование отсутствует, то $[M] = C_M$ и $F(L) = 1$. Если же, наоборот, практически все ионы металла связаны в комплексы, то $F(L) \rightarrow +\infty$.

Отношение концентрации лиганда, вошедшего в комплексы, к общей концентрации ионов металла называется **средним лигандным числом (функцией образования)**.

$$\boxed{\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M}}$$

Среднее лигандное число показывает среднее число лигандов, связанных с ионом металла во всех образующихся при данных условиях комплексах или, для монодентатных лигандов, среднее координационное число центрального иона. Значение \bar{n} может изменяться от 0, если комплексообразование отсутствует, до $n_{\text{макс}}$, если в растворе присутствует только один комплекс с максимально возможным для данного вида комплексов числом лигандов. В промежуточных случаях, когда в растворе находятся несколько комплексов, значение \bar{n} может быть дробным. Значение среднего лигандного числа при некоторой величине $[L]$ можно рассчитать следующим образом

$$\boxed{\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + \dots + n\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n}}$$

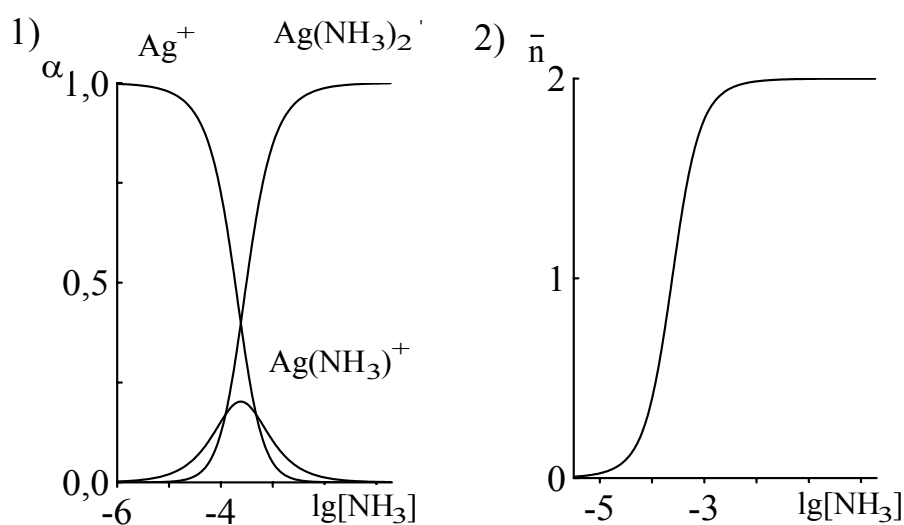


Рис. 5.1. Распределительная диаграмма (1) и кривая образования (2) для аммиачных комплексов серебра

Зависимость молярных долей компонентов системы (свободных ионов металла и различных комплексов) от $\lg[L]$ (или $-\lg[L]$) называется **распределительной диаграммой** для данных комплексов. Зависимость \bar{n} от $\lg[L]$ (или $-\lg[L]$) называется **кривой образования комплекса** (рис. 5.1).

Ионная сила

Концентрационная общая константа образования комплекса ML_n связана с соответствующей термодинамической константой:

$$\beta_n = \beta_n^0 \frac{y_M \cdot y_L^n}{y_{ML_n}}$$

При увеличении ионной силы происходит уменьшение коэффициентов активности ионов - при этом числитель в выражении, связывающем термодинамическую и концентрационную константы, уменьшается в большее число раз, чем знаменатель. Таким образом, при повышении ионной силы и уменьшении коэффициентов активности ионов устойчивость комплекса уменьшается.

При использовании уравнения Дэвиса получаем, что

$$\lg \beta_n = \lg \beta_n^0 + \Delta v z_i^2 A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right)$$

где $\Delta v z_i^2 = z_{ML_n}^2 - z_M^2 - n z_L^2$, I - не выше 0,5-0,7

Влияние ионной силы на устойчивость комплекса зависит от заряда ионов, участвующих в равновесии комплексообразования. Если лиганд незаряжен, то заряд иона металла и заряд комплекса будут одинаковыми, $\Delta v z_i^2$ будет равно 0 и $\beta_n \approx \beta_n^0$. Если же в состав комплекса входят лиганды с большим зарядом и абсолютная величина заряда комплекса превышает заряд иона металла, то $\Delta v z_i^2 < 0$ и $\beta_n < \beta_n^0$.

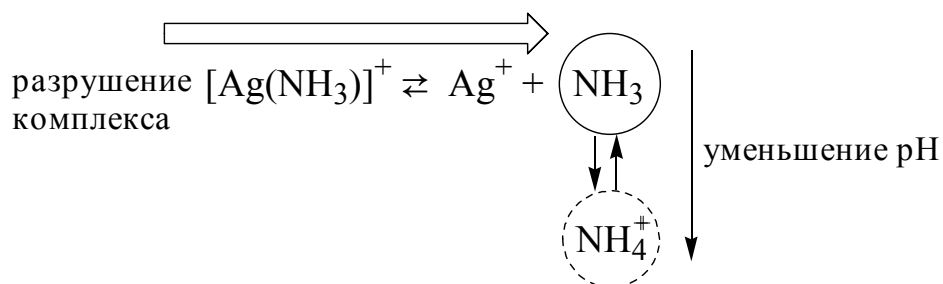
Температура

Влияние температуры на процессы комплексообразования связано, во-первых, с влиянием на собственно константу образования комплекса и, во-вторых, на протекание побочных процессов (кислотно-основное взаимодействие, образование осадков, окисление лигандов или комплексообразователей кислородом воздуха и т.д.). Если при образовании комплекса $\Delta H > 0$, то при повышении температуры устойчивость комплекса увеличивается, если $\Delta H < 0$, то уменьшается. Чем больше абсолютное значение ΔH , тем сильнее влияет температура на константу образования комплекса.

Побочные реакции

На равновесие комплексообразования могут оказывать влияние различные побочные реакции, протекающие в растворе (кислотно-основное взаимодействие, образование других комплексов, осадков, окислительно-восстановительные процессы).

Влияние pH на устойчивость комплексов зависит от природы лиганда и центрального иона. Если в состав комплекса в качестве лиганда входит более или менее сильное основание (например, анион слабой кислоты, молекулы NH_3 , этилендиамина и т.п.), то при понижении pH происходит протонирование таких лигандов и уменьшение молярной доли формы лиганда, участвующей в образовании комплекса. Равновесие комплексообразования при этом смещается в сторону разрушения комплекса. Влияние pH будет в данном случае тем сильнее, чем больше сила данного основания и чем меньше устойчивость комплекса.



Если в состав комплексного соединения в качестве лиганда входит очень слабое основание (анион сильной кислоты), то уменьшение pH практически не будет сказываться на устойчивости комплекса (если, конечно, не учитывать изменение ионной силы раствора).

При повышении pH может происходить разрушение комплексов, связанное с образованием гидроксокомплексов и гидроксидов металлов. Влияние pH будет тем сильнее, чем больше устойчивость образующихся гидроксокомплексов и чем меньше растворимость образующегося осадка.

Если в растворах наряду с интересующей нас реакцией комплексообразования протекают различные побочные процессы, то для расчётов удобно использовать условные константы образования комплексов.

Пример 5.2. К раствору с концентрацией CaCl_2 $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л при pH 10,0 добавили равный объём $1,0 \cdot 10^{-2}$ М динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Чему равна равновесная концентрация Ca^{2+} в полученном растворе? $\beta(\text{CaY}^{2-}) = 5,0 \cdot 10^{10}$.

Выражение для константы образования комплекса иона кальция с ЭДТА имеет следующий вид

$$\beta = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

$[\text{Ca}^{2+}] \neq [\text{Y}^{4-}]$, так как $\text{Y}^{4-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HY}^{3-} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{HY}^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ и т.д.

Практически при pH 10 $[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{ЭДТА}} \approx [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}]$

$$\alpha = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_{\text{ЭДТА}}} \approx \frac{K_{a6}}{K_{a6} + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Так как $K_{a6} = 5,5 \cdot 10^{-11}$, то $\alpha = 0,35$

$$\beta' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]C_{\text{ЭДТА}}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]\frac{[\text{Y}^{4-}]}{\alpha}} = \beta \cdot \alpha = 1,75 \cdot 10^{10}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] \approx C_{\text{CaY}^{2-}} = 1,0 \cdot 10^{-2} / 2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{1,75 \cdot 10^{10}}} = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

5.5. Применение органических реагентов в аналитической химии

Органические реагенты - это органические соединения (мономерные или полимерные) различных классов, применяющиеся для качественного или количественного определения неорганических и органических веществ, а также для разделения, концентрирования, маскирования и других вспомогательных или предварительных операций, предшествующих и сопровождающих определение веществ любыми методами.

Одна из наиболее широких областей применения органических реагентов в аналитической химии - получение комплексных соединений с ионами металлов. Образующиеся продукты могут обладать ценными химико-аналитическими свойствами. Одни из них, например, интенсивно окрашены, причём характер окраски заметно отличается от окраски реагирующих веществ. Другие способны не только поглощать электромагнитное излучение видимого диапазона, но и отдавать его в виде флуоресцентного излучения. Третьи обладают очень малой растворимостью в воде и т.п.

Для того чтобы органическое соединение могло выступать в роли органического реагента, в составе его молекулы должна присутствовать определённая совокупность функциональных групп, называемая функционально-аналитической группировкой.

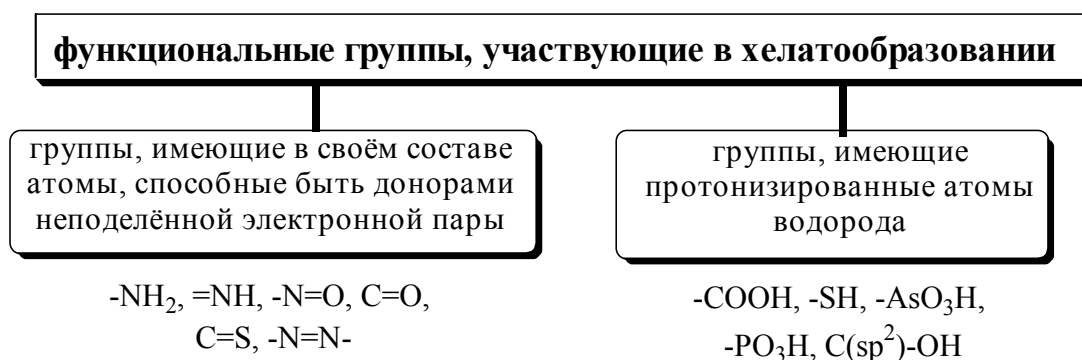
Функционально-аналитическая группировка - совокупность функциональных групп, превращающая органическое соединение в реагент на определённое вещество или группу веществ.

Например, вещества, в молекуле которых присутствует группа атомов (I), взаимодействуют с ионами Ni^{2+} с образованием малорастворимого хелата красного цвета.



Органические вещества в реакциях комплексообразования могут выступать в роли как монодентатных (например, пиридин), так и полидентатных лигандов. Большая часть комплексов металлов с полидентатными органическими лигандами являются хелатами.

Для того чтобы молекула органического вещества могла выступить в роли хелатообразующего лиганда, в её составе должно быть, по крайней мере, два **электронодонорных гетероатома**. Функциональные группы, участвующие во взаимодействии с ионом металла при образовании хелатов, можно разделить на два вида.

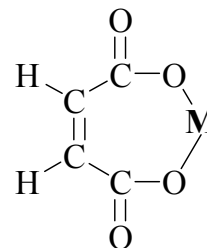
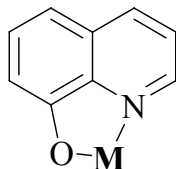
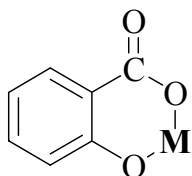


Группы, участвующие в образовании хелата, должны располагаться в молекуле таким образом, чтобы при их взаимодействии с ионом металла мог образоваться устойчивый цикл. Как правило, в состав хелатов входят пяти- либо шестичленные циклы (*правило Л.А. Чугаева*), реже четырёх- и семичленные. Образование

Раздел 1

таких циклов термодинамически наиболее выгодно, так как в них имеет место самое малое угловое напряжение.

☺ ОБРАЗУЮТ ХЕЛАТЫ



☹ НЕ ОБРАЗУЮТ ХЕЛАТОВ

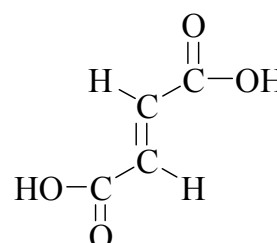
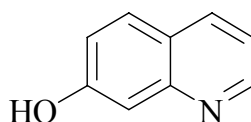
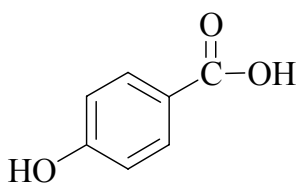


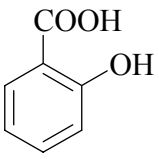
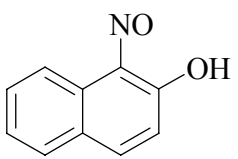
Табл. 5.1.

Некоторые хелатобразующие органические реагенты

Класс соединений	Примеры реагентов
------------------	-------------------

Лиганды с одним типом донорных атомов О,О-лиганды

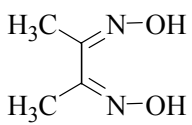
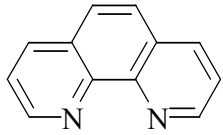
гидроксихиноны	<p>ализарин</p>
β-дикетоны	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ <p>ацетилацетон</p>
полифенолы	<p>хромотроповая кислота</p>

фенолокислоты	 <p>салициловая кислота</p>
многоатомные спирты	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>глицерин</p>
нитрозофенолы	 <p>α-нитрозо-β-нафтол</p>

S,S-лиганды

дитиолы	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$ <p>унитиол</p>
производные дитиокарбаминовой кислоты	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{SNa}$ <p>диэтилдитиокарбамат натрия</p>

N,N - лиганды

диамины	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ <p>этилендиамин</p>
диоксимы	 <p>диметилглиоксим</p>
N-содержащие гетероциклы	 <p>1,10-фенантролин</p>

Лиганды с разными донорными атомами

O,S-лиганды

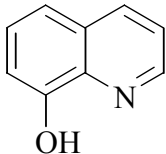
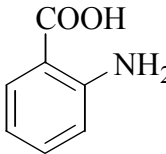
меркаптокарбоновые кислоты	HSCH_2COOH <p>меркаптоуксусная кислота</p>
----------------------------	--

N,S-лиганды

гидразиды тиокарбоновых кислот	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{S} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{HN}-\text{NH} \end{array}$ <p>дитизон</p>
амиды тиокарбоновых кислот	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$ <p>рубеноводородная кислота</p>

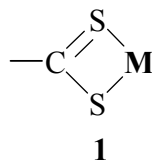
Раздел 1

O,N-лиганды

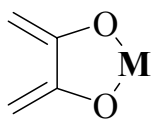
производные 8-гидроксихинолина	 8-гидроксихинолин
аминокислоты	 антраниловая кислота
полиаминокарбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H} \qquad \qquad \qquad \text{H} \\ \text{OOC}-\text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$ этилендиаминтетрауксусная кислота (обычно используют динатриевую соль - трилон Б)
гидразиды	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{HN}-\text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{C}=\text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{HN}-\text{NH} \end{array}$ дифенилкарбазид

Ниже показаны некоторые из видов хелатных циклов, образующихся при взаимодействии органических реагентов с ионами металлов. Цикл (1) образуют производные дитиокарбаминовой кислоты, (2) - *o*-дифенолы, (3) - вещества, содержащие α -диольную группировку, (4) - диоксимы, (5) - 1,2-диамины, (6) - дитизон и аналогичные соединения, (7) - 8-гидроксихинолин и его производные, (8) - аминокарбоновые кислоты, (9) - карбазиды, (10) - гидроксиквиноны, (11) - хромотроповая кислота и её производные, (12) - β -дикетоны, (13) - салициловая кислота и её производные, (14) - *o*-нитрозофенолы.

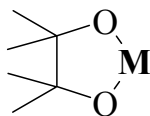
четырёхчленные циклы



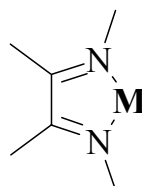
пятичленные циклы



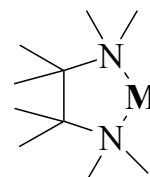
2



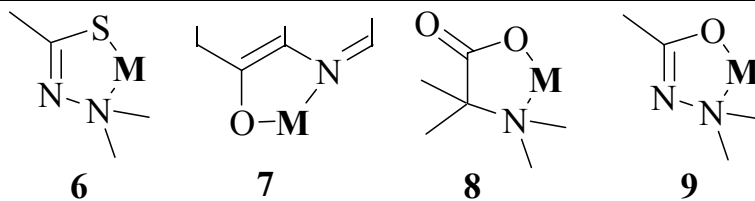
3



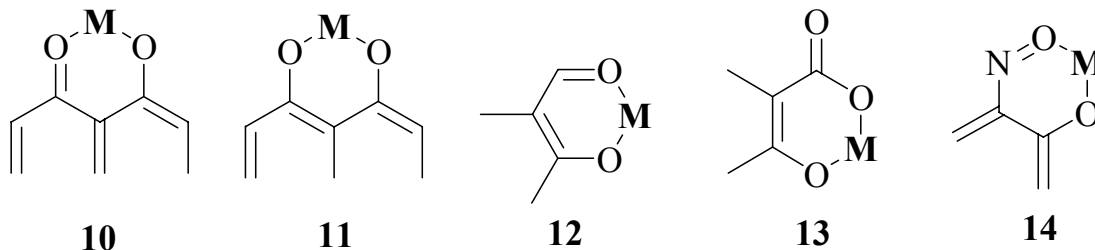
4



5



шестичленные циклы



В табл. 5.2. показаны некоторые примеры использования хелатообразующих органических реагентов в аналитической химии.

Табл. 5.2.

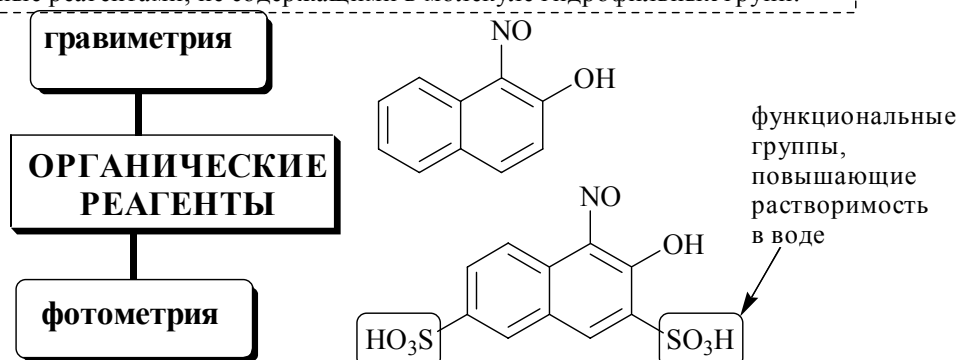
Некоторые примеры использования хелатообразующих органических реагентов в аналитической химии

Область применения	Примеры реагентов
реакции обнаружения и идентификации	диметилглиоксим (Ni^{2+}), дифенилкарбазид (Hg^{2+})
маскирование	ЭДТА, тартраты, цитраты
экстрагенты	дитизон, 8-гидроксихинолин
хроматография	β -дикетоны, 8-гидроксихинолин
осадители	8-гидроксихинолин, диметилглиоксим
титранты	ЭДТА
индикаторы	мурексид, пирокатехиновый фиолетовый
фотометрия	тиомочевина, 1,10-фенантролин
флуориметрия	морин, 8-гидроксихинолин
компоненты ионоселективных электродов	краун-эфиры

К химико-аналитическим свойствам органические реагентов в зависимости от целей их использования предъявляются различные требования. Например

Раздел 1

Должны образовывать достаточно малорастворимые кристаллические осадки с определяемыми веществами и сами обладать большой молярной массой. Как правило, малорастворимыми в воде оказываются незаряженные хелаты, образованные реагентами, не содержащими в молекуле гидрофильных групп.

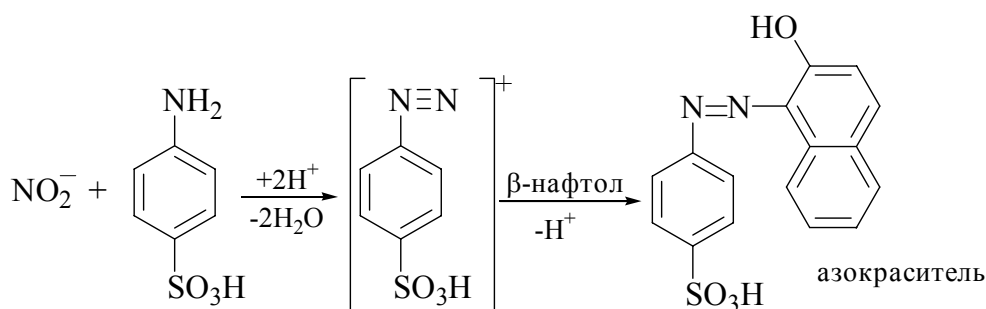


Должны обладать интенсивной окраской, либо окраска должна появляться при их взаимодействии с определяемыми веществами. Если фотометрическое определение проводится в водном растворе, то продукт реакции должен быть хорошо растворим в воде.

Применение органических реагентов в аналитической химии не ограничивается реакциями комплексообразования. Некоторые реагенты образуют с определяемыми ионами простые соли, например



Известны органические реагенты, принимающие участие в окислительно-восстановительных реакциях, например, дифениламин, дифенилкарбазид, аскорбиновая кислота. Такие реагенты используются в качественном анализе, для маскирования мешающих ионов, как окислительно-восстановительные индикаторы и др. Иногда при взаимодействии органического реагента с определяемыми ионами образуются новые органические вещества с характерными химико-аналитическими свойствами, например



Некоторые органические реагенты участвуют в каталитических реакциях. Например, при окислении люминола (гидразида 3-аминофталевой кислоты) пероксидом водорода при $\text{pH} > 8,5$ возникает хемилюминесценция. Этот процесс катализируется микроколичествами некоторых металлов, например, Cu^{2+} . Люминол используется для хемилюминесцентного определения катионов металлов.

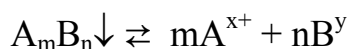
РАВНОВЕСИЯ «ОСАДОК-РАСТВОР»

6.1. Произведение растворимости малорастворимого электролита



Рис. 6.1. *Равновесие в системе «осадок - насыщенный раствор малорастворимого сильного электролита»*

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из малорастворимого соединения A_mB_n , находящегося в осадке, и насыщенного раствора этого вещества (рис. 6.1). Будем считать, что A_mB_n имеет ионную кристаллическую решётку, является сильным электролитом и переходит в раствор только в виде сольватированных ионов A^{x+} и B^{y-} :



Как и любое равновесие данный процесс можно описать константой химического равновесия

$$K = \frac{a_A^m a_B^n}{a_{A_mB_n}}$$

Активность осадка равна 1, поэтому

$$\boxed{a_A^m a_B^n = K_S^0}$$

При постоянной температуре произведение активностей ионов малорастворимого электролита (в степенях равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам) в насыщенном растворе есть для данного растворителя величина постоянная и называется термодинамическим произведением растворимости.

Термодинамическое произведение растворимости подходит для описания идеальных систем либо систем близких к идеальным (нулевая или очень малая ионная сила, отсутствие побочных реакций). На практике чаще используют *концентрационное произведение растворимости*, которое может быть реальным или условным. **Реальное концентрационное произведение растворимости (K_S)** выражается

Раздел 1

через равновесные концентрации ионов, образующихся при растворении осадка

$$K_S = [A]^m [B]^n$$

Условным концентрационным произведением растворимости (K'_S) называется произведение (в степенях равных стехиометрическим коэффициентам) общей концентрации всех форм существования катиона малорастворимого электролита и всех форм существования его аниона.

$$K'_S = C^m(A) \cdot C^n(B)$$

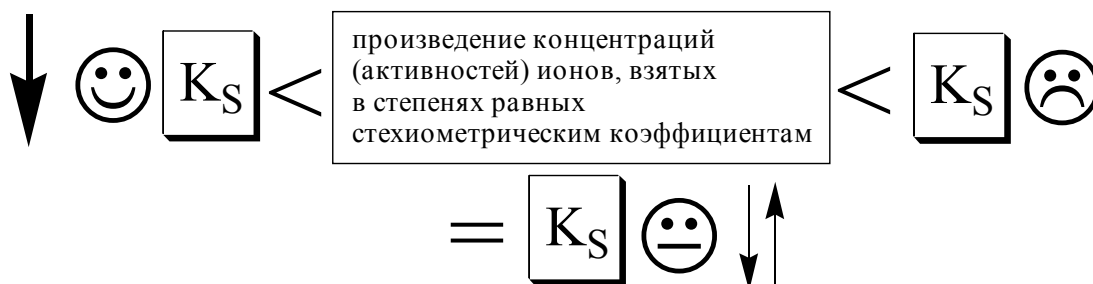
Условное произведение растворимости удобно использовать в тех случаях, когда ионы, образовавшиеся при растворении малорастворимого электролита, вступают в побочные реакции (протолитические реакции, образование комплексных соединений и т.д.).

Различные виды произведения растворимости связаны между собой следующим образом

$$K_S = \frac{K_S^0}{y_A^m \cdot y_B^n}$$

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha_A^m \alpha_B^n}$$

По величине произведения растворимости, как и по величине любой константы равновесия, можно определить, достигла система состояния равновесия или нет.



Пример 6.1. *Определить, выпадет ли осадок иодата бария при смешивании 10 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М $BaCl_2$ и 10 мл $2,0 \cdot 10^{-3}$ М KIO_3 , если $K_S^0 = 1,5 \cdot 10^{-9}$*

В конечном растворе: $C(Ba^{2+}) = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(IO_3^-) = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $K_S^0 \approx K_S$

$$5,0 \cdot 10^{-4} \cdot (1,0 \cdot 10^{-3})^2 = 5,0 \cdot 10^{-10} < K_S$$

Осадок иодата бария в данных условиях не образуется.

6.2. Растворимость

Растворимостью называют общую концентрацию вещества в его насыщенном растворе при данной температуре.



Рассмотрим вначале случай, когда малорастворимый электролит присутствует в насыщенном растворе только в виде ионов, образовавшихся при его диссоциации. Обозначим молярную концентрацию малорастворимого электролита в его насыщенном растворе S (моль/л), тогда $[A] = mS$, $[B] = nS$.

$$K_S = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m S^m n^n S^n = m^m n^n S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m n^n}}$$

Для бинарного электролита

$$S = \sqrt{K_S}$$

Пример 6.2. Рассчитать растворимость (моль/л) $Ba(IO_3)_2$ в воде при 25 °С.

Иодат бария является сильным электролитом и переходит в раствор только в виде ионов.

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{1^1 \cdot 2^2}} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

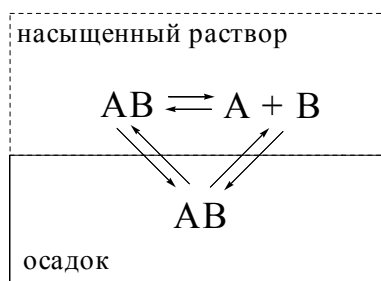


Рис. 6.2. Равновесия в системе «осадок малорастворимого слабого электролита - насыщенный раствор»

Многие из малорастворимых электролитов могут находиться в растворе не только в виде ионов, но и в виде молекул (рис. 6.2). Концентрация молекул вещества в его насыщенном растворе называется **молекулярной растворимостью** (S_0). Растворимость таких веществ равна сумме ионной и молекулярной растворимости

Раздел 1

$$S_{\text{общ}} = [A] + [AB]$$

Рассмотрим случай, когда вещество может находиться в растворе в виде незаряженного комплекса.

$$\beta = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad \boxed{S_0 = [AB] = \beta[A][B] = \beta K_S}$$

Например, для AgSCN $K_S = 1,1 \cdot 10^{-12}$, $\beta = 5,6 \cdot 10^4$

$$S_0 = 5,6 \cdot 10^4 \cdot 1,1 \cdot 10^{-12} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л (около 5\% от } S_{\text{общ}}).$$

Формулу для расчёта S_0 слабых кислот можно получить из выражения константы кислотности

$$K_a = \frac{[A][B]}{[AB]} \quad \boxed{S_0 = [AB] = \frac{[A][B]}{K_a} = \frac{K_S}{K_a}}$$

Например, для бензойной кислоты $K_S = 1,4 \cdot 10^{-6}$, $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$.

$$S_0 = 1,4 \cdot 10^{-6} / 6,3 \cdot 10^{-5} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л (около 95\% от общей } S)$$

6.3. Влияние различных факторов на растворимость

Природа растворяемого вещества и растворителя

В настоящее время не существует точных правил или каких-то количественных закономерностей, позволяющих предсказать растворимость любого соединения в любом растворителе или хотя бы объяснить возможные случаи растворимости. Поэтому зависимость между химическим строением соединения и его растворимостью в различных растворителях приходится описывать с помощью эмпирических правил, которые обычно носят статистический характер (например, “подобное растворяется в подобном”). На растворимость влияют такие факторы как способность вещества к сольватации данным растворителем, способность растворённого вещества изменять структуру растворителя, кристаллическая модификация осадка, размер частиц осадка и т.д.

Температура

Для большинства малорастворимых электролитов при повышении температуры растворимость в воде увеличивается, что связано с подводом дополнительной энергии, компенсирующей энергию, необходимую для разрушения кристаллической решётки, и действием энтропийного фактора. Исключение составляют некоторые малорастворимые соединения кальция, магния, лития (рис. 6.3). Уменьшение рас-

творимости при повышении температуры может быть связано с разрушением сольватных оболочек и т.д.

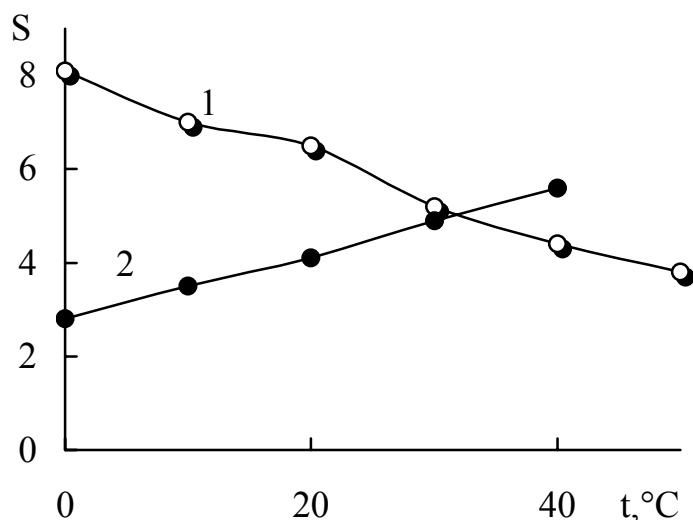


Рис. 6.3. Влияние температуры на растворимость (мг/100 г воды) CaCO₃ (1) и PbSO₄ (2).

Ионная сила

Увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению коэффициентов активности ионов и к повышению их концентрации в насыщенном растворе над осадком

*Явление повышения растворимости малорастворимого электролита при повышении ионной силы раствора называется **солевым эффектом**.*

Пример 6.3. Рассчитать растворимость иодата бария при ионной силе 0,050.

Для расчёта коэффициентов активности ионов при ионной силе 0,050 можно использовать расширенное уравнение Дебая-Хюккеля. Коэффициент a для иона Ba²⁺ равен 5, а для иона IO₃⁻ - 4. В результате расчётов получаем, что $\gamma(\text{Ba}^{2+}) = 0,46$; $\gamma(\text{IO}_3^-) = 0,82$.

$$K_S = \frac{K_S^0}{\gamma(\text{Ba}^{2+}) \cdot \gamma^2(\text{IO}_3^-)} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{0,46 \cdot 0,82^2} = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

что примерно в 1,5 раза больше, чем при нулевой ионной силе.

Общий (одноименный) ион

Повышение активности в растворе одного иона, образующегося при растворении малорастворимого электролита, должно привести к уменьшению активности второго, так чтобы их произведение осталось неизменным. Если к раствору добавить некоторое количество хорошо растворимого электролита, содержащего такой же ион, что и малорастворимый электролит, то растворимость малорастворимого электролита уменьшится. Такое явление называется **эффектом общего (одноименного) иона**.

Пример 6.4. *Рассчитать растворимость иодата бария в $5,0 \cdot 10^{-2}$ М $NaIO_3$.*

Концентрация иодат-ионов, образовавшихся при растворении иодата бария, значительно меньше, чем $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, поэтому можно принять, что $[IO_3^-] = 5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для расчётов воспользуемся полученным в примере 6.3 концентрационным произведением растворимости иодата бария при $I = 5,0 \cdot 10^{-2}$.

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_S}{[IO_3^-]^2} = \frac{4,8 \cdot 10^{-9}}{(5,0 \cdot 10^{-2})^2} = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

По сравнению с примером 6.3 растворимость иодата бария уменьшилась примерно на 3 порядка. Таким образом, **влияние эффекта общего иона на растворимость сказывается значительно сильнее, чем влияние солевого эффекта**.

При увеличении концентрации иона-осадителя растворимость осаждаемого иона уменьшается. Исходя из этого можно сделать неверное заключение о том, что при добавлении бесконечно большого его избытка растворимость интересующего нас соединения станет бесконечно малой. Молекулярная растворимость не зависит от концентрации иона осадителя в растворе. Она представляет собой предел, ниже которого растворимость осаждаемого соединения уменьшить при добавлении избытка иона-осадителя невозможно. В ряде случаев добавление значительного избытка общего иона приводит к повышению растворимости, например, за счёт протекания побочных реакций комплексообразования (рис. 6.4).

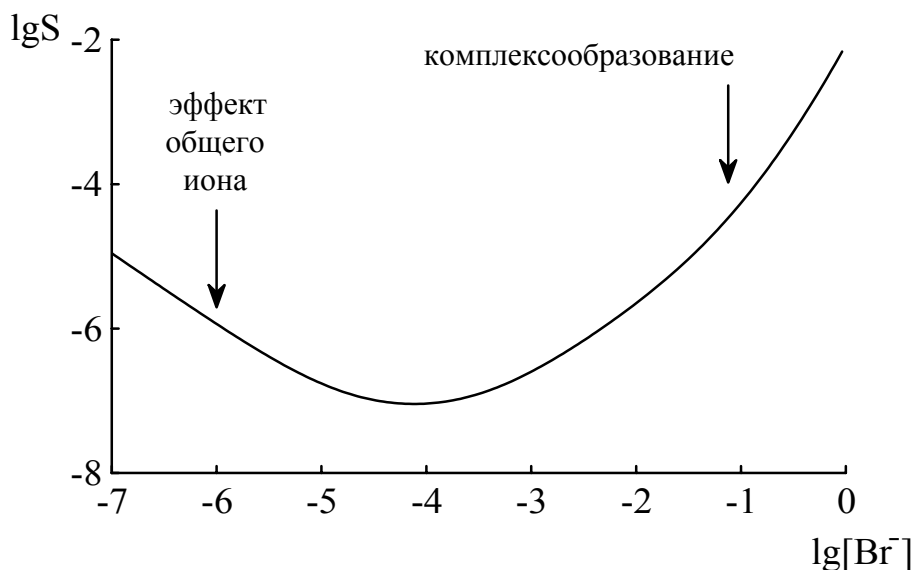


Рис. 6.4 Зависимость растворимости $AgBr$ (размерность S - моль/л) от $lg[Br^-]$

Для малорастворимых кислот и оснований одноименными ионами в водных растворах являются, соответственно, H_3O^+ и OH^- .

Пример 6.5. При каком значении pH начнёт осаждаться $Fe(OH)_3$ ($K_S = 6,3 \cdot 10^{-38}$) из раствора с концентрацией Fe^{3+} $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л? При каком значении pH осаждение ионов железа можно считать полным?

Будем считать, что $1,0 \cdot 10^{-2}$ М - это равновесная концентрация ионов Fe^{3+} .

$$K_S = [Fe^{3+}][OH^-]^3$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$pH = 14,0 + \lg(1,8 \cdot 10^{-12}) = 2,3$$

Осаждение считается полным, если остаточная концентрация осаждаемого иона в растворе становится меньше, чем $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Осаждение Fe^{3+} можно считать полным при $pH > 3,6$.

Побочные реакции

Ионы, образующиеся при растворении малорастворимого электролита, могут вступать в различные реакции с другими ионами, находящимися в растворе. В результате подобных реакций равновесие “осадок \rightleftharpoons насыщенный раствор” смещается в сторону преимущественного протекания процесса растворения, растворимость малорас-

творимого электролита увеличивается и при определённых условиях его можно будет практически полностью перевести в раствор.

Пример 6.6. Рассчитать растворимость оксалата бария при рН 4,0.

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

$$K'_S = [\text{Ba}^{2+}] \cdot C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \quad S = [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{K'_S}$$

$$K'_S = \frac{K_S}{\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$$

У щавелевой кислоты $K_{a1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$. При рН 4,0 в растворе будут находиться оксалат- и гидрооксалат-ионы, концентрация неионизированных молекул щавелевой кислоты будет очень мала, поэтому

$$\alpha(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{5,4 \cdot 10^{-5}}{5,4 \cdot 10^{-5} + 1,0 \cdot 10^{-4}} = 0,35$$

$$K'_S = \frac{1,1 \cdot 10^{-7}}{0,35} = 3,1 \cdot 10^{-7}$$

$$S = \sqrt{3,1 \cdot 10^{-7}} = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Величина рН в данном примере относится не к исходному раствору, в котором предполагается растворять оксалат бария, а к раствору, полученному в результате растворения. Исходная концентрация кислоты в растворе, в котором растворяли оксалат бария, была выше (либо это был буферный раствор с достаточно большой буферной ёмкостью). Это связано с тем, что при растворении оксалата бария и других электролитов, содержащих анионы, являющиеся основаниями, затрачиваются протоны. Если растворимость электролита невелика, то изменение рН будет небольшим, если же она достаточно большая, то и рН в процессе растворения заметно увеличится.

Пример 6.7. Рассчитать растворимость AgBr в 0,50 М NH_3 .

Как и в предыдущем примере вначале рассчитаем молярную долю иона, вступающего в побочную реакцию (в данном случае $\alpha(\text{Ag}^+)$), затем K'_S и, наконец, растворимость. Для аммиачных комплексов серебра: $\beta_1 = 2,1 \cdot 10^3$, $\beta_2 = 1,7 \cdot 10^7$. Будем считать, что $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3}$ и что при такой большой концентрации лиганда в растворе преобладает комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

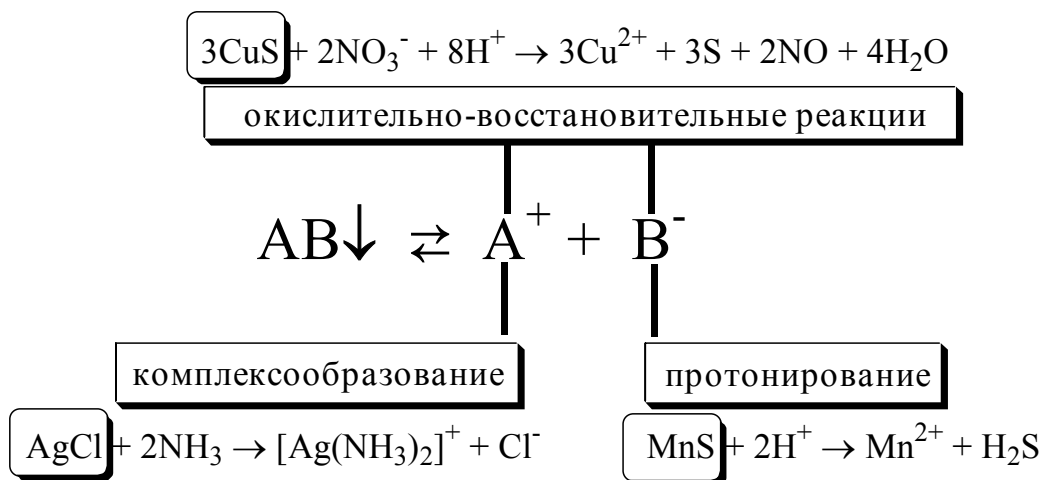
$$\alpha(\text{Ag}^+) = \frac{1}{1,7 \cdot 10^7 \cdot 0,50^2} = 2,4 \cdot 10^{-7}$$

$$K'_S = \frac{5,3 \cdot 10^{-13}}{2,4 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-6}$$

$$S = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-6}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

6.4. Общие принципы растворения осадков малорастворимых электролитов

Растворение осадка, как это следует из произведения растворимости, происходит, если в растворе над осадком произведение активностей ионов станет меньше величины произведения растворимости. Частичное или полное растворение осадков может происходить при разбавлении раствора; нагревании (если, конечно, нагревание приводит к повышению растворимости), увеличении ионной силы; добавлении к раствору вещества, реагирующего с ионами, образующимися при растворении осадка.

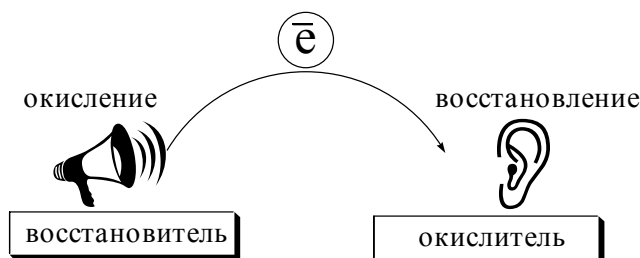


Попробуйте объяснить и подтвердить, если необходимо, расчётами, почему $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется в растворе NH_3 , а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - нет, почему AgCl не растворяется в разбавленной HNO_3 , зачем из BaSO_4 в процессе перевода его в раствор вначале получают BaCO_3 и т.д.

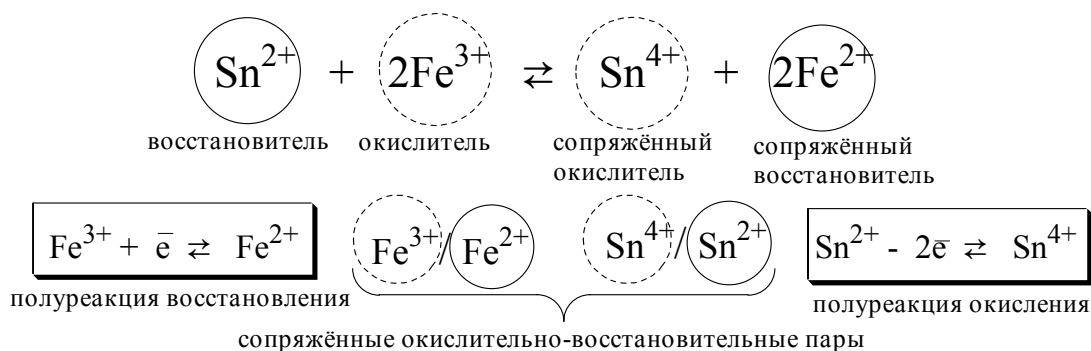
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

7.1. Общая характеристика окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительными называют реакции, в процессе которых происходит обмен электронами между реагирующими веществами.



В любой окислительно-восстановительной реакции окислитель и восстановитель взаимодействуют друг с другом с образованием нового восстановителя и нового окислителя.



Поскольку в процессе окислительно-восстановительной реакции происходит лишь перераспределение электронов между реагирующими веществами, то **число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, полученных окислителем.**

7.2. Количественная оценка окислительно-восстановительной способности веществ

Обычно для количественной оценки способности веществ отдавать и принимать электроны используют не константы равновесия, а электродные потенциалы. Это возможно потому, что процессы окисления и восстановления могут быть пространственно разделены.

Электродные потенциалы

Электродом в электрохимии называется поверхность раздела между проводником электрического тока с электронной проводимостью и проводником электрического тока с ионной проводимостью, или, иными словами, место, где электронный механизм переноса электрического заряда изменяется на ионный (и наоборот). В более узком смысле слова электродом часто называют проводник электрического тока с электронной проводимостью.

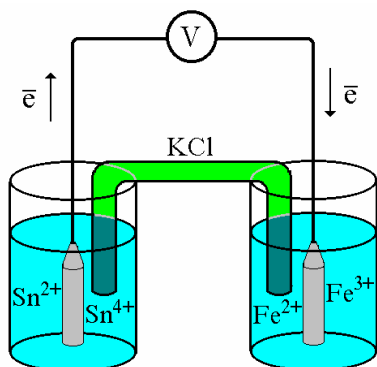


Рис. 7.1. Схематическое изображение гальванического элемента

Проведём реакцию взаимодействия Sn^{2+} и Fe^{3+} так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены (рис. 7.1). В сосуде, содержащем Sn^{2+} и Sn^{4+} , будут проходить следующие процессы. Ионы Sn^{2+} будут отдавать электроны платиновой проволоке и превращаться в Sn^{4+} . Параллельно будет происходить и обратный процесс. Через некоторое время в системе установится равновесие:

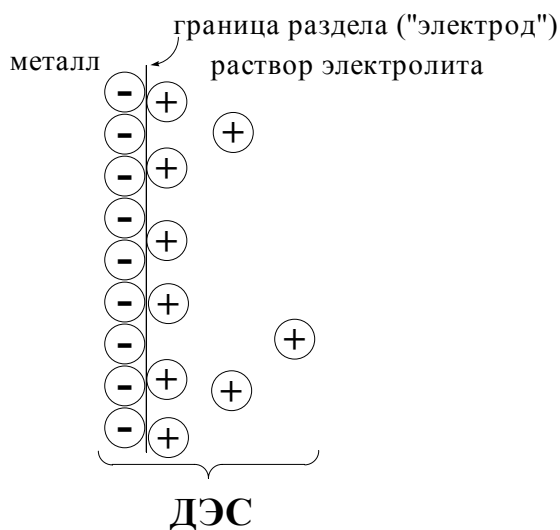
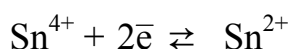


Рис. 7.2. Возникновение электродного потенциала

Вследствие установления данного равновесия поверхность платиновой проволоки и раствор вблизи неё будут иметь различный заряд, произойдёт образование так называемого «двойного электрического слоя» (рис. 7.2). На границе раздела «металл - раствор» возникнет разность потенциалов, называемая **электродным потенциалом**.

Аналогичные процессы будут происходить и в системе, содержащей Fe^{2+} и Fe^{3+} . Однако, так как ионы Fe^{2+} обладают меньшей способностью отдавать электроны, чем Sn^{2+} , а ионы Fe^{3+} , соответственно, большей способностью принимать электроны, чем Sn^{4+} , то поверхность платиновой проволоки, опущенной в раствор, содержащий Fe^{2+} и Fe^{3+} , будет заряжена менее отрицательно, чем опущенной в раствор Sn^{2+} и Sn^{4+} .

Соединим платиновые пластинки, опущенные в растворы, металлическим проводником. Для замыкания цепи соединим оба раствора солевым мостиком - трубкой, содержащей раствор KCl. В полученной системе, называемой *гальваническим элементом*, начнёт протекать электрический ток. Если включить в данную цепь потенциометр или высокоомный вольтметр, то можно измерить её ЭДС, которая будет характеризовать способность ионов Fe^{3+} получать электроны от Sn^{2+} .

Абсолютную величину электродного потенциала индивидуального электрода определить невозможно. Возможно определить лишь разность потенциалов двух электродов. В принципе, это можно делать для каждой конкретной реакции. Однако гораздо более удобно выбрать какой-нибудь один стандартный электрод, относительно которого затем будут проводиться все измерения электродных потенциалов. В качестве такого электрода сравнения используется стандартный водородный электрод.

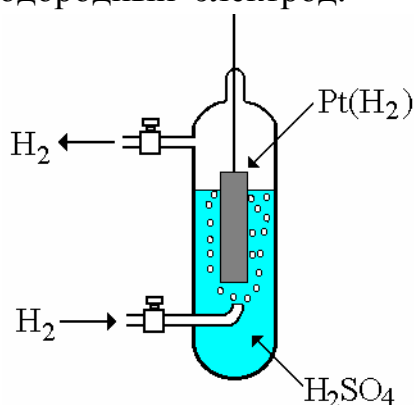
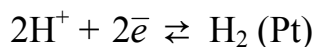


Рис. 7.3 Стандартный водородный электрод

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, насыщенную водородом, которая находится в растворе H_2SO_4 или HCl с $a_{H^+} = 1$ (рис. 7.3). Для увеличения адсорбирующей способности платину покрывают слоем губчатой платины. Для насыщения поверхности платины водородом через раствор пропускают газообразный H_2 ($p = 1$ атм). Между водородом, растворённым в платине, и гидратированными катионами водорода, находящимися в растворе, устанавливается равновесие:



Потенциал стандартного водородного электрода принят равным нулю при любой температуре.

Стандартный электродный потенциал полуреакции (E^0 , φ^0) - это ЭДС гальванического элемента, состоящего из находящегося в стандартных условиях электрода, на котором протекает данная полуреакция, и стандартного водородного электрода.

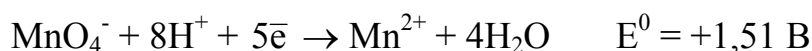
Водородный электрод неудобен в работе, поэтому на практике в качестве стандартных используются вторичные стандартные электроды, потенциал которых относительно СВЭ определён с высокой точностью. Одним из таких электродов является хлоридсеребряный электрод,

Знак стандартного потенциала полуреакции зависит от выбранного направления полуреакции. При изменении направления знак меняется на противоположный. Например, для полуреакции (А) $E^0 = +0,771$ В, следовательно, для обратной ей полуреакции (Б) $E^0 = -0,771$ В.



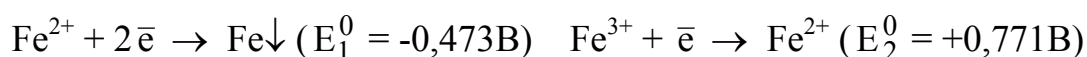
Потенциал, характеризующий процесс восстановления, например, такой как (А), называется **восстановительным**, а потенциал, характеризующий процесс окисления, например, такой как (Б) - **окислительным**. В настоящее время величину электродного потенциала полуреакции принято относить к **процессу восстановления окисленной формы**

Чем больше величина электродного потенциала, тем более сильными окислительными свойствами обладает окисленная форма вещества и более слабыми восстановительными свойствами его восстановленная форма. Например, перманганат-ион при стандартных условиях в кислой среде является более сильным окислителем, чем дихромат-ион.

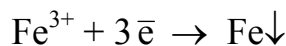


Если для интересующей нас полуреакции значение E^0 в справочной литературе, по той или иной причине, не приведено, то его можно рассчитать, используя потенциалы других полуреакций.

Пример 7.1. Рассчитайте величину E^0 для окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}\downarrow$, если известно, что



При сложении первого и второго уравнения мы получим уравнение интересующей нас полуреакции:



Значение стандартного электродного потенциала данной полуреакции не будет равно сумме E_1^0 и E_2^0 , т.е. 0,298В. Величина E^0 не зависит от количества вещества (потенциал - это интенсивная, а не экстенсивная величина), поэтому **потенциалы нельзя складывать**.

$$\boxed{\Delta G = -nFE}$$

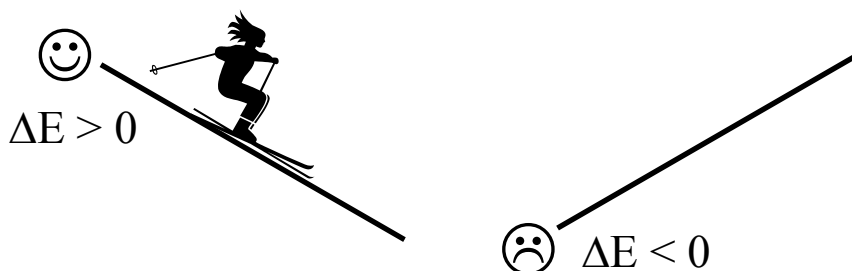
В отличие от электродного потенциала ΔG зависит от количества вещества, поэтому $\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$. Следовательно

Раздел 1

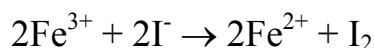
$$E_3^0 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_3} = \frac{2 \cdot (-0,473) + 1 \cdot 0,771}{3} = -0,058 \text{ В}$$

Разность электродных потенциалов окислителя, участвующего в прямой реакции, и окисленной формы восстановителя, образующегося в процессе реакции, называется ЭДС реакции (ΔE).

По величине ЭДС можно судить о том, возможно или нет самопроизвольное протекание данной реакции.



Пример 7.2. Определить, может ли самопроизвольно протекать при стандартных условиях реакция окисления иодид-ионов ионами Fe^{3+} .



$$\Delta E^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{I_2/2I^-}^0 = 0,771 - 0,536 = 0,235 \text{ В}$$

Данная реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении.

Уравнение Нернста

Влияние активности компонентов, участвующих в процессе, и температуры на величину потенциала описывается **уравнением Нернста**

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

Если объединить постоянные величины в одну константу, а натуральный логарифм заменить десятичным, то при $T = 298 \text{ К}$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}$$

Например, для $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

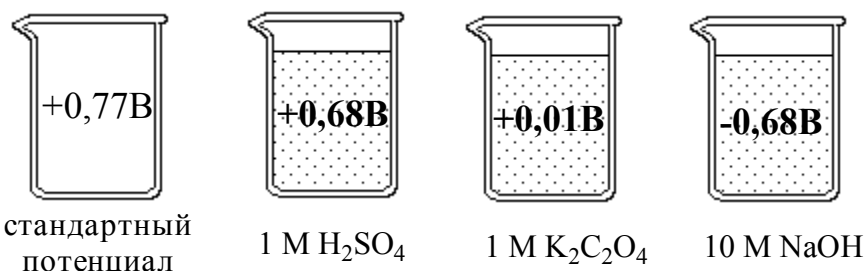
$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ / 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}$$

Формальный электродный потенциал $E^0_{\text{Ox/Red}}$ - это потенциал полуреакции, измеренный при условии, что концентрации окисленной и восстановленной формы равны 1 моль/л, а концентрации посторонних ионов известны.

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{y_{\text{Ox}}^a}{y_{\text{Red}}^b} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}^a}{\alpha_{\text{Red}}^b} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}^a}{C_{\text{Red}}^b}$$

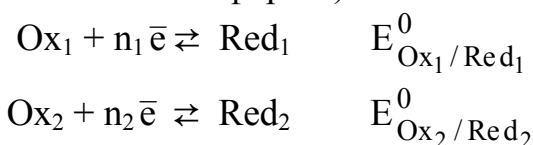
Формальный электродный потенциал является аналогом условной концентрационной константы равновесия в рассмотренных ранее равновесиях. Он равен выделенной полужирным шрифтом сумме первых трех членов в приведенном выше уравнении. Величина формального потенциала зависит от ионной силы раствора, природы и концентрации посторонних электролитов. Например, для $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

формальные потенциалы



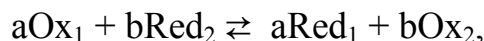
Константа равновесия окислительно-восстановительной реакции

Способность одного вещества отдавать электроны другому веществу можно оценить также с помощью константы равновесия окислительно-восстановительной реакции. Эта константа связана с ЭДС реакции следующим образом. Пусть реакция между окислителем Ox_1 и восстановителем Red_2 состоит из двух полуреакций (полуреакцию с участием Red_2 для удобства запишем как процесс восстановления окисленной его формы):



Наименьшее общее кратное для n_1 и n_2 обозначим как m . Суммарное уравнение реакции будет иметь следующий вид

Раздел 1



где $a = m/n_1$, $b = m/n_2$.

$$K_{равн}^0 = \frac{a_{Red_1}^a a_{Ox_2}^b}{a_{Ox_1}^a a_{Red_2}^b}$$

В состоянии равновесия $\Delta G = 0$, $\Delta E = 0$ и $E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$

$$E_{Ox_1/Red_1}^0 + \frac{0,059}{m/a} \lg \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} = E_{Ox_2/Red_2}^0 + \frac{0,059}{m/b} \lg \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

$$E_{Ox_1/Red_1}^0 - E_{Ox_2/Red_2}^0 = \frac{0,059}{m} \left(b \cdot \lg \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}} - a \cdot \lg \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}} \right)$$

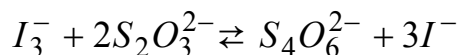
$$\Delta E^0 = \frac{0,059}{m} \lg \frac{a_{Red_1}^a a_{Ox_2}^b}{a_{Ox_1}^a a_{Red_2}^b} = \frac{0,059}{m} \lg K_{равн}^0$$

$$\boxed{\lg K_{равн}^0 = \frac{m\Delta E^0}{0,059}}$$

Обратите внимание, что в выражение для расчёта константы равновесия окислительно-восстановительной реакции входит не произведение числа электронов n_1 и n_2 , а их наименьшее общее кратное m , которое может быть равно этому произведению, а может быть и не равно.

Если $\lg K > 0$, реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении. Чем больше величина K , тем больше “глубина” протекания окислительно-восстановительной реакции.

Пример 7.3. *Рассчитать термодинамическую константу равновесия реакции*



если $E_{I_3^-/3I^-}^0 = +0,545\text{В}$, $E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}^0 = +0,09\text{В}$

$$\lg K_{равн}^0 = \frac{(0,545 - 0,09) \cdot 2}{0,059} = 15$$

$$K_{равн}^0 = 1 \cdot 10^{15}$$

7.3. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций

Температура

Температура влияет как на константу равновесия окислительно-восстановительных реакций, так и на их скорость. Как правило, окислительно-восстановительные реакции обладают большим тепловым эффектом, поэтому изменение температуры оказывает значительное влияние на константу равновесия. Однако, часто константы равновесия окислительно-восстановительных реакций настолько велики, что и при увеличении температуры на несколько десятков градусов реакция остаётся практически необратимой.

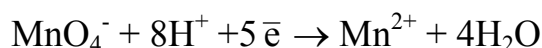
Многие окислительно-восстановительные реакции идут при комнатной температуре медленно (например, реакция окисления оксалат-ионов перманганат-ионами), и для их проведения требуется нагревание. Иногда, наоборот, нагревание является нежелательным, так как приводит к улетучиванию реагирующих или образующихся веществ (например, при использовании в качестве окислителя иода), повышению скорости реакции окисления веществ кислородом воздуха и т.д.

Посторонние ионы

Присутствие посторонних индифферентных ионов в растворе приводит, во-первых, к повышению ионной силы раствора. Если коэффициенты активности окисленной и восстановленной формы при этом изменяются неодинаково, то изменяется и величина окислительного потенциала. Во-вторых, посторонние ионы могут оказывать влияние на скорость реакции. Анионы влияют на реакцию между катионами, катионы - на реакцию между анионами. Например, скорость реакции восстановления иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ максимальна, если в качестве катиона выступает ион K^+ . Иногда посторонние ионы могут являться катализаторами окислительно-восстановительных реакций. Например, ион Ag^+ является катализатором реакции окисления Mn^{2+} до MnO_4^- персульфат-ионом.

Влияние pH

Ионы H^+ могут, во-первых, сами участвовать в окислительно-восстановительной реакции, во-вторых, окисленная или восстановленная форма может протонироваться, образуя новые окислительно-восстановительные пары.



$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Если $a_{\text{MnO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}} = 1$, то $E = 1,51 - 0,094\text{pH}$.

С увеличением pH значение электродного потенциала данной окислительно-восстановительной пары уменьшается.

Образование малорастворимых соединений

Образование малорастворимых соединений приводит к уменьшению концентрации окисленной или восстановленной формы и, следовательно, к изменению величины электродного потенциала.

Пример 7.4. Известно, что $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 = +0,799\text{В}$, рассчитайте

$$E_{\text{AgCl}\downarrow/\text{Ag}\downarrow}^0$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 + 0,059 \lg \frac{K_S^0(\text{AgCl})}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}\downarrow}^0 + 0,059 \lg K_S^0(\text{AgCl}) - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Сумма двух констант в данном выражении, выделенная полужирным шрифтом, представляет собой $E_{\text{AgCl}\downarrow/\text{Ag}\downarrow}^0$

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}\downarrow}^0 = 0,799 + 0,059 \lg(1,8 \cdot 10^{-10}) = 0,23 \text{ В}$$

Комплексообразование

Окисленная или восстановленная форма либо они обе вместе могут связываться в комплексные соединения с ионами, присутствующими в растворе. Это приводит к изменению величины электродного потенциала.

Пример 7.5. Известно, что $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771\text{В}$. Рассчитайте величину $E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^0$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{\beta_{6\text{III}}^0 a_{\text{CN}^-}^6} \quad a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}}{\beta_{6\text{II}}^0 a_{\text{CN}^-}^6}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059(\lg \beta_{6\text{II}}^0 - \lg \beta_{6\text{III}}^0) + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}}}{a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}}$$

$$E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^0 = 0,771 + 0,059 \cdot (36,9 - 43,9) = 0,36 \text{ В}$$

Ион Fe^{3+} образует более устойчивый цианидный комплекс, чем Fe^{2+} , поэтому величина электродного потенциала пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ меньше, чем у пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

7.4. Расчёт различных констант с использованием электродного потенциала

По величине электродных потенциалов можно рассчитать K_S малорастворимого электролита, константу образования комплексного соединения, K_a слабой кислоты и т.д.

Пример 7.6. Рассчитать величину K_S^0 α -модификации CoS , если известно, что $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}\downarrow}^0 = -0,29 \text{ В}$, $E_{\text{CoS}\downarrow/\text{Co}\downarrow}^0 = -0,89 \text{ В}$

$$E_{\text{CoS}\downarrow/\text{Co}\downarrow}^0 = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}\downarrow}^0 + \frac{0,059}{2} \lg K_S^0$$

$$\lg K_S^0 = \frac{(-0,89 + 0,29) \cdot 2}{0,059} = -20$$

$$K_S^0 = 1 \cdot 10^{-20}$$

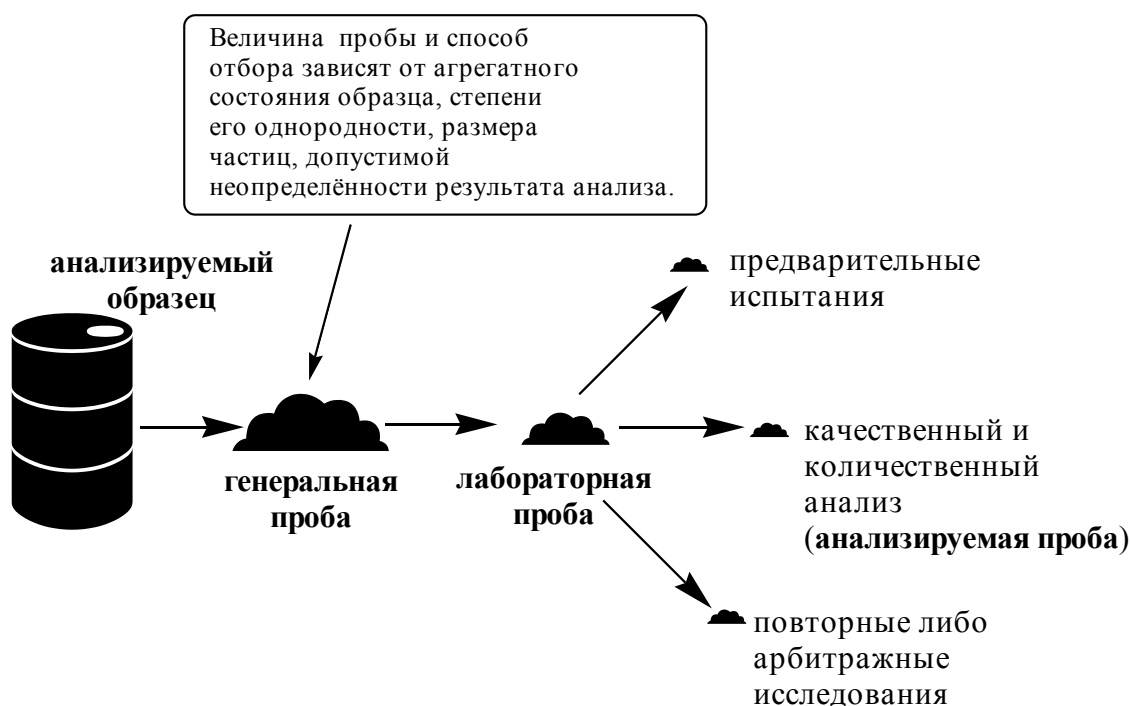
ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА

8.1. Отбор пробы

Пробой называется отобранная для анализа часть объекта исследования (анализируемого образца).

Небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой считаются идентичными среднему составу и свойствам анализируемого объекта, называется **средней (представительной) пробой**.

Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробу.



Величина анализируемой пробы зависит от содержания в ней определяемого компонента и диапазона определяемых содержаний используемой методики анализа. Например, если массовая доля определяемого лекарственного вещества в мази составляет примерно 10%, а нижняя граница определяемой массы данного вещества с помощью используемой методики - 5 мг, то масса пробы мази не должна быть меньше 50 мг. Если же мы хотим определить данное лекарственное вещество в крови больного, где его концентрация ожидается равной 1 мкг/мл, и объём пробы образца составляет всего лишь 5 мл, то нижняя граница определяемой массы с помощью вы-

граница определяемой массы с помощью выбранной методики не должна быть больше, чем 5 мкг.

Отбор пробы газов

Генеральная проба газообразных веществ, как правило, бывает небольшой, так как однородность газов велика. Для отбора пробы газообразного вещества используют вакуумные мерные колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью, а также специальные контейнеры, представляющие собой сосуды из нержавеющей стали, стекла или полимерной плёнки.

Если при отборе пробы газов необходимо проводить и концентрирование определяемых веществ, то определённый объём пробы (от 1 л до 1 м³) прокачивают с помощью аспиратора через патрон с сорбентом или поглощающим раствором (так называемую «ловушку»). В последующем вещества из «ловушки» извлекают экстракцией или термодесорбцией.

При отборе пробы газов в замкнутом пространстве (например, в цеху, лаборатории) пробу отбирают в разных точках, а затем смешивают либо анализируют каждую из них отдельно.

Отбор пробы жидкостей

Отбор пробы гомогенной жидкости (например, глазные капли или раствор для инъекций) проводят обычно по объёму, используя для этой цели пипетки или бюретки. Предварительно жидкость тщательно перемешивают. Если анализируемую жидкость сложно или невозможно перемешать (например, содержимое железнодорожной цистерны), то отбор пробы проводят на разной глубине ёмкости (сверху, на середине, снизу) с помощью специальных цилиндрических сосудов (батометров) с закрывающимися сверху и снизу крышками.

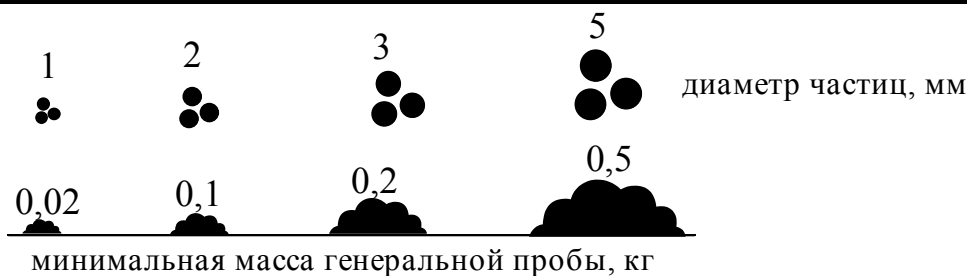
Гетерогенные жидкости перед взятием пробы тщательно гомогенизируют путём перемешивания либо вибрации. Пробы таких жидкостей часто отбирают не только по объёму, но и по массе.

Если анализируют жидкость из потока, то для получения достоверной информации пробы отбирают из различных мест по течению водотоков, с различной глубины и через определённые промежутки времени. Правила отбора таких проб регламентируются соответствующими ГОСТами.

Отбор проб твёрдых веществ

Величина генеральной пробы твёрдого вещества зависит от неоднородности образца и размера частиц.

Раздел 1



Существует ряд формул, которые можно использовать для примерной оценки массы генеральной пробы твёрдого вещества, например, **формула Ричердса-Чеччота**

$$Q = Kd^2$$

↑ эмпирический коэффициент (0,02-1)

↓ максимальный диаметр частиц, мм

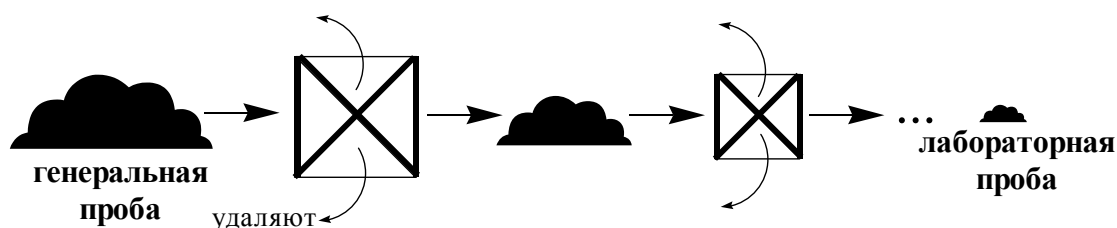
масса пробы, кг →

Для практического определения массы генеральной пробы твёрдого вещества можно использовать подход, основанный на определении с помощью однофакторного дисперсионного анализа погрешности пробоотбора. Масса пробы должна быть такой, чтобы погрешность, обусловленная отбором пробы, не превышала 4/5 общей погрешности результата анализа.

Твёрдое вещество может представлять собой единое целое (например, слиток металла) либо быть сыпучим продуктом. Целый твёрдый объект перед отбором из него пробы измельчают (растирают, дробят, распиливают и т.д.). Объекты, представляющие собой сыпучие вещества, перемешивают и затем берут пробу из разных частей ёмкости в верхнем, среднем и нижнем слое в каждой упаковочной единице. Для отбора пробы используют пробоотборники, изготовленные из материалов, не реагирующих с определяемым веществом.

Получение лабораторной пробы

Отобранную генеральную пробу подвергают усреднению, которое подразумевает гомогенизацию и сокращение. Известно множество способов сокращения массы пробы, например, **квартование**.



Потери определяемого вещества и загрязнения пробы в процессе её отбора и хранения

В процессе отбора проб и их последующего хранения возможно изменение состава и свойств пробы, которое может быть обусловлено:

- потерями компонентов в виде пыли;
- потерями летучих веществ;
- взаимодействием компонентов пробы с кислородом воздуха, материалом посуды;
- адсорбцией компонентов пробы на поверхности посуды.

Пробы можно хранить лишь определённое время, которое зависит от природы анализируемого объекта. Вещества неорганической природы устойчивы длительное время и, как правило, не требуют консервации. Хотя, например, к пробам воды при определении тяжёлых металлов для предупреждения протолитического осаждения определяемых веществ и их адсорбции на стенках посуды в качестве консерванта добавляют кислоты. Пробы, содержащие органические вещества, часто требуют сильного охлаждения, например, пробы биологических жидкостей и тканей замораживают с помощью жидкого азота.

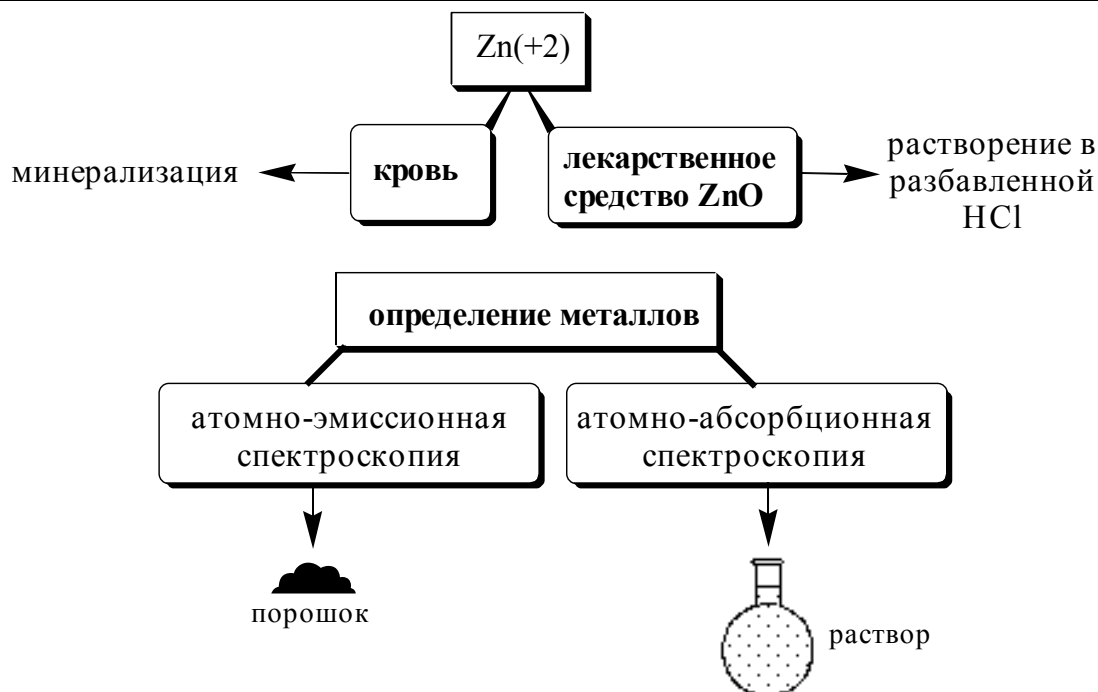
Правильное выполнение процедуры пробоотбора настолько важно, что методика отбора пробы разрабатывается для конкретных объектов и конкретных методов анализа и регламентируется соответствующей нормативной документацией (в фармацевтическом анализе – Государственной фармакопеей и отдельными фармакопейными статьями). При разработке конкретных методик отбора пробы учитывается мнение не только специалистов, которые проводят анализ, но и специалистов, которые его интерпретируют (например, гидрогеологов в случае анализа природных вод или токсикологов в случае анализа тканей и биологических жидкостей и т.д.).

8.2. Разложение пробы

Разложением пробы называют процесс перевода определяемых компонентов пробы в физическую и химическую форму, которая наиболее приемлема для выбранного метода определения.

Способы разложения пробы зависят от:

- химического состава образца,
- природы определяемого вещества,
- цели выполнения анализа,
- используемого метода определения.



Способы разложения проб традиционно разделяют на «мокрые» и «сухие». В первом случае на пробу действуют жидким реагентом, (например, водой, органическим растворителем, водным раствором кислоты, щелочи и т.д.). Продуктом, получаемым в результате разложения, является раствор. Во втором случае в результате разложения пробы получают твёрдое вещество (порошок, сплав).

Растворение без протекания химических реакций

Одним из лучших растворителей является вода. В ней хорошо растворяются многие неорганические соединения (соли щелочных металлов и катиона аммония, нитраты, большинство хлоридов и др.) и некоторые органические вещества (низшие многоатомные спирты, аминокислоты, соли образованные анионами органических кислот и катионами щелочных металлов, гидрогалогениды аминов и др.). Для растворения органических веществ используют некоторые органические растворители, например, спирты, хлороформ, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон и т.д. Иногда в качестве растворителя используют смеси органических веществ с водой (например, водные растворы этанола).

Растворение с участием химических реакций без изменения степеней окисления элементов

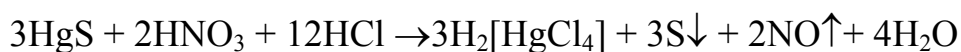
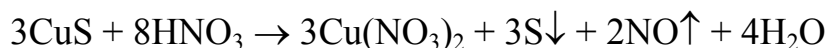
Чаще всего для такого растворения используют растворы кислот, анионы которых не обладают окислительными свойствами. При этом в пробу не вносятся посторонние катионы металлов. Наиболее популярным представителем таких кислот является хлороводородная

кислота. Она используется в неорганическом анализе для растворения карбонатов, фосфатов, оксидов, гидроксидов, а в органическом анализе – для растворения аминов (в т.ч. алкалоидов), металлоорганических соединений и др. Избыток HCl может быть легко удален путём выпаривания пробы досуха. Образовавшийся сухой остаток растворяют в воде. Реже в качестве растворителя используется разбавленная серная кислота (для неокислительного растворения оксидов, гидроксидов, карбонатов).

Кроме растворения в кислотах в отдельных случаях, например, для растворения кислотных оксидов (MoO_3 , V_2O_5) или органических веществ кислотного характера, применяется растворение в растворе NaOH. Реже в качестве щелочного растворителя используют растворы Na_2CO_3 (например, для CaSO_4 , PbSO_4) и NH_3 (для AgCl).

Растворение, сопровождающееся протеканием окислительно-восстановительных реакций

Окисление образца азотной кислотой или смесью HNO_3 и HCl используется в неорганическом анализе для растворения некоторых металлов (Fe, Mg, Zn и др.) и многих сульфидов. Например



Растворение, сопровождающееся протеканием окислительно-восстановительных реакций, широко используется при определении ионов металлов в органических матрицах. Ионы металлов связываются с органическими веществами (аминокислотами, белками и др.) настолько прочно, что извлечь их из матрицы можно, только разрушив органические вещества.

Минерализация – это разрушение органических веществ и материалов на их основе с целью выделения неорганических компонентов (например, ионов металлов) в виде устойчивых и хорошо растворимых соединений, которые затем можно определять соответствующим методом.

Способы минерализации, как и способы разложения пробы вообще, разделяют на «мокрые» и «сухие». «Мокрую» минерализацию чаще всего проводят с помощью кислот-окислителей (HNO_3 , H_2SO_4) и их смесей друг с другом и с другими веществами ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ и др.). Реже окислительную минерализацию проводят в щелочной среде либо в качестве реагентов для минерализации применяют восстановители.

Термическое разложение

Термическое разложение пробы проводят путём её нагревания до высокой температуры (иначе говоря, путём сжигания пробы) на воздухе или в атмосфере кислорода. Органические вещества начинают разрушаться до CO, CO₂, H₂O и т.д. уже при температуре 300-700 °С, неорганические разрушаются, как правило, при более высоких температурах (1000-1500 °С). Термическое разложение пробы чаще всего проводят путём прокаливания её на воздухе в открытых чашках и тиглях при температуре 500-600 °С или сжиганием в колбе, заполненной кислородом.

Прокаливание на воздухе в открытых сосудах используется для определения зольности органических веществ, при определении тяжёлых металлов в биологических объектах (один из способов «сухой» минерализации). К такому способу разложения пробы прибегают тогда, когда объектом для последующего анализа должно быть твёрдое вещество, а не раствор (например, если анализ будет проводиться атомно-эмиссионным или рентгенофлуоресцентным методами). Данный способ разложения пробы не следует использовать в тех случаях, когда определяемое вещество является летучим.

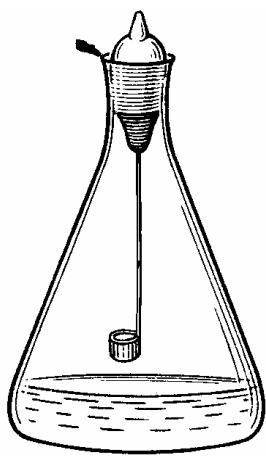


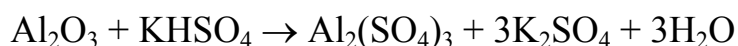
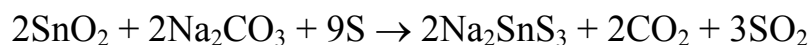
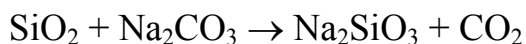
Рис. 8.1. *Прибор для сжигания в кислороде (по ГФ XI)*

Сжигание в колбе с кислородом (рис. 8.1) применяют при проведении элементного анализа органических веществ (определении галогенов, серы, фосфора). Органическое вещество сжигают в атмосфере кислорода, а продукты сгорания растворяют в поглощающей жидкости, в роли которой может выступать вода, водные растворы H₂O₂, NaOH, H₂SO₄. Элементы, находящиеся в растворе в виде ионов (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻ и т.п.), определяют титриметрическим или фотометрическим методом.

Сплавление

Сплавление чаще используется при определении неорганических веществ, чем органических. Измельчённую пробу смешивают с 5-10 кратным избытком реагента и нагревают при определённой температуре, как правило, от 300 до 1000 °С в течение некоторого времени, выбранного опытным путём. Затем получившийся пламень охлаждают и растворяют в воде или кислоте.

В качестве реагентов при сплавлении, происходящем без протекания окислительно-восстановительных реакций, используют карбонаты и гидроксиды щелочных металлов, гидросульфат и пиросульфат калия, смесь Na_2CO_3 и S. Такой вид сплавления применяют для труднорастворимых оксидов, находящихся в модификациях, которые устойчивы к действию растворов реагентов. Например



Сплавление, сопровождающееся протеканием окислительно-восстановительных реакций, является одним из видов «сухой» минерализации. В качестве реагента применяется смесь Na_2CO_3 и NaNO_3 или KNO_3 . Такой способ минерализации используют, например, в микро-токсикологическом анализе при определении так называемых «металлических ядов», а также при проведении элементного анализа фосфор-, мышьяк- и галогенсодержащих органических веществ.

Нежелательные процессы, происходящие при разложении пробы

В некоторых случаях при разложении пробы часть определяемого вещества может теряться, либо в пробу могут попадать посторонние вещества, мешающие дальнейшему определению целевого компонента. Причинами таких нежелательных явлений могут быть:

- материал, из которого изготовлена химическая посуда;
- недостаточная чистота используемых реактивов;
- сорбция веществ на стенках посуды;
- разбрызгивание, распыление пробы;
- потери легколетучих веществ и т.д.

Для того чтобы уменьшить загрязнение пробы в процессе пробоподготовки, используют посуду, изготовленную из стекла специальных сортов с высоким содержанием SiO_2 . Стеклянная посуда должна быть хорошо очищена хромовой смесью или смесью концентрированной HCl и H_2O_2 . Чистая посуда меньше сорбирует различные вещества на своих стенках. Стеклянную посуду не следует использовать при работе со щелочными растворами, а также при высокой температуре. Для проведения операций сплавления и сжигания применяют фарфоровую посуду (тигли, выпарительные чашки). Химическая стойкость фарфора выше, чем у лабораторного стекла, его можно использовать при температурах порядка 1100-1300 °С.

В настоящее время всё большее применение находит посуда из кварца, которая устойчива к действию химических реагентов и нагреванию до 1100 °С. Недостаток данного материала – большая хрупкость. Часто используются тигли, изготовленные из металлов (платины, никеля, железа), а также графита, стеклоуглерода. Перспективным материалом для работы при невысоких температурах являются полиэтилен (до 60 °С) и тефлон (до 250 °С).

Для уменьшения сорбции катионов на поверхности посуды пробоподготовку лучше проводить в кислой среде. Органические вещества хорошо сорбируются на пластмассах, что необходимо учитывать при хранении растворённых проб.

Реактивы, используемые для разложения проб, должны, как правило, иметь квалификацию «х.ч.» или «ос.ч.». Для того чтобы учесть влияние реактивов, проводят контрольный опыт, в ходе которого в аналогичных условиях разлагают сходную по составу с анализируемым образцом пробу, не содержащую определяемого компонента.

Для уменьшения потерь от разбрызгивания и улетучивания определяемых веществ нагревание ведут с использованием обратного холодильника. Более перспективным является использование для разложения проб специальных герметично закрывающихся сосудов-автоклавов. Использование таких устройств предотвращает потери от улетучивания и разбрызгивания компонентов пробы. Кроме того, в герметично закрытом автоклаве взаимодействие компонентов пробы с реагентами происходит под давлением (10-20 атм), поэтому скорость разложения пробы при минерализации существенно увеличивается.

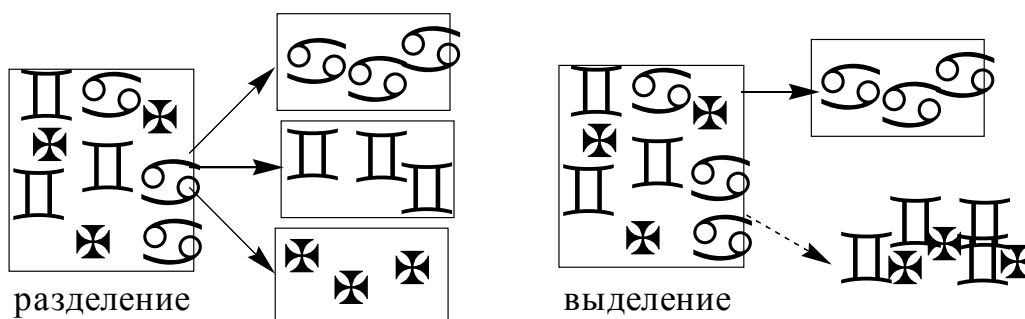
В качестве приборов для разложения пробы при высоких температурах в последнее время всё шире используются специальные микроволновые печи. Использование микроволнового нагревания вместо традиционного термического позволяет ускорить процесс разложения пробы в 10-20 раз.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

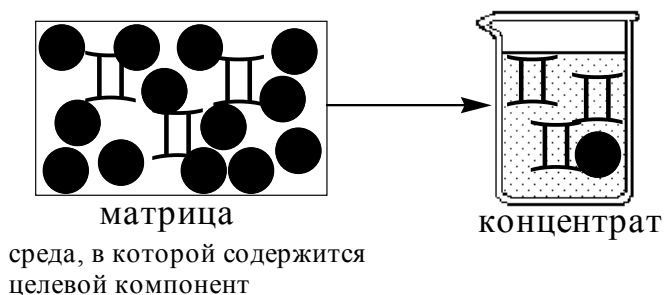
9.1. Общая характеристика и классификация

Всякий раз, когда химик сталкивается с необходимостью анализа сложного объекта, в котором наряду с интересующим его соединением содержится много других веществ, и, кроме того, концентрация этого соединения очень мала, перед ним обязательно встают следующие проблемы. Во-первых, *как добиться того, чтобы посторонние вещества не мешали определению?* Во-вторых, *можно ли повысить концентрацию вещества в исследуемом объекте?* Для решения подобных проблем в аналитической химии используют разнообразные методы разделения и концентрирования.

Разделение - любой процесс или операция, в результате которых компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого. Процесс, в котором нужные компоненты выделяют в самостоятельную фазу или часть фазы, называется **выделением**.



Концентрирование - процесс или операция повышения содержания определяемого вещества по отношению к матрице или матричным компонентам.



Концентрирование является частным случаем разделения. В основе этих операций лежат, как правило, одни и те же процессы. Раз-

личие между ними заключается в целях проведения. Цель разделения - упрощение способов определения интересующего нас вещества, цель концентрирования - снижение предела обнаружения (определения) вещества.

Для количественной характеристики эффективности разделения и концентрирования используют, соответственно, коэффициент разделения и коэффициент концентрирования. Рассмотрим, например, процесс разделения веществ, основанный на их различном распределении между двумя фазами. Отношение общих концентраций вещества в одной и второй фазах называется коэффициентом распределения (D).

Коэффициент разделения ($K_{A/B}$) - это отношение коэффициентов распределения двух веществ.

$$D_A = \frac{C_A^{\text{II}}}{C_A^{\text{I}}} \quad D_B = \frac{C_B^{\text{II}}}{C_B^{\text{I}}} \quad \boxed{K_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}}$$

Разделение считается эффективным, если значение $K_{A/B}$ велико, а произведение $D_A D_B$ близко к 1.

Коэффициент концентрирования – величина, показывающая во сколько раз изменяется отношение абсолютных количеств микро- и макрокомпонента в концентрате по сравнению с исследуемой матрицей.

$$\boxed{S = \frac{q_K}{Q_K} : \frac{q_M}{Q_M}}$$

В настоящее время известны десятки различных методов разделения и концентрирования веществ. Единой и общепринятой их классификации нет. Обычно в качестве основного классификационного критерия используют наличие и характер фазовых переходов.

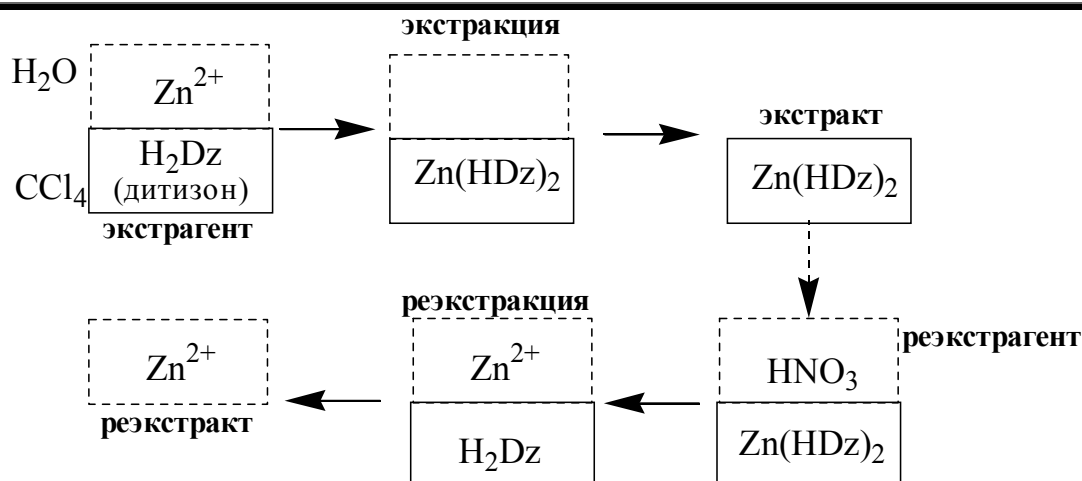
Методы разделения, основанные на различном межфазном распределении веществ, в которых одна из фаз является подвижной, а другая - неподвижной и процесс переноса вещества между ними происходит многократно, называются **хроматографическими**. Хроматографические процессы могут протекать в системе жидкость-жидкость (жидкость-жидкостная хроматография), жидкость - твёрдое вещество (адсорбционная хроматография, ионообменная хроматография и др.), газ - жидкость (газожидкостная хроматография) и т.д.



9.2. Жидкость - жидкостная экстракция

Жидкость-жидкостная экстракция - метод разделения и концентрирования веществ, основанный на их различном распределении между двумя несмешивающимися жидкими фазами, обычно между водой и несмешивающимся с ней органическим растворителем.

Жидкая фаза (органический растворитель или их смесь), в которую переходит вещество, например, из водной фазы называется **экстрагентом**. Если экстракция обусловлена образованием новых химических соединений, то экстрагентом обычно называют реагент, при взаимодействии с которым образуется экстрагируемое соединение. Отделённая органическая фаза, содержащая вещество, экстрагированное из водной фазы, называется **экстрактом**. Процесс обратного извлечения вещества из экстракта в водную фазу называется **реэкстракцией**. Раствор, используемый для извлечения вещества из экстракта, называется **реэкстрагентом**. Отделённая водная фаза, которая содержит вещества, извлечённые из экстракта в результате реэкстракции, называется **реэкстрактом**.



9.2.1. Количественные характеристики экстракционного равновесия

Экстракционное равновесие описывается с помощью **закона распределения Нернста**.

При постоянной температуре третий компонент, добавленный к системе, состоящей из двух несмешивающихся или ограниченно смешивающихся жидкостей, распределяется между ними в определённом постоянном для данной температуры соотношении.

$$\frac{a_3^I}{a_3^{II}} = K^0 - \text{термодинамическая константа экстракции}$$

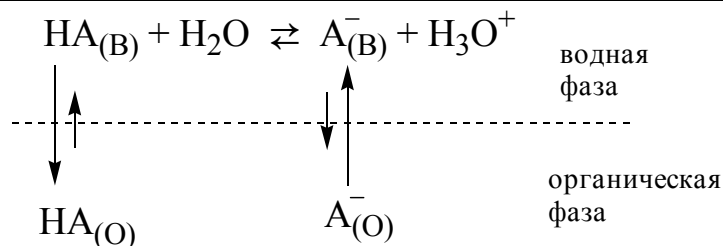
На практике для описания экстракционного равновесия используют:

- константа распределения (P_0),
- коэффициент распределения (D),
- степень однократной экстракции (R),
- константа экстракции (K_{ex}).

Константа распределения - это отношение равновесной концентрации строго определённой формы вещества в органической фазе к равновесной концентрации этой же формы в водной фазе.

Коэффициент распределения - это отношение общей концентрации всех форм существования экстрагируемого вещества в органической фазе к общей концентрации всех его форм, находящихся в водной фазе.

Например, при экстракции слабой кислоты из водной фазы неполярным органическим растворителем

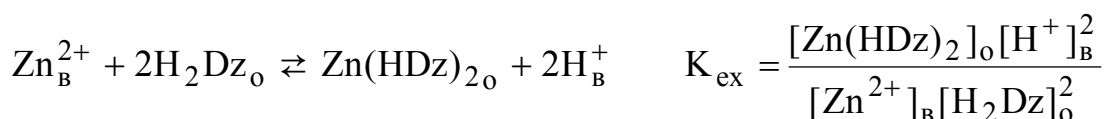


$$P_0(\text{HA}) = \frac{[\text{HA}]_o}{[\text{HA}]_B} \quad P_0(\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-]_o}{[\text{A}^-]_B} \quad D = \frac{[\text{HA}]_o + [\text{A}^-]_o}{[\text{HA}]_B + [\text{A}^-]_B}$$

Степень однократной экстракции - доля вещества от его начального количества, экстрагируемая в фазу органического растворителя за одну экстракцию при данных условиях.

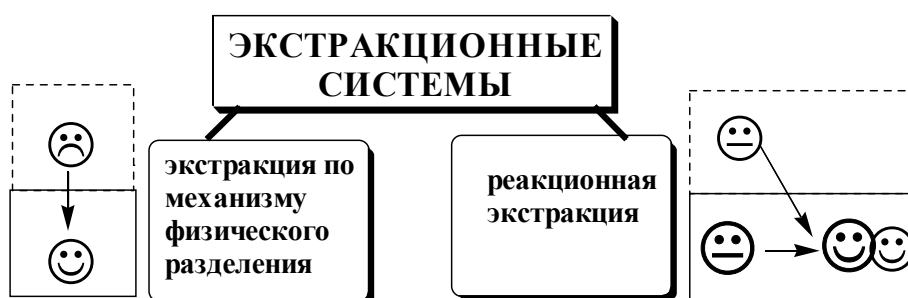
$$R = \frac{n_o}{N} \cdot 100\% = \frac{n_o}{n_o + n_B} \cdot 100\%$$

Если в процессе экстракции протекает химическая реакция, то для характеристики экстракционного равновесия используют константу экстракции. Например



9.2.2. Экстракционные системы и экстрагенты

Все экстракционные системы можно разделить на 2 группы



В первом типе экстракционных систем разделение происходит в результате разности энергий сольватации и гидратации экстрагируемого вещества. В органическую фазу переходят вещества, которые плохо гидратируются в водных растворах. Обычно это незаряженные соединения с крупными неполярными молекулами. Наличие гидрофильных групп в молекуле вещества уменьшает его способность экстрагироваться неполярным органическим растворителем, в то время как крупные углеводородные остатки увеличивают эту способность.

Раздел 1

В гомологическом ряду с увеличением числа атомов углерода (n) способность вещества экстрагироваться неполярным растворителем повышается, причём $\lg P_0$ линейно зависит от n (рис. 9.1).

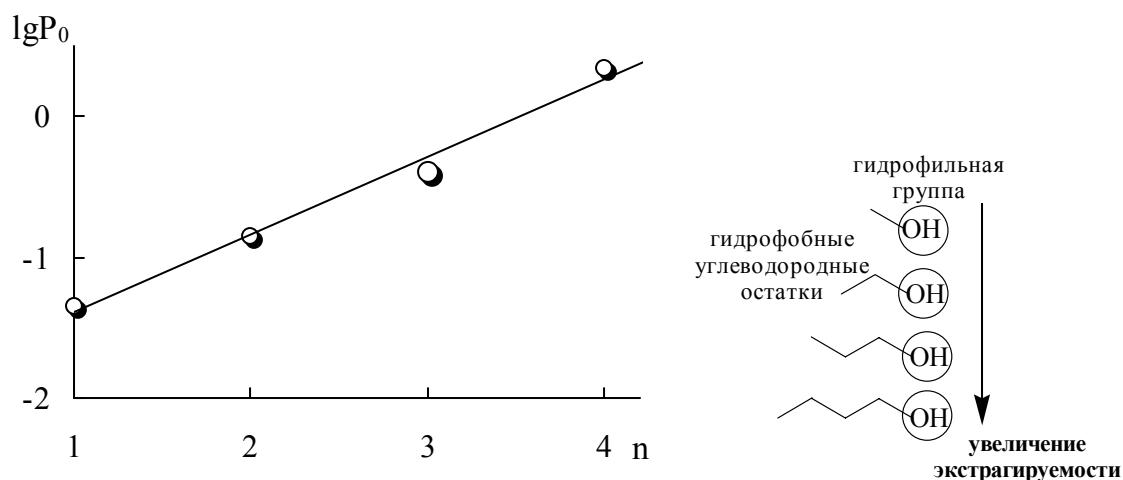
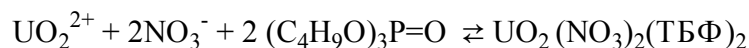
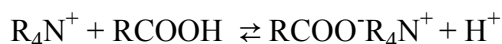
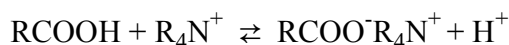
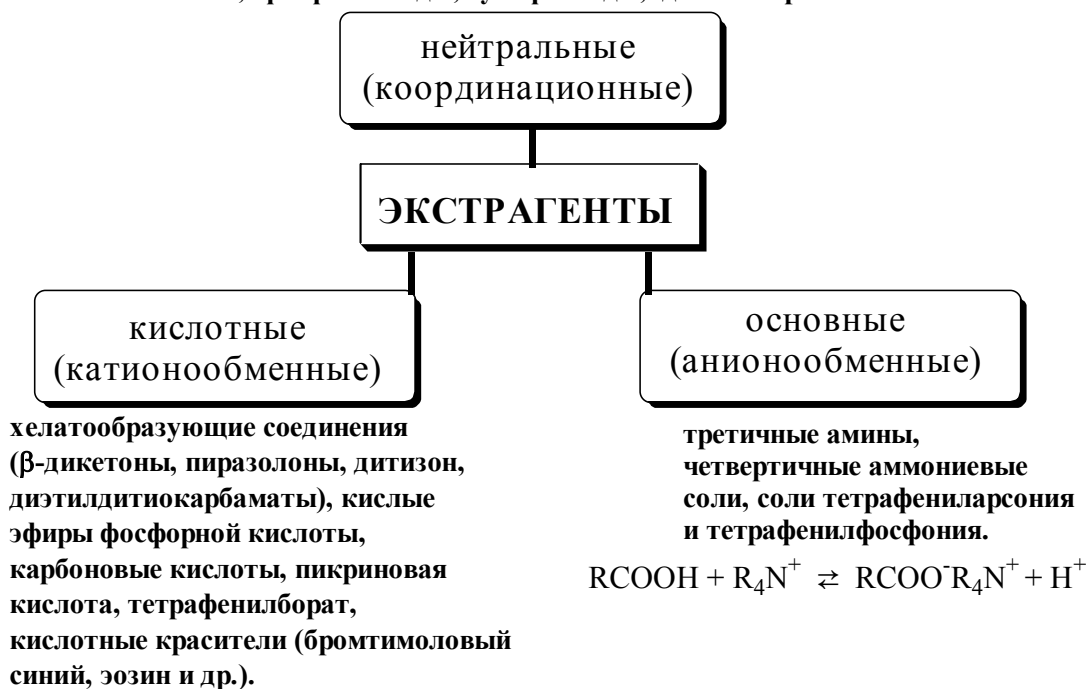


Рис. 9.1. Изменение экстрагируемости в гомологическом ряду n-алканолов в системе хлороформ-вода

В основе реакционной экстракции лежит взаимодействие вещества с экстрагентом с образованием соединения, которое экстрагируется лучше, чем исходное вещество. В зависимости от кислотно-основных свойств экстракционные реагенты обычно разделяют на



сложные эфиры фосфорной кислоты, фосфоновых, фосфиновых кислот, фосфиноксиды, сульфоксиды, диантипирилметан



9.2.3. Влияние различных факторов на процесс экстракции

Основными факторами, влияющими на процесс экстракции, являются:

- природа экстрагируемого вещества и экстрагента,
- температура,
- рН,
- соотношение объёмов водной и органической фаз,
- методика проведения экстракции,
- присутствие электролитов в водной фазе.

рН

Величина рН влияет на экстракцию соединений, склонных к ионизации. Заряженные частицы гидратируются значительно лучше, чем нейтральные молекулы, а последние, в свою очередь, лучше сольватируются неполярными органическими растворителями. Поэтому, как правило, нейтральные молекулы экстрагируются значительно лучше, чем ионы.

Слабые кислоты

$$D = \alpha(\text{HA})P_0(\text{HA}) = \frac{P_0(\text{HA})}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}}$$

При $\text{pH} < \text{pK}_a - 2$ более 99% кислоты будет находиться в неионизированном состоянии ($D \rightarrow P_0$), поэтому при таких значениях рН кислота будет хорошо экстрагироваться неполярным растворителем. При $\text{pH} > \text{pK}_a + 2$ более 99% кислоты будет находиться в ионизированном состоянии. Эта область рН неблагоприятна для экстракции.

Слабые основания

$$D = \alpha(\text{B})P_0(\text{B}) = \frac{P_0(\text{B})}{1 + 10^{\text{pK}_{\text{BH}^+} - \text{pH}}}$$

Максимальная экстракция происходит при $\text{pH} > \text{pK}_{\text{BH}^+} + 2$, а при $\text{pH} < \text{pK}_{\text{BH}^+} - 2$ слабые основания будут плохо экстрагироваться неполярным растворителем.

Амфолиты

$$D = \alpha(\text{HB})P_0(\text{HB}) = \frac{P_0(\text{HB})}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a(\text{HB})} + 10^{\text{pK}_a(\text{H}_2\text{B}^+) - \text{pH}}}$$

Экстракция амфолита максимальна в изоэлектрической точке.

Примеры зависимости коэффициентов распределения слабых кислот, оснований и амфолитов от рН показаны на рис. 9.2.

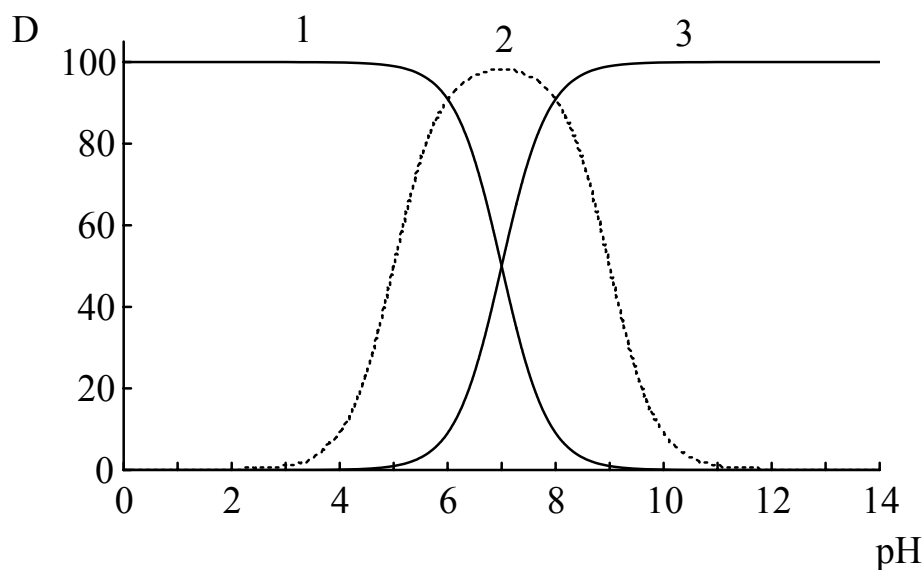


Рис. 9.2 Зависимость коэффициента распределения слабой кислоты (1), амфолита (2) и слабого основания (3) от pH

P_o (неионизированной формы) = 100, P_o (ионизированной формы) \approx 0;
 $pK_a = 7$, $pK_{BH^+} = 7$; амфолит ($pK_a = 5$, $pK_{BH^+} = 9$).

Объём экстрагента

$$R = \frac{n_o}{n_o + n_B} = \frac{[A]_o V_o}{[A]_o V_o + [A]_B V_B} = \frac{1}{1 + \frac{[A]_B V_B}{[A]_o V_o}}$$

$$R(\%) = \frac{100}{1 + \frac{V_B}{D V_o}}$$

При увеличении соотношения V_B/V_o степень однократной экстракции уменьшается. Например, для того чтобы при однократной экстракции экстрагировалось 99% вещества, имеющего $D = 5$, объём экстрагента должен быть приблизительно в 20 раз больше объёма водной фазы. Если их объёмы будут равными, величина R составит 83%.

Экстрагент можно добавлять не одновременно, а в виде нескольких порций. В этом случае эффективность экстрагирования будет повышаться. Пусть к водной фазе добавлена первая порция экстрагента. После первой экстракции останется непроэкстрагированным

$$1 - R = 1 - \frac{1}{1 + \frac{V_B}{V_o D}} = \frac{1}{1 + \frac{V_o}{V_B} D} = y$$

После второй экстракции останется $(1-R)$ от y , т.е. y^2 . После n -экстракции y^n .

$$1 - R_n = \left(\frac{1}{1 + \frac{V_o}{V_B} D} \right)^n \Rightarrow R_n = 1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{V_o}{V_B} D} \right)^n$$

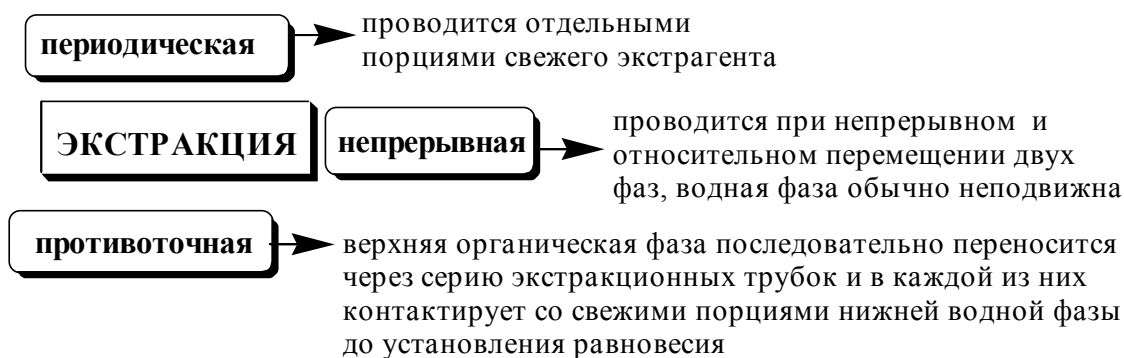
Для того чтобы экстрагировать 99% вещества, имеющего $D = 5$, из 10 мл водной фазы, необходимо провести 3 экстракции порциями экстрагента по 10 мл (т.е. затратить всего лишь 30 мл экстрагента, что в 6 раз меньше, чем при однократной экстракции).

Выбор приёма экстракции (однократная большим объёмом экстрагента или многократная малыми объёмами) зависит от конкретных условий. Если необходимо сэкономить экстрагент, то предпочтительнее второй вариант, если время (или важна хорошая воспроизводимость результатов), то первый.

Присутствие сильных электролитов

При добавлении к водной фазе больших количеств хорошо растворимых сильных электролитов растворимость веществ может уменьшаться (**высаливание**), иногда растворимость увеличивается (**всаливание**). При проведении экстракции в системах с высаливанием коэффициент распределения вещества увеличивается, в случае всаливания - уменьшается.

9.2.4. Способы осуществления экстракции



9.2.5. Применение экстракции

- **разделение веществ** (выделение микрокомпонента, очистка макрокомпонента);
- **концентрирование**;
- **в гибридных методах анализа** (экстракционная фотометрия, экстракционная флуориметрия и др.)
- **изучение различных равновесий**.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХЕМОМЕТРИКА

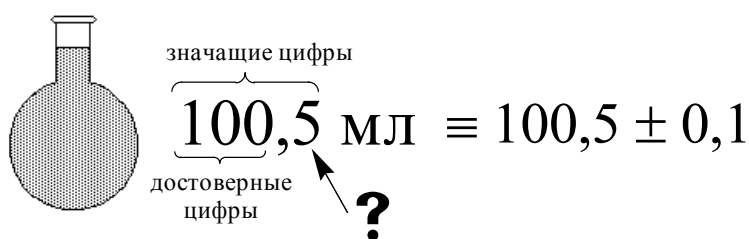
Хеометрика (хеометрия) - химическая дисциплина, которая занимается применением математических и статистических методов для планирования и выбора оптимальных условий проведения химического эксперимента и аналитического измерения, а также получения максимума информации из химических данных.

Методы хеометрики используются на всех основных этапах химического анализа.

10.1. Приближённые вычисления и значащие цифры

Некоторые из численных величин, полученных экспериментальным путём, могут быть известны абсолютно точно (например, число таблеток, взятых для анализа), другие же (объём раствора, масса навески) всегда известны с некоторой неопределённостью. Простейшим способом описания неопределённости численной величины является понятие «значащие цифры».

Значащими называют все достоверные цифры, входящие в состав численной величины, а также первую, следующую за ними, недостоверную цифру.

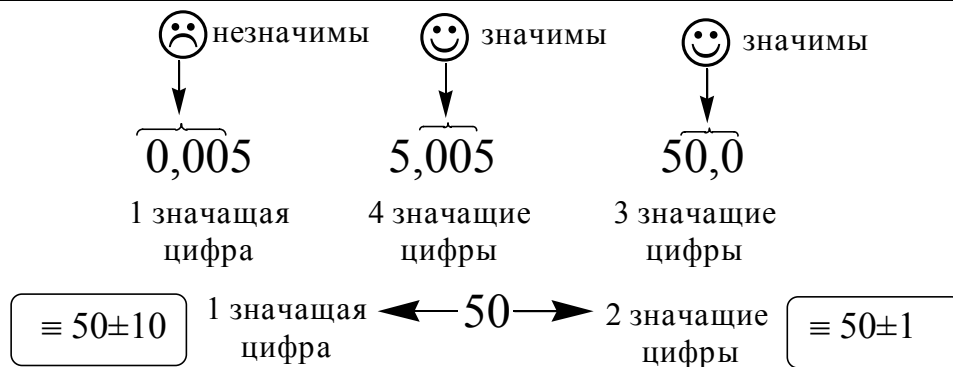


При определении числа значащих цифр, входящих в состав численной величины, используют следующие правила:

- **положение запятой не влияет на число значащих цифр**

$$\underbrace{2035 \quad 203,5 \quad 20,35 \quad 2,035}_{\text{содержат по 4 значащих цифры}}$$

- **нули, входящие в состав числа, могут быть как значимыми, так и незначимыми**

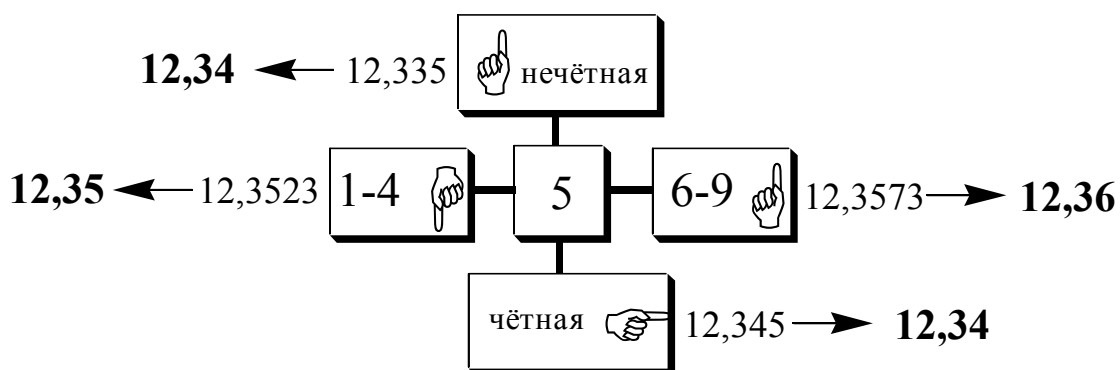


Для того чтобы избежать проблем с определением числа значащих цифр, входящих в состав недостоверно известной величины, рекомендуется используемые численные величины записывать в виде числа, все цифры которого значимы, умноженного на десять в некоторой степени. Например, 0,05 как $5 \cdot 10^{-2}$; 0,050 как $5,0 \cdot 10^{-2}$ и т.д.

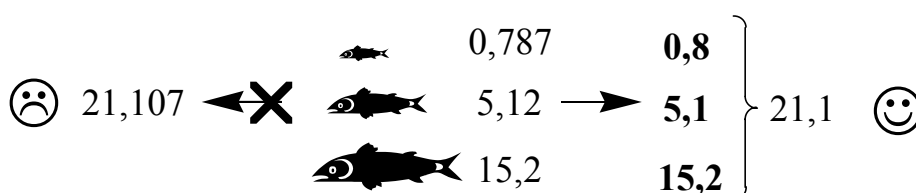
При вычислениях с использованием экспериментально полученных величин следует помнить, что в результате расчётов «точность» не должна искусственно повышаться, так как она определяется тем, с какой погрешностью измерены исходные величины, входящие в расчётную формулу. Существуют определённые правила, которые в большинстве случаев позволяют избежать ошибок при расчётах.

Сложение и вычитание

Перед проведением данных действий необходимо вначале все числа округлить до одинакового числа десятичных знаков - такого же как у числа с минимальным их количеством.



Сумма должна содержать столько же десятичных знаков, сколько этих знаков содержится у числа с наименьшим их количеством.



Раздел 1

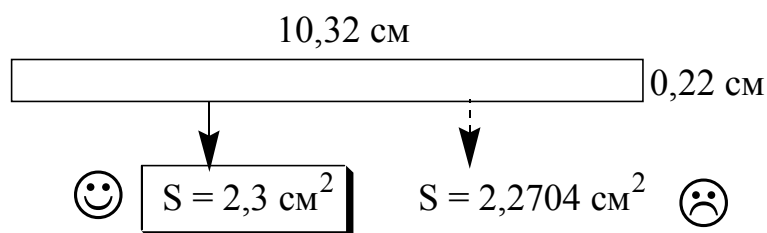
Возможна и другая последовательность действий: вначале проводят сложение (вычитание) неокруглённых чисел, а затем уже полученный ответ округляют до требуемого числа десятичных знаков.

При сложении или вычитании чисел, записанных в степенной форме, их вначале приводят к числу с наибольшим показателем степени, а затем поступают так же, как и для обычных чисел. Например

$$1,03 \cdot 10^2 + 5,2 \cdot 10^3 = 0,103 \cdot 10^3 + 5,2 \cdot 10^3 = 5,3 \cdot 10^3$$

Деление и умножение

Строгий подход к определению правильного числа значащих цифр, которое должно остаться в произведении или в частном, предполагает сравнение относительных недостоверностей исходных величин и получаемых результатов. В большинстве случаев, однако, можно ограничиться следующим правилом: **результат деления или умножения должен иметь столько же значащих цифр (не десятичных знаков!), сколько их содержится в наименее точно известном числе.**



Другие операции

При возведении в степень, равную n , относительная недостоверность результата будет в n раз больше, чем недостоверность исходной величины. При извлечении квадратного корня ($n = 1/2$) относительная недостоверность уменьшается в два раза, кубического ($n = 1/3$) - в три раза, поэтому можно, например, считать, что $\sqrt[3]{8,0} = 2,00$ и т.д. При логарифмировании число значащих цифр обычно увеличивают. При потенцировании (взятии антилогарифма) число значащих цифр, наоборот, уменьшают. Например:

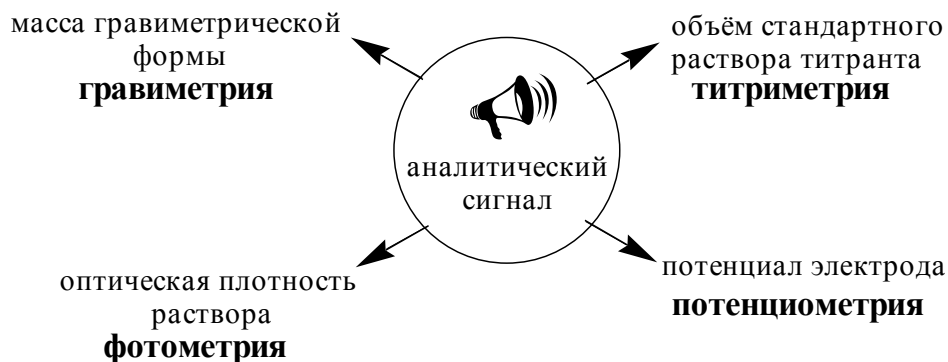
$$\lg 0,01 \text{ (или } \lg 1 \cdot 10^{-2}) = -2,0$$

$$10^{-2,0} = 0,01 \text{ (или } 1 \cdot 10^{-2})$$

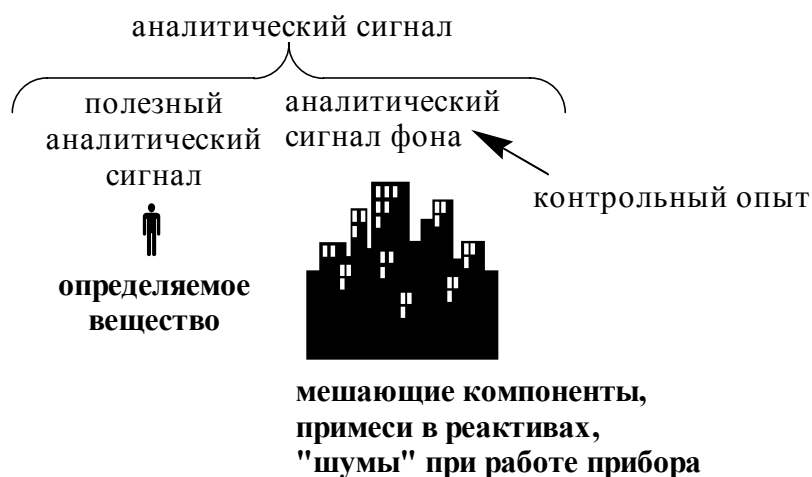
10.2. Понятие об аналитическом сигнале

Информацию о качественном и количественном составе анализируемого объекта химик-аналитик получает из аналитического сигнала.

Аналитический сигнал - среднее значение результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием (концентрацией) определяемого компонента. Сам факт появления ожидаемого аналитического сигнала (например, осадка определённого цвета) является качественной характеристикой.



Аналитический сигнал складывается, как правило, из

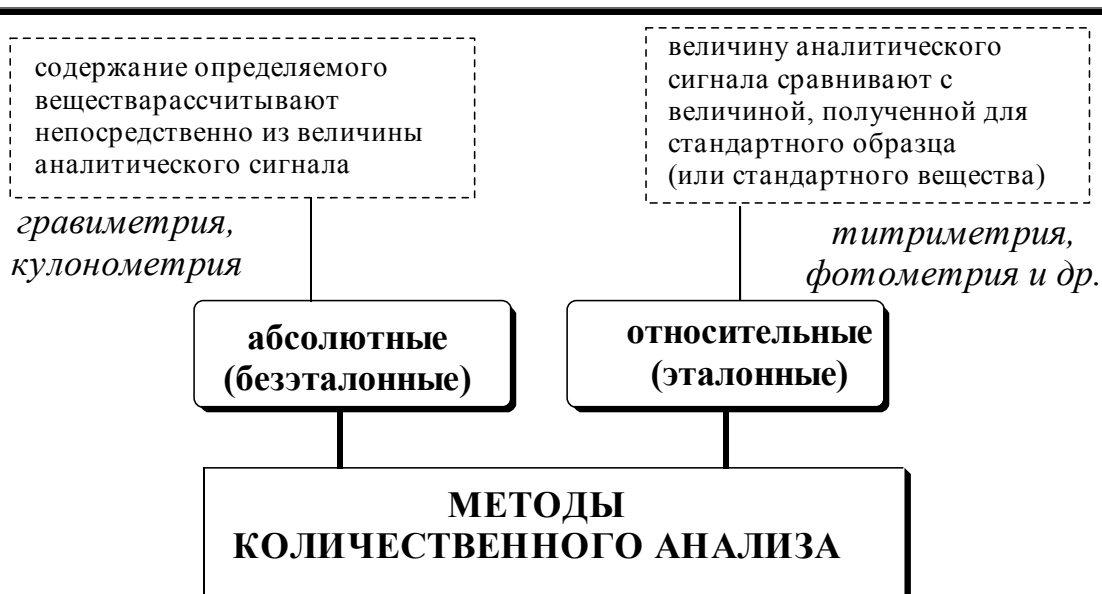


Однократное выполнение всех последовательных операций, предусмотренных методикой анализа, называется **единичным определением**. Значение содержания вещества, найденное при единичном определении, с указанием единицы измерения называется **результатом единичного определения**.

Проведенные в практически одинаковых условиях несколько единичных определений называются **параллельными определениями**. Средний результат параллельных определений называется **результатом анализа**.

В зависимости от способа расчёта содержания вещества по величине аналитического сигнала методы количественного анализа бывают

Раздел 1



Стандартными образцами называют специально приготовленные материалы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными государственными метрологическими учреждениями.

Стандартные вещества - достаточно чистые и устойчивые вещества известного состава.

10.3. Методы расчёта концентрации вещества по величине аналитического сигнала

Существует 3 основных метода расчёта концентрации по величине аналитического сигнала: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок.

Метод градуировочного графика

При использовании данного метода готовится серия стандартных растворов с разными концентрациями вещества, которые считаются точно известными. Затем для каждого приготовленного раствора в одинаковых условиях получают соответствующую величину аналитического сигнала (рис. 10.1).

Для получения градуировочных графиков иногда используют внутренние стандарты - компоненты, содержание которых во всех пробах, используемых для построения градуировочного графика, и в анализируемой пробе одинаково (они могут содержаться в исходной пробе или специально в неё добавляться). В качестве аналитического сигнала в случае использования внутреннего стандарта используют отношение $u/u_{\text{вс}}$.

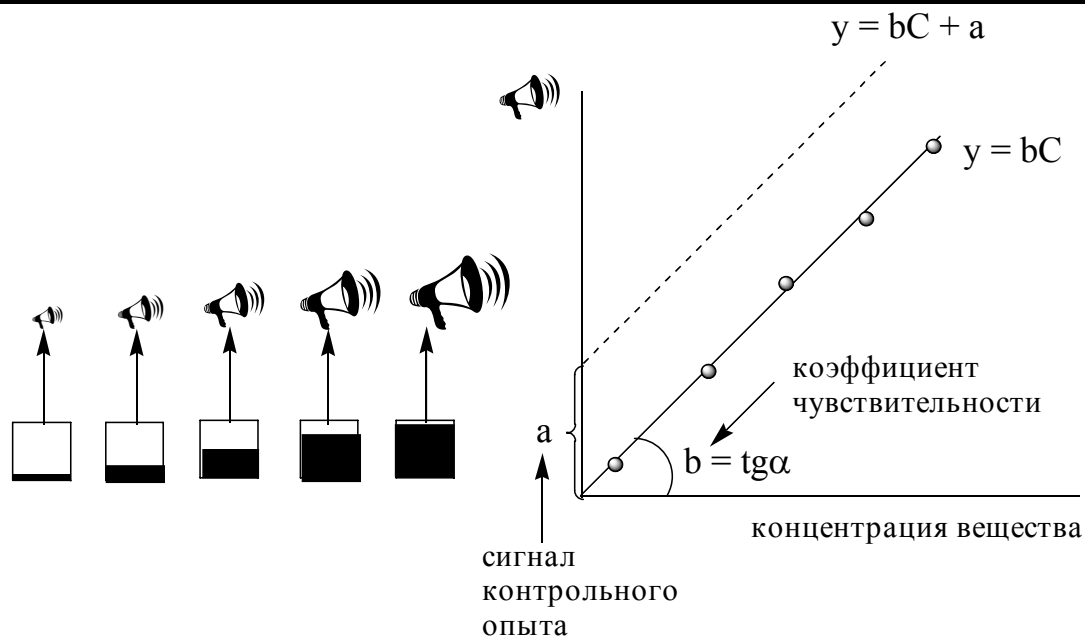


Рис. 10.1. Построение градуировочного графика и его основные параметры

Уравнения, описывающие градуировочный график, можно получить методом наименьших квадратов: коэффициенты **a** и **b** должны быть такими, чтобы сумма квадратов отклонений реальных значений от рассчитанных по полученному уравнению была бы минимальной. Согласно методу наименьших квадратов коэффициенты **b** и **a** рассчитываются по следующим формулам:

- градуировочный график не проходит через начало координат

$$b = \frac{\sum xy - n\bar{x} \cdot \bar{y}}{\sum x^2 - n\bar{x}^2}$$

$$a = \frac{\sum y - b\sum x}{n}$$

- градуировочный график проходит через начало координат

$$b = \frac{\sum xy}{\sum x^2}$$

«Качество» полученного градуировочного графика можно охарактеризовать коэффициентом корреляции (**r**). Чем ближе его значение к 1, тем меньше разброс точек относительно полученной прямой. Для практических целей рекомендуется использовать градуировочные графики с $r > 0,99$.

Градуировочный график желательно строить в таком интервале, чтобы неизвестная концентрация вещества попадала примерно в его середину, так как погрешность при этом будет минимальной.

Пример 10.1. При измерении оптической плотности растворов с известной концентрацией растворённого вещества были получены следующие значения:

$C, \text{ мг/л}$	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00
A	0,125	0,350	0,570	0,795	1,010

Раствор с неизвестной концентрацией вещества имел оптическую плотность 0,500. Определить концентрацию вещества в данном растворе.

Методом наименьших квадратов можно определить, что

$$A = 0,111C + 0,016 \quad (r = 0,999)$$

Для расчётов удобнее использовать обратное уравнение градуировочного графика, характеризующего зависимость концентрации от оптической плотности. Для данного случая

$$C = 9,03A - 0,15$$

Концентрация вещества в исследуемом растворе равна 4,37 мг/л.

Метод стандартов

В методе одного стандартного раствора измеряют величину аналитического сигнала ($y_{\text{ст}}$) для раствора с известной концентрацией вещества ($C_{\text{ст}}$). Затем измеряют величину аналитического сигнала (y_x) для раствора с неизвестной концентрацией вещества (C_x).

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{y_x}{y_{\text{ст}}}$$

Такой способ расчёта можно использовать в том случае, если зависимость аналитического сигнала от концентрации описывается линейным уравнением без свободного члена. Концентрация вещества в стандартном растворе должна быть такой, чтобы величины аналитических сигналов, полученных при использовании стандартного раствора и раствора с неизвестной концентрацией вещества, были бы как можно ближе друг к другу.

В методе двух стандартных растворов измеряют величины аналитических сигналов для стандартных растворов с двумя разными концентрацией вещества, одна из которых (C_1) меньше предполагаемой неизвестной концентрации (C_x), а вторая (C_2) - больше.

$$C_x = \frac{C_2(y_x - y_1) + C_1(y_2 - y_x)}{y_2 - y_1} \quad \text{или} \quad C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(y_x - y_1)}{y_2 - y_1}$$

Метод двух стандартных растворов используют, если зависимость аналитического сигнала от концентрации описывается линейным уравнением, не проходящим через начало координат.

Пример 10.2. Для определения неизвестной концентрации вещества были использованы два стандартных раствора: концентрация вещества в первом из них равна 0,50 мг/л, а во втором - 1,50 мг/л. Оптические плотности данных растворов составили, соответственно, 0,200 и 0,400. Чему равна концентрация вещества в растворе, оптическая плотность которого составляет 0,280?

$$C_x = \frac{1,50 \cdot (0,280 - 0,200) + 0,50 \cdot (0,400 - 0,280)}{0,400 - 0,200} = 0,90 \text{ мг/л}$$

Метод добавок

Метод добавок обычно используется при анализе сложных матриц, когда матричные компоненты оказывают влияние на величину аналитического сигнала и невозможно точно скопировать матричный состав образца. Данный метод может быть использован лишь в том случае, когда градуировочный график является линейным и проходит через начало координат.

При использовании **расчётного метода добавок** вначале измеряют величину аналитического сигнала для пробы с неизвестной концентрацией вещества (y_x). Затем к данной пробе прибавляют некоторое точное количество определяемого вещества и снова измеряют величину аналитического сигнала ($y_{доб}$).

$$C_x = C_{доб} \frac{y_x}{y_{доб} - y_x}$$

Если необходимо учесть разбавление раствора

$$C_x = \frac{C_{доб} V_{доб} y_x}{(V_{доб} + V_x) y_{доб} - V_x y_x}$$

Пример 10.3. Исходный раствор с неизвестной концентрацией вещества имел оптическую плотность 0,200. После того, как к 10,0 мл этого раствора добавили 5,0 мл раствора с концентрацией этого же вещества 2,0 мг/л, оптическая плотность раствора стала равной 0,400. Определите концентрацию вещества в исходном растворе.

$$C_x = \frac{2,0 \cdot 5,0 \cdot 0,200}{(5,0 + 10,0) \cdot 0,400 - 10,0 \cdot 0,200} = 0,50 \text{ мг/л}$$

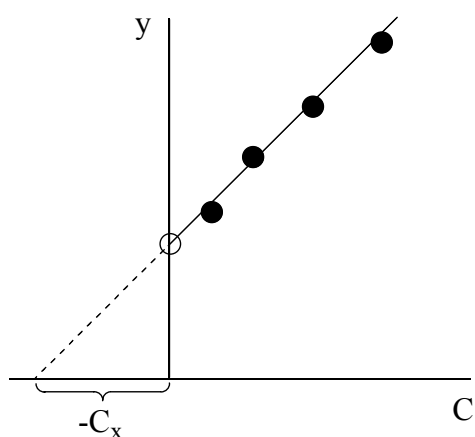


Рис. 10.2. Графический метод добавок

(рис.10.2). Отрезок, отсекаемый данной прямой на оси абсцисс, будет равен неизвестной концентрации определяемого вещества.

В графическом методе добавок берут несколько порций (аликвот) анализируемой пробы, в одну из них добавку не вносят, а в остальные добавляют различные точные количества определяемого компонента. Для каждой аликвоты измеряют величину аналитического сигнала. Затем получают линейную зависимость величины полученного сигнала от концентрации добавки и экстраполируют её до пересечения с осью абсцисс

10.4. Неопределённость и погрешности измерений

Любой результат анализа всегда имеет некоторую неопределённость. Это связано с особенностью работы приборов, несовершенством работы химика-аналитика при проведении отдельных операций, влиянием посторонних веществ, присутствующих в матрице, реактивах и с другими причинами.

Неопределённость измерения - параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений (например, ширина доверительного интервала, стандартное отклонение), которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

Погрешность результата - это разность между данным результатом и истинным значением измеряемой величины (абсолютная погрешность $\Delta x_i = x_i - \tau$) либо отношение этой разности к истинному значению измеряемой величины (относительная погрешность).

Истинное значение измеряемой величины - идеальная величина, которую можно достичь только в том случае, когда устранены все источники погрешностей измерения и выбрана вся генеральная совокупность.

Неопределённость измерения и погрешность измерения - разные понятия. Погрешность является идеализированным понятием, её нельзя знать точно. Погрешности, как таковой, в каждом опыте соответствует единственное значение, неопределённость выражается в виде интервала. Результат измерения может быть, например, очень близок к истинному значению измеряемой величины, но иметь большую неопределённость.

В зависимости от причины возникновения погрешности бывают



К появлению систематической погрешности могут приводить следующие основные причины:

- **методические** (погрешность отбора пробы, погрешность разделения и концентрирования, пренебрежение сигналом контрольного опыта и т.д.);
- **реактивные** (использование недостаточно чистых реактивов);
- **инструментальные** (использование неправильно градуированного прибора);
- **индивидуальные** (особенности работы химика-аналитика)

Причина грубых погрешностей - неправильная работа химика-аналитика.

10.5. Некоторые основные положения математической статистики, используемые в аналитической химии

Случайной величиной называется измеряемая по ходу опыта численная характеристика, принимающая одно и только одно возможное и наперёд неизвестное значение вследствие действия различных факторов, которые не могут быть заранее учтены.

Дискретной называют случайную величину, множество возможных значений которой конечно либо счётно. **Непрерывной** называют случайную величину, которая может принимать все значения из некоторого конечного или бесконечного интервала.

Функцией распределения случайной величины называется функция, определяемая равенством

$$F(x) = P(X \leq x)$$

Раздел 1

где $P(X \leq x)$ - вероятность того, что случайная величина X примет любое значение, которое меньше или равно x .

Функция $f(x)$ называется **плотностью вероятности непрерывной случайной величины**, если для любых чисел a и b ($b > a$) выполняется равенство

$$P(a < X < b) = \int_a^b f(x)dx$$

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(x)dx \quad f(x) = F'(x)$$

Явления, носящие случайный характер, также как и закономерные явления подчиняются определённым законам, с помощью которых можно определить, какова будет вероятность того, что случайная величина примет интересующее нас значение. Распределения вероятностей случайных величин могут быть дискретными и непрерывными. Наиболее важным непрерывным распределением вероятностей, используемых в аналитической химии, является **нормальное распределение**. Примерами одномерного нормального распределения являются идеальный хроматографический пик или полоса поглощения в электронном спектре.

Плотность вероятности нормально распределённой случайной величины описывается формулой:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}$$

Графики плотности вероятности нормального распределения и функции нормального распределения показаны на рис. 10.3.

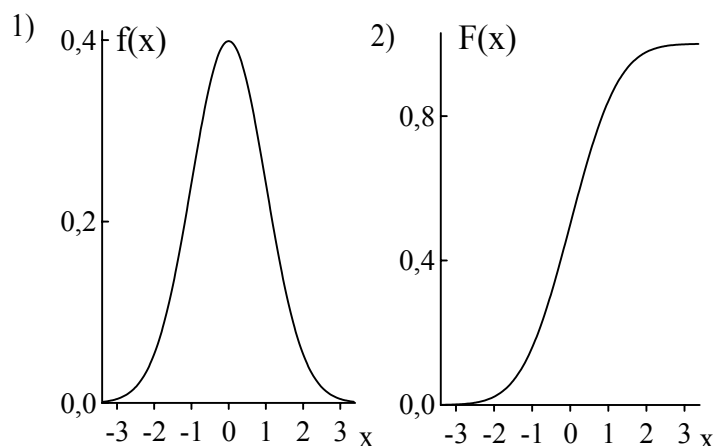


Рис. 10.3. Графики плотности вероятности (1) и функции (2) стандартного нормального распределения(2)

Любое нормальное распределение описывается двумя параметрами: параметр a по смыслу является математическим ожиданием случайной величины и характеризует положение графика функции $f(x)$ относительно числовой оси, параметр σ ($\sigma > 0$), характеризующий растяжение (сжатие) графика, будучи возведённым в квадрат, равен дисперсии случайной величины. Нормальное распределение с $a = 0$ и $\sigma = 1$ называется **стандартным нормальным распределением**.

Вероятность попадания значений нормально распределённой случайной величины в интервал $a \pm 3\sigma$ составляет 99,73%, т.е. практически все значения нормально распределённой случайной величины находятся в этом интервале. Это свойство нормального распределения называется “**правилом 3 σ** ”.

Для характеристики случайной величины на практике пользуются выборкой. **Выборкой** называется последовательность независимых одинаково распределённых случайных величин. Выборка, пронумерованная в порядке возрастания, т.е. $x_1, x_2 \dots x_n$, называется **вариационным рядом**. Сами значения x называются **вариантами**, а n - **объёмом выборки**. В табл. 10.1 приведены основные характеристики, используемые для описания выборки.

Табл. 10.1.

Основные характеристики, используемые для описания выборки

Характеристика	Определение понятия	Расчётная формула
выборочное среднее	сумма всех значений серии наблюдений, делённая на число наблюдений	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
выборочная дисперсия (исправленная)	сумма квадратов отклонений, делённая на число степеней свободы. Число степеней свободы $f = n-1$ - число переменных, которые могут быть присвоены произвольно при характеристике данной выборки	$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$
выборочное стандартное отклонение	положительный квадратный корень из выборочной дисперсии	$S = \sqrt{S^2}$
стандартное отклонение выборочного среднего	отношение выборочного стандартного отклонения к положительному квадратному корню из числа наблюдений	$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$
относительное стандартное отклонение	отношение выборочного стандартного отклонения к выборочному среднему	$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$

Чем меньше число степеней свободы ($n-1$), тем в большей степени выборочные характеристики отличаются от характеристик случайной величины. Для характеристики выборок малых объёмов ($n < 30$), взятых из нормально распределённых генеральных совокупностей, используют **распределение Стьюдента** (t-распределение), представляющее собой распределение случайной величины t

$$t = \frac{\bar{x} - a}{S/\sqrt{n}} \quad (\text{или } t = \frac{\bar{x} - a}{S_{\bar{x}}})$$

Данное распределение зависит только от объёма выборки и не зависит от неизвестных параметров a и σ . При $n \rightarrow \infty$ распределение Стьюдента переходит в стандартное нормальное распределение.

Распределение Стьюдента можно использовать для расчёта доверительного интервала выборочного среднего (в том случае, если выборка имеет нормальное распределение). **Доверительным интервалом** называется интервал, вероятность попадания значений случайной величины в который равна принятой нами доверительной вероятности $1-\alpha$, где α - уровень значимости (в аналитической практике $\alpha = 0,05$). Неизвестное математическое ожидание с вероятностью $1-\alpha$ попадёт в интервал:

$$]\bar{x} - tS_{\bar{x}}; \bar{x} + tS_{\bar{x}}[$$

Например, если $\alpha = 0,05$ и $f = 5$, то доверительный интервал для выборочного среднего равен $\pm 2,57 S_{\bar{x}}$.

10.6. Пример статистической обработки результатов измерений. Исключение промахов

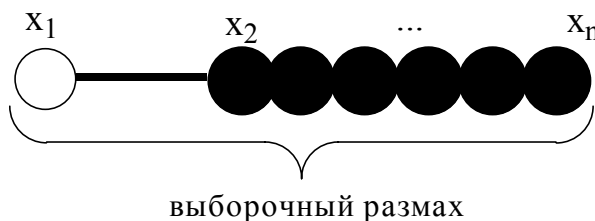
Процесс анализа многостадийен. Каждая стадия вносит определённый вклад в неопределённость окончательного результата. Рассмотрим простейший вариант статистической обработки последней стадии анализа - измерения аналитического сигнала.

Пример 10.4. При измерении рН раствора с помощью рН-метра получены следующие результаты 4,32; 4,35; 4,36; 4,98; 4,38; 4,34. Провести статистическую обработку полученных результатов.

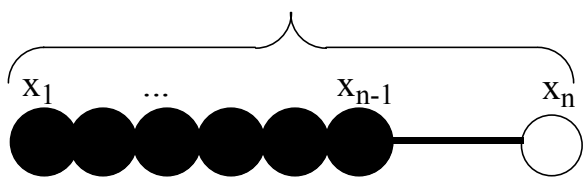
Перед началом статистической обработки необходимо проверить, не содержат ли полученные результаты грубых погрешностей. Измерения, в которых обнаружены такие погрешности, должны быть исключены. Их нельзя использовать при дальнейшей статистической обработке результатов. Существует несколько способов исключения грубых погрешностей. Для исключения промахов при работе с выборками малого объёма ($n = 4 - 10$) можно воспользоваться величиной

Q-критерия. Для выборок больших объемов можно использовать, например, «правило 3σ» - если значение отличается от среднего более, чем на 3 стандартных отклонения, то его можно считать промахом.

Экспериментальное значение Q-критерия рассчитывают по следующим формулам:



$$Q_{\text{эксп}} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$



$$Q_{\text{эксп}} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

Полученное значение сравнивают с критической (табличной) величиной для Q-критерия. Если оно превышает последнюю, то проверяемый результат является промахом и его необходимо исключить из дальнейших расчётов.

Преобразуем выборку, приведенную в примере 10.4, в вариационный ряд:

4,32; 4,34; 4,35; 4,36; 4,38; 4,98

промах? →

Последнее значение является явно подозрительным. Рассчитаем для него величину Q

$$\frac{4,98 - 4,38}{4,98 - 4,32} = 0,91$$

Для $n=6$ и $P=0,90$ $Q_{\text{крит}} = 0,48$. Следовательно, результат $pH = 4,98$ является промахом и его необходимо исключить.

При обработке оставшихся данных с помощью формул, представленных в табл. 10.1, получены следующие результаты: $\bar{x} = 4,35$; $S^2 = 5,00 \cdot 10^{-4}$; $S = 2,24 \cdot 10^{-2}$; $S_{\bar{x}} = 1,00 \cdot 10^{-2}$; $S_r = 5,15 \cdot 10^{-3}$; $\Delta \bar{x} (\alpha=0,05) = \pm 0,03$. Таким образом, **$pH = 4,35 \pm 0,03$** .

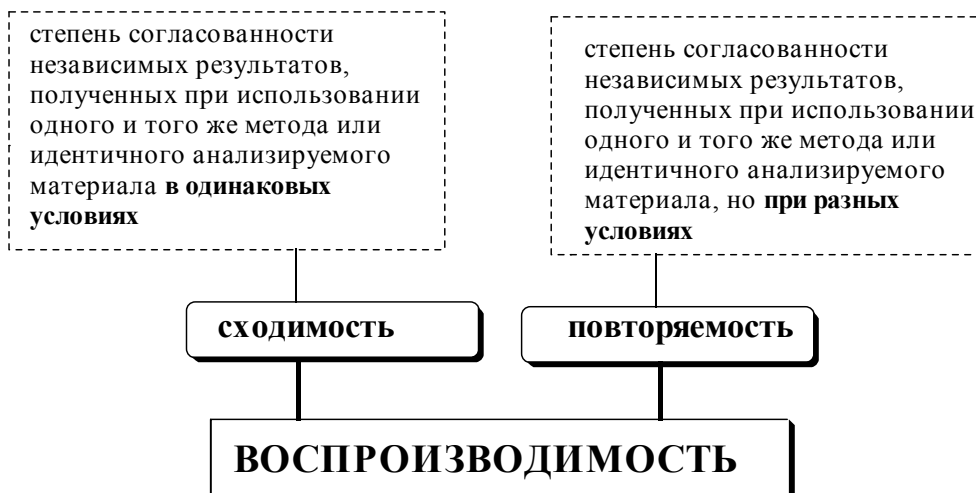
Обратите внимание, что окончательный результат среднего значения pH содержит столько же значащих цифр (3), сколько их присутствует в исходных данных. Величина, характеризующая доверительный интервал среднего, имеет столько же десятичных знаков (2), сколько и само среднее. Если бы мы привели в качестве результата, что-нибудь вроде $4,3500 \pm 0,028$, то это было бы неверно.

10.7. Основные характеристики методики анализа

Основными характеристиками методики анализа являются воспроизводимость и правильность, предел обнаружения, границы определяемых содержаний и чувствительность.

Воспроизводимость

Воспроизводимость (precision) - *степень близости друг к другу независимых результатов измерений при оговоренных условиях.*



Количественно воспроизводимость (или невоспроизводимость) удобнее всего описывать с помощью относительного стандартного отклонения. **Чем больше величина S_r , тем воспроизводимость хуже.**

Для сравнения воспроизводимости результатов двух серий анализа используют **F-критерий** (критерий Фишера).

$$F_{\text{экс}} = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

большая дисперсия

меньшая дисперсия

Полученное значение сравнивают с критическим (табличным) при выбранном уровне значимости (обычно 0,05 или 0,01) и числе степеней свободы (f_1, f_2). При конкурирующей гипотезе «одна из дисперсий больше второй дисперсии» используют уровень значимости α (односторонняя постановка задачи), при конкурирующей гипотезе «дисперсии не равны между собой» используется уровень значимости $\alpha/2$ (двухсторонняя постановка задачи). Если $F_{\text{экс}} < F_{\text{крит}}$, то считается, что дисперсии двух серий анализа отличаются незначимо.

Пример 10.5. При измерении pH раствора один студент получил результат $\bar{x}_1 = 4,35; S_1^2 = 5,00 \cdot 10^{-4}$, а второй студент - $\bar{x}_2 = 4,24; S_2^2 = 9,00 \cdot 10^{-4}$. Определить, различаются ли полученные данные по воспроизводимости, если каждый студент провёл по 5 параллельных измерений.

$$F_{\text{эксп}} = \frac{9,00 \cdot 10^{-4}}{5,00 \cdot 10^{-4}} = 1,80 \quad F_{\text{крит}}(0,05;4;4) = 6,4$$

Поскольку $F_{\text{эксп}} < F_{\text{крит}}$, можно сделать вывод, что полученные результаты имеют одинаковую воспроизводимость.

Правильность

Правильность (accuracy) - отсутствие систематического смещения результатов от действительного значения, отсутствие систематической погрешности.

Правильность, в отличие от воспроизводимости, является качественной характеристикой. Результат анализа может быть правильным либо неправильным.

Для проверки правильности используют следующие приёмы:

- **варьирование величины пробы;**
- **способ «введено-найдено»;**
- **анализ образца различными методами** - метод, выбранный для сравнения, должен быть независимым (иметь другой принцип) и давать заведомо правильные результаты;
- **анализ стандартных образцов.**

При проверке правильности результатов анализа приходится сравнивать средние результаты, полученные исследуемым и стандартным методом. Если установлено, что отличия между дисперсиями статистически незначимы, то это можно сделать следующим образом:

Вначале рассчитывают средневзвешенное значение дисперсии:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Затем рассчитывают экспериментальное значение **t-критерия**:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Если число параллельных опытов в каждой серии равно, то

$$\bar{S}^2 = \frac{S_1^2 + S_2^2}{2} \quad t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n}{2}}$$

Полученное значение t сравнивают с критическим значением t для выбранного уровня значимости и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$. При односторонней постановке задачи используется уровень значимости α , при двусторонней постановке задачи - $\alpha/2$. Если $t_{\text{эксп}} < t_{\text{крит}}$, то средние результаты не имеют значимых различий.

Пример 10.6. *Определить отличаются ли средние результаты, полученные в примере 10.5.*

$$\bar{S}^2 = \frac{9,00 \cdot 10^{-4} + 5,00 \cdot 10^{-4}}{2} = 7,00 \cdot 10^{-4}$$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|4,35 - 4,24|}{\sqrt{7,00 \cdot 10^{-4}}} \sqrt{\frac{5}{2}} = 6,57$$

Критическое значение t для $\alpha = 0,05$ и $f = 8$ равно 2,31 (табл.2.2). Так как $t_{\text{эксп}} > t_{\text{крит}}$, то расхождение между средними результатами статистически значимо - среднее значение рН, полученное первым студентом больше, чем полученное вторым студентом.

Предел обнаружения, предел определения и границы определяемых содержаний

Предел обнаружения (detection limit, $m_{\text{min, P}}$ или $C_{\text{min, P}}$) - *наименьшее содержание аналита (масса, концентрация), которое по данной методике с заданной доверительной вероятностью (обычно $P = 0,99$) можно отличить от сигнала контрольного опыта.*

Предел обнаружения обычно оценивается по наименьшему аналитическому сигналу (y_{min}), который значимо отличается от сигнала контрольного опыта, но выражается в виде массы (абсолютный предел обнаружения) или концентрации (относительный предел обнаружения). Согласно IUPAC минимальным обнаруживаемым сигналом считается такой, который превышает среднее значения сигнала контрольного опыта на $3 S$ последнего (рис. 10.4). Если значения аналитического сигнала контрольного опыта и минимального обнаруживаемого сигнала распределены нормально, то при расстоянии между ними 6σ вероятность их перекрывания составляет всего лишь 0,13%, что вполне допустимо. Величину сигнала, превышающую среднее значение сигнала контрольного опыта на $3S$, можно с вероятностью более 99% считать принадлежащей определяемому веществу.

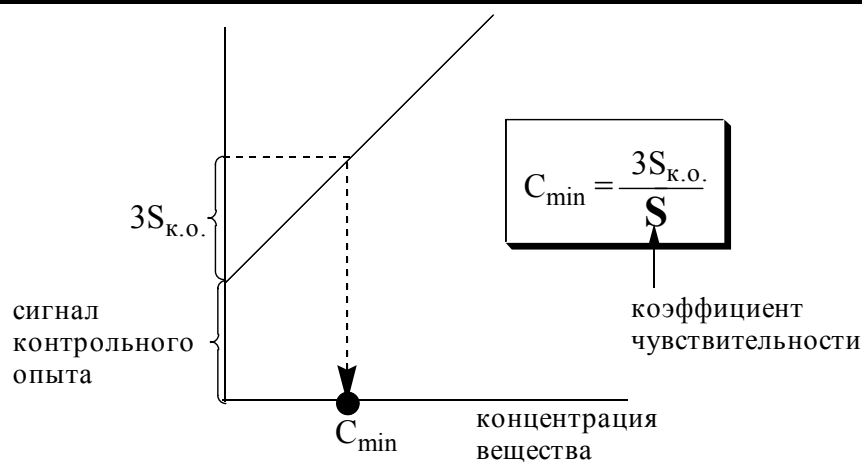


Рис. 10.4. Предел обнаружения

Величина предела обнаружения определяется не абсолютной величиной среднего значения сигнала контрольного опыта, а его стандартным отклонением.

Предел обнаружения используется в качественном анализе. Он показывает, какое минимальное количество определяемого вещества можно обнаружить с помощью данной методики. В количественном анализе обычно используется **предел определения** (limit of determination). Он отличается от предела обнаружения более высокой надёжностью регистрации полезного сигнала ($10S$, а не $3S$) и рассчитывается так же, как и предел обнаружения.

Для двух методов анализа ИУРАС делает исключения: в атомно-абсорбционной спектроскопии минимальным определяемым сигналом считается оптическая плотность $0,005$ (погрешность $0,0005$) при использовании стандартных горелок с высотой пламени 10 см и объёме анализируемой пробы 1 мл, в спектрофотометрии пределом определения считается оптическая плотность $0,025$ при погрешности измерения сигнала $\pm 0,0025$, толщине поглощающего слоя 1 см и объёме пробы 1 мл.

Диапазон определяемых содержаний - область содержаний определяемого вещества в анализируемом объекте, которые можно определить с помощью данной методики.

Область определяемых содержаний ограничивается **нижней (НГОС) и верхней (ВГОС) границами определяемых содержаний**. НГОС (ВГОС) считается наименьшее (наибольшее) значение определяемого содержания, которое может быть определено с погрешностью, не превышающей заданную, как правило, с $S_r \leq 0,33$ (рис. 10.5).

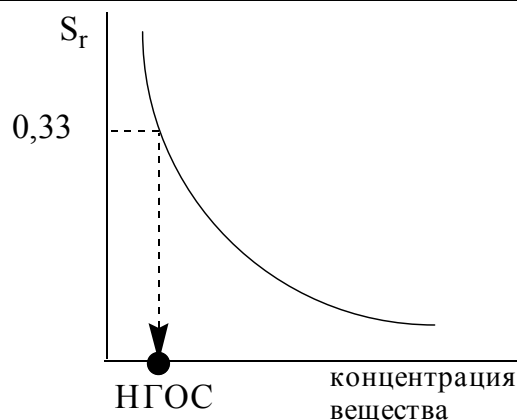


Рис. 10.5. Нижняя граница определяемых содержаний

Чувствительность

Чувствительностью (коэффициентом чувствительности, S от англ. *sensitivity*) называется степень изменения аналитического сигнала при изменении количества вещества, обуславливающего появление этого сигнала. Другими словами, коэффициент чувствительности - это значение первой производной градуировочной функции при данном определённом содержании вещества, или, в случае линейной градуировочной функции, угловой коэффициент градуировочного графика.

Чем круче наклон графика зависимости величины аналитического сигнала от содержания определяемого вещества, тем выше чувствительность аналитической методики (рис. 10.6).

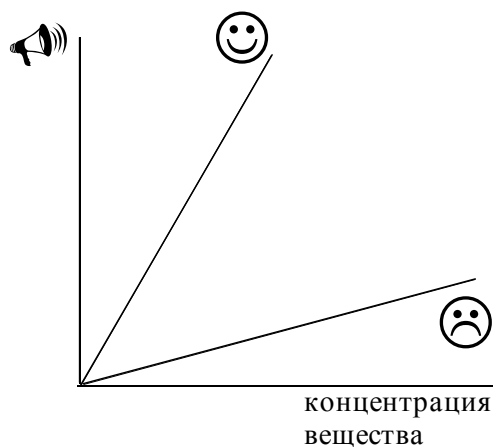
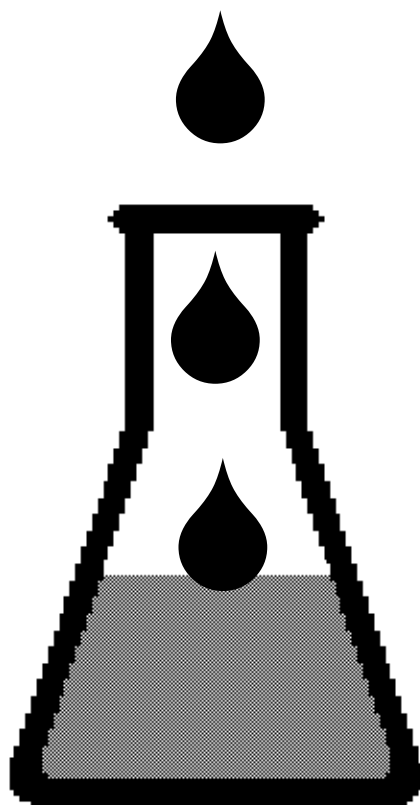


Рис. 10.6. Сравнение чувствительности двух аналитических методик

РАЗДЕЛ 2

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

11.1. Общая характеристика

Гравиметрией (от лат. *gravis* – тяжёлый и греч. *metreo* – измерю) называется совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в чистом виде или в виде соединений точно известного состава.

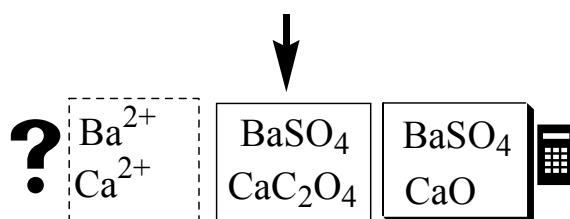
Устаревшее название гравиметрии – «весовой метод анализа». Такое название не совсем верно, поскольку аналитическим сигналом в гравиметрии является масса, а не вес.

Гравиметрия является одним из немногих представителей безэталонных методов анализа. Её используют в качестве метода сравнения при проверке правильности определений, выполненных другими методами; в качестве арбитражного метода анализа; для проверки стандартных образцов и т.п. Неопределённость результатов гравиметрических определений зависит, главным образом, от неопределённости измерения массы и составляет, в среднем, 0,1%.

11.2. Виды гравиметрических определений

В методе **осаждения** навеску определяемого вещества растворяют в воде, к полученному раствору добавляют необходимое количество реагента, реакция которого с определяемым веществом сопровождается выпадением осадка. Образовавшийся осадок отделяют от раствора, отмывают от посторонних веществ, высушивают, если необходимо прокалывают и затем измеряют его массу.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают из раствора, называется **осаждаемой формой**. Соединение, масса которого является аналитическим сигналом, называют **гравиметрической формой**.



Вещества, претендующие на роль осаждаемой и гравиметрической формы, должны обладать определёнными свойствами.

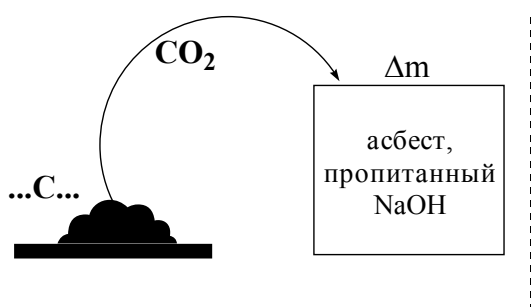
осаждаемая форма

- практически нерастворима в растворе должно остаться не более 0,1 мг (1 мкмоль) определяемого вещества
- желательно крупнокристаллический осадок, легко отделяемый от раствора, не содержащий примесей или легко поддающийся очистке, легко переходящий в гравиметрическую форму

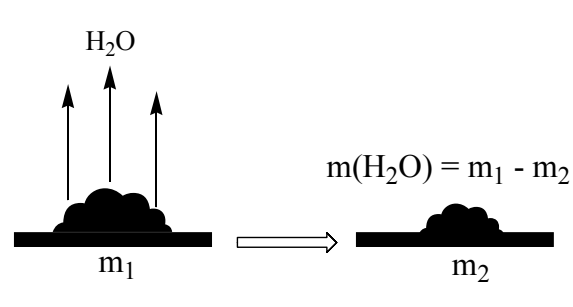
гравиметрическая форма

- устойчивое стехиометрическое соединение известного состава
- желательно, чтобы её молярная масса превышала молярную массу определяемого вещества

В методе отгонки часть анализируемого объекта является летучей, либо летучее соединение получается из определяемого вещества в процессе химической реакции.



ПРЯМОЙ МЕТОД ОТГОНКИ



КОСВЕННЫЙ МЕТОД ОТГОНКИ

Реже встречается вариант гравиметрического определения, называемый методом выделения, в котором определяемое вещество отделяют от других компонентов смеси фильтрованием, центрифугированием, экстракцией. К такого рода гравиметрическим определениям можно отнести также процесс определения зольности органических материалов. Органическое вещество разрушают с образованием летучих продуктов, и затем измеряют массу оставшейся золы

Наряду с перечисленными известны такие гравиметрические методы как термогравиметрия и электрогравиметрия, которые обычно относят к инструментальным методам анализа. При **термогравиметрических определениях** с помощью специальных термовесов измеряют изменение массы вещества при его нагревании. В **электрогравиметрии** в результате протекания процесса электролиза определяемое вещество осаждается на электроде (например, Ag^+ в виде Ag на катоде или свинец в виде PbO_2 на аноде). Аналитическим сигналом является увеличение массы электрода.

11.3. Понятие о механизме образования осадка

Необходимым условием для образования осадка является превышение произведением концентраций ионов, входящих в его состав, произведения растворимости. Образование осадка является сложным процессом, протекающим во времени и включающим в себя несколько стадий.

Момент смешивания реактивов и визуально заметное появление осадка разделяет некоторый промежуток времени, называемый **индукционным периодом**. Его величина зависит от химической природы образующегося осадка, концентрации реагентов, методики проведения эксперимента, чистоты реактивов и т.д.

Образованию осадка предшествует образование пересыщенного раствора. Максимальная концентрация вещества в пересыщенном растворе, при которой последний ещё остаётся устойчивым, называется **сверхрастворимостью**. Возможная зависимость растворимости и сверхрастворимости от температуры приведена на рис. 11.1.

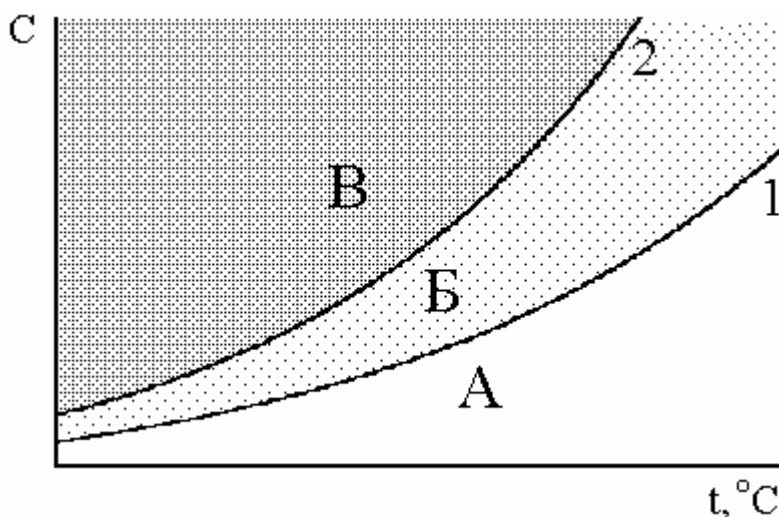
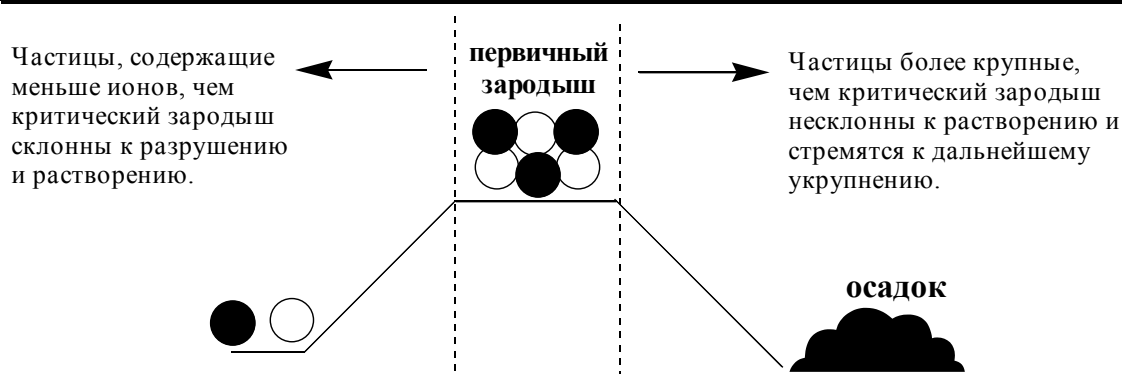


Рис. 11.1. Возможная зависимость растворимости (1) и сверхрастворимости (2) от температуры

А – ненасыщенный раствор, Б – устойчивый (метастабильный) пересыщенный раствор, В – неустойчивый пересыщенный раствор

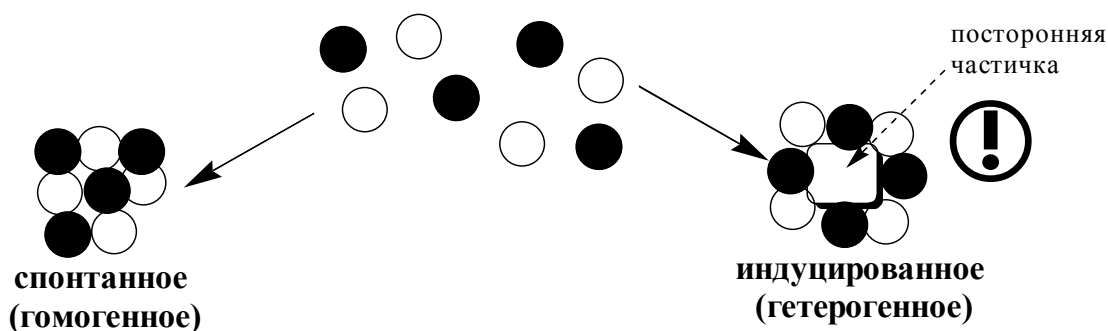
Разность между сверхрастворимостью и растворимости зависит от природы вещества. Например, у BaSO_4 сверхрастворимость превышает растворимость примерно в тысячу раз, т.е. о данном веществе можно сказать то, что оно склонно образовывать пересыщенные растворы, у AgCl сверхрастворимость больше растворимости всего лишь в 5 раз.

Процесс образования осадка начинается с образования **первичных центров кристаллизации (первичных зародышей)**.

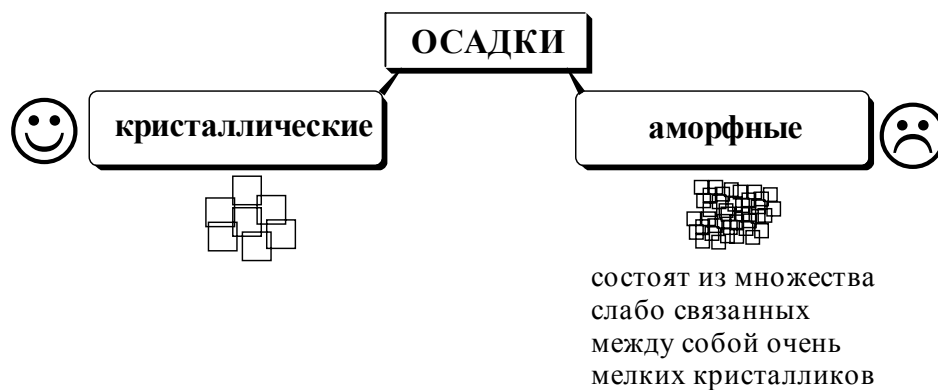


Размер критического зародыша зависит от природы образующих его ионов и составляет по одним данным 2-9 ионов, по другим – до 100 ионов.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРВИЧНОГО ЗАРОДЫША



Образующиеся осадки могут быть:



Характер образующегося осадка зависит от соотношения скоростей двух процессов: образования зародышей и роста первичных центров кристаллизации, которые зависят от **относительного пересыщения раствора**, возникающего при добавлении осадителя.

$$ОП = \frac{Q - S}{S}$$

где Q - концентрация осаждаемого компонента в какой-то момент времени в пересыщенном растворе; S - концентрация осаждаемого компонента в насыщенном растворе («растворимость»).

Раздел 2

Скорости процессов образования первичных зародышей и роста кристаллов связаны с ОП уравнением: $v = k \cdot (\text{ОП})^n$. Для второго



Рис. 11.2. Зависимость скоростей процессов образования первичных центров кристаллизации и роста кристаллов от величины ОП

процесса $n = 1$, а для первого ≈ 4 , но величина k для процесса роста кристаллов больше, чем для процесса образования центров кристаллизации

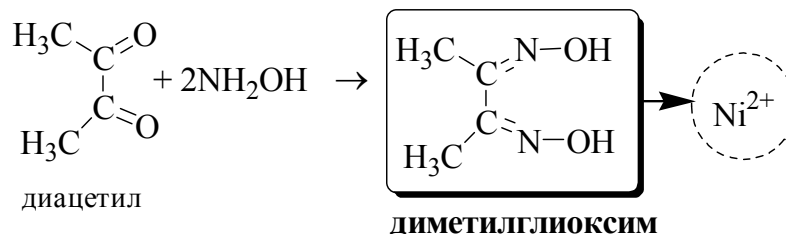
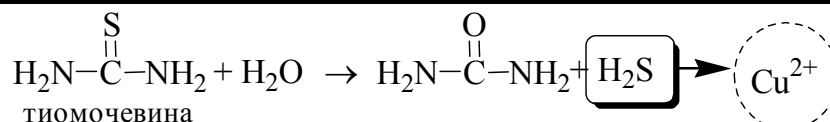
Примерная зависимость скорости процесса образования первичных зародышей и роста образовавшихся кристаллов от относительного пересыщения приведена на рис. 11.2. При малых значениях относительного пересыщения преобладает рост кристаллов,

вследствие чего **образуется немного крупных кристаллов, при больших** - образование новых первичных центров кристаллизации, поэтому **образуется множество мелких кристалликов.**

Для образования крупнокристаллического осадка необходимо, чтобы **величина относительного пересыщения при добавлении осадителя была незначительной.**



Очень медленного поступления осадителя можно добиться с помощью приёма, называемого **методом возникающих реагентов** или **осаждением из гомогенного раствора.** К раствору добавляют вещество, образующее осадитель в процессе медленно протекающей реакции.



Метод «возникающих реагентов» позволяет получать кристаллические осадки таких веществ, которые при обычном осаждении образуют лишь аморфные осадки.

После охлаждения кристаллические осадки оставляют на 2 - 24 часа для «старения». При этом происходит растворение мелких кристаллов, укрупнение и самоочищение кристаллов. Созревший осадок является более чистым и легко отделяется от маточного раствора при фильтровании.

11.4. Коллоидная стадия образования осадка

По мере адсорбции на первичных зародышах всё большего и большего количества ионов размер частиц осадка увеличивается. Коллоидной степени дисперсности соответствует размер частиц дисперсной фазы в среднем 1-100 нм. Образование коллоидных частиц неблагоприятно отражается на результатах гравиметрического анализа, поскольку такие частицы вследствие достаточно малого размера не задерживаются обычными фильтрами. Это ведёт к потере осаждаемого вещества.

Коллоидные системы являются устойчивыми. Частицы дисперсной фазы в них могут сколь угодно долго находиться во взвешенном состоянии. Главной причиной устойчивости является наличие у коллоидных частиц электрического заряда, который не позволяет им объединяться друг с другом, превращаясь в более крупные образования, оседающие под действием силы тяжести. Возможное строение коллоидной частицы показано на рис. 11.3.

Потенциалопределяющие ионы и соответствующие им противоионы, остающиеся в растворе, образуют **двойной электрический слой (ДЭС)** – тонкий электрический слой, образующийся из пространственно разделённых зарядов противоположного знака на границе раздела агрегата и раствора. Благодаря наличию двойного электрического слоя коллоидные системы не слипаются друг с другом.

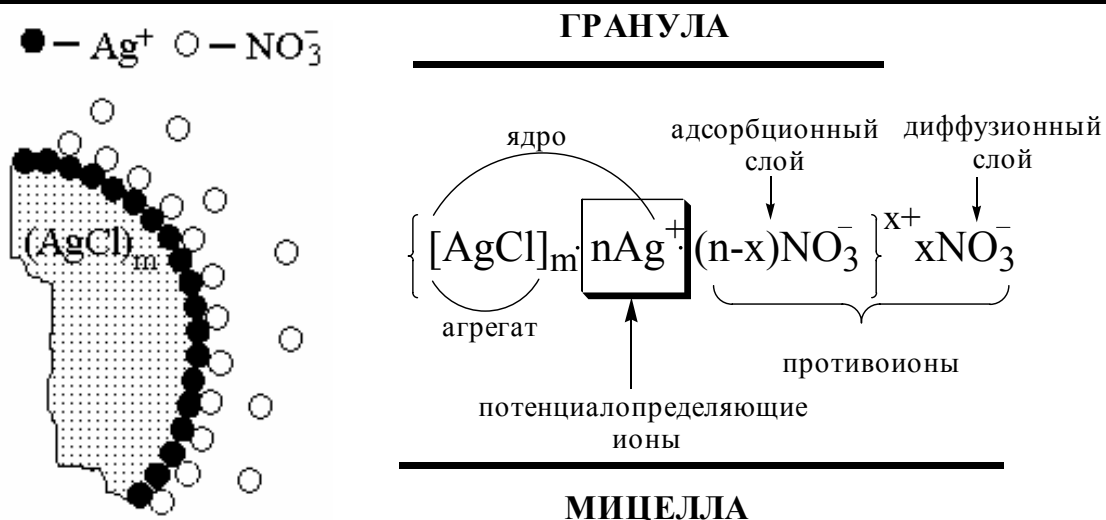


Рис. 11.3. Структура коллоидной частицы хлорида серебра, образованной при добавлении к раствору NaCl избытка AgNO_3 (показаны потенциалопределяющие ионы и соответствующие им противоионы)

Процесс объединения частиц дисперсной фазы в более крупные частицы называется **коагуляцией**. Коагуляцию можно вызвать нагреванием или добавлением к коллоидной системе сильного электролита. Процесс обратный коагуляции называется **пептизацией**. В результате протекания данного процесса скоагулированный осадок возвращается в исходное коллоидно-дисперсное состояние. Пептизация может происходить при промывании осадка водой. По этой причине осадок вещества, склонного к образованию коллоидных растворов, следует отмывать от адсорбированных на нём примесей не чистой водой, а раствором сильного электролита.

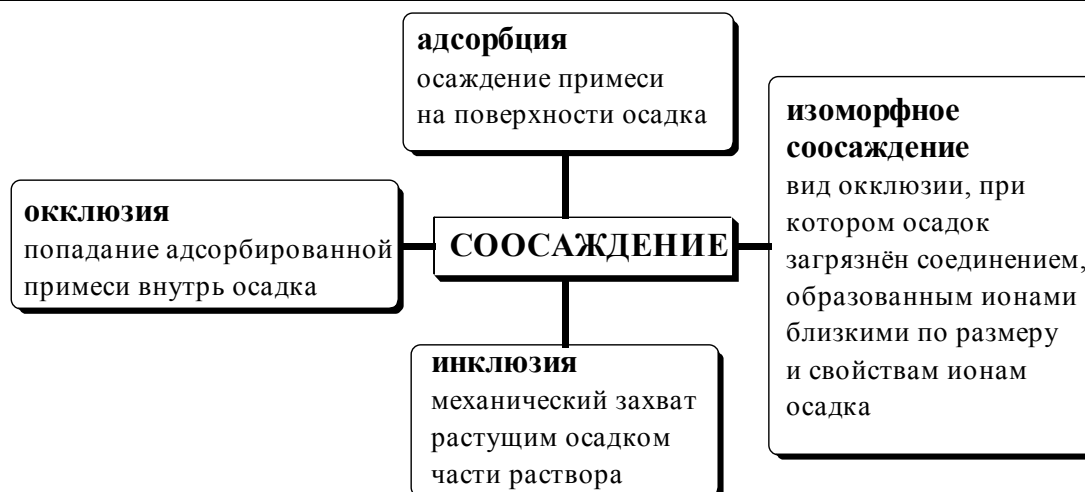
11.5. Причины загрязнения осадка и способы их устранения

Осадок, образующийся в процессе гравиметрического определения, всегда содержит то или иное количество посторонних примесей. Примеси могут попадать в осадок по различным причинам. Вид примесей, загрязняющих осадок, и их количество зависят от условий выполнения анализа и характера образующегося осадка.

Загрязнение осадка может быть вызвано **соосаждением примесей** либо, реже, **совместным** или **последующим** их осаждением.

При соосаждении **образование осадка приводит к выпадению в осадок соединений, которые в данных условиях либо хорошо растворимы, либо находятся в таких малых концентрациях, что не достигается величина их произведения растворимости.**

Различают следующие виды соосаждения:



Адсорбция примесей на осадке приводит к увеличению его массы по сравнению с ожидаемой и, следовательно, к завышению результатов анализа. Процесс адсорбции ионов на осадках подчиняется **правилу Фаянса-Панета-Хана**.

На осадке адсорбируются ионы, образующие с противоположным по заряду ионом осадка малорастворимое соединение.

Например, на осадке AgCl будут адсорбироваться ионы серебра и хлорид-ионы, на осадке BaSO_4 – Ba^{2+} и SO_4^{2-} и т.д.

Адсорбирующиеся ионы могут отличаться от собственных ионов осадка. Например, на осадке AgCl могут адсорбироваться ионы Br^- или I^- . Такая адсорбция называется специфической.

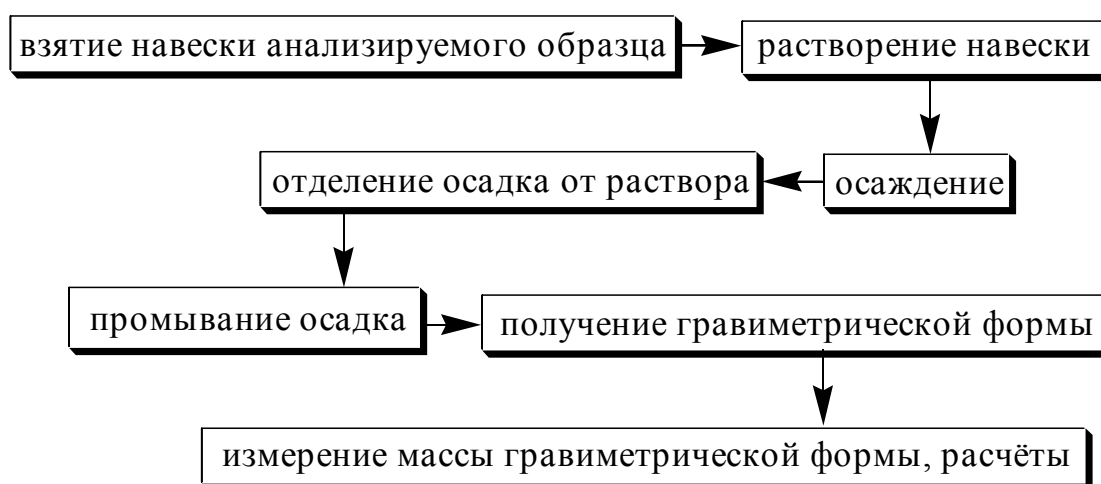
Степень адсорбции иона на осадке зависит от **его концентрации в растворе и заряда**. При прочих равных условиях адсорбируются те ионы, концентрация которых больше. При увеличении заряда иона его адсорбционная способность повышается. Адсорбция является экзотермическим процессом. При увеличении температуры она уменьшается. Количество адсорбированных примесей прямо пропорционально площади поверхности осадка, поэтому такой вид загрязнения особенно характерен для аморфных осадков с большой удельной поверхностью. Все действия, ведущие к увеличению размера частиц осадка, приводят и к уменьшению количества адсорбированных примесей. Для уменьшения количества адсорбированных ионов используют нагревание раствора. Адсорбированные примеси можно удалить путём замещения их другими ионами, от которых можно затем легко избавиться при прокаливании осадка. Для этого осадок промывают разбавленным раствором летучего электролита (например, NH_4NO_3).

Окклюзия подчиняется тем же закономерностям, что и адсорбция. Окклюдируемые примеси в той или иной степени удаляются в процессе «старения» осадка и при его переосаждении.

На процесс изоморфного соосаждения влияет размер частиц осадка и скорость установления равновесия между осадком и раствором. Изоморфное соосаждение это самый трудный с точки зрения устранения последствий вид соосаждения. Предотвратить его можно лишь путём предварительного удаления мешающих ионов из раствора.

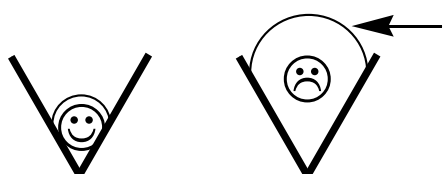
11.6. Основные этапы методики гравиметрического определения методом осаждения

Типичная методика гравиметрического определения методом осаждения включает в себя следующие этапы:



Взятие навески

Оптимальная масса навески зависит от величины неопределённости измерения массы с помощью аналитических весов ($\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г) и от характера образующегося осадка.



← необходимо много времени, чтобы отфильтровать, промыть, высушить и прокалить такое количество осадка

Аморфный осадок занимает больший объём, чем имеющий такую же массу кристаллический осадок, поэтому оптимальная масса аморфных осадков меньше, чем у кристаллических. Обычно массу навески берут такой, чтобы масса аморфного осадка была равна примерно 0,1 г, а масса кристаллического – от 0,1 г (лёгкий осадок типа CaCO_3) до 0,5 г (очень тяжёлый осадок типа PbSO_4).

Растворение навески

Навеску растворяют в дистиллированной воде. Раствор нагревают и добавляют к нему необходимые вспомогательные реагенты.

Осаждение

Осадитель всегда добавляют в некотором избытке: больше на 30-50%, если осадитель нелетучий, и 2-3 кратный избыток, если он летучий. При получении кристаллических осадков осадитель добавляют медленно, по каплям. Раствор непрерывно перемешивают. Для того чтобы получить скоагулированный аморфный осадок, осаждения проводят быстро, используя концентрированный раствор осадителя.

Полученные кристаллические осадки оставляют в растворе на 2-24 часа для «созревания» («старения»). Аморфные осадки оставляют лишь на короткое время в горячем растворе для уплотнения.

Отделение осадка от раствора



Рис. 11.4. Фильтрация осадка

Осадок на фильтр с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником (рис. 11.4.).

Обычно осадок отделяют от раствора фильтрованием через бумажный беззольный фильтр. Для большинства осадков используют фильтры со средним размером пор («белая лента»). Для мелкокристаллических осадков используют плотные фильтры («синяя лента»). Для того чтобы фильтрование происходило с приемлемой скоростью, вначале через фильтр пропускают прозрачную надосадочную жидкость и только затем количественно переносят

Промывание осадка

Состав жидкости, которую используют для промывания, зависит от свойств осадка. Малорастворимые кристаллические осадки промывают горячей дистиллированной водой. Для уменьшения растворимости осадка к промывной жидкости может быть добавлен осадитель. Если осадок склонен к пептизации, к промывной жидкости прибавляют летучий сильный электролит (NH_4NO_3 , NH_4Cl). Осадок обычно промывают несколько раз малыми порциями (10-20 мл) промывной жидкости.

Получение гравиметрической формы

Гравиметрическую форму получают из осаждаемой путём высушивания либо высушивания и прокаливания. Процесс ведут до **постоянной массы** – до тех пор, пока разность между двумя взвешиваниями **не будет превышать $2 \cdot 10^{-4}$ г**

Осадки органических соединений или осадки, полученные в результате реакций с органическими осадителями, обычно высушивают в сушильном шкафу при определённой температуре. Осадки неорганических веществ, как правило, прокаливают. При высушивании до постоянной массы вещество помещают в бюкс. При проведении прокаливания осадок вместе с фильтром помещают в тигель. Прокаливание проводится в муфельной печи.

Используемая посуда (тигли, бюксы, выпарительные чашки) должна быть предварительно доведена до постоянной массы.

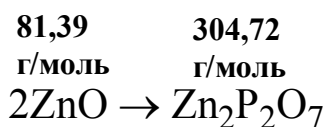
Измерение массы гравиметрической формы

Измерение массы гравиметрической формы проводят после того, как температура осадка сравняется с температурой окружающей среды. До достижения этого момента тигель (бюкс) с осадком должен находиться в эксикаторе.

Расчёт результата анализа

Пример 11.1. *Навеску мази массой 2,3426 г, содержащей ZnO, обработали кислотой. Ионы Zn^{2+} , перешедшие в раствор, осадили в виде $ZnNH_4PO_4$. При прокаливании полученного осадка был получен $Zn_2P_2O_7$ массой 0,4450 г. Рассчитайте массовую долю ZnO в мази.*

В основу данного гравиметрического определения положен следующий процесс



определяемое вещество гравиметрическая форма (**a = 0,4450 г**)

$$\omega(ZnO) = \frac{2 \cdot 0,4450 \cdot 81,39}{304,72 \cdot 2,3426} \cdot 100\% = 10,15\%$$

или в общем виде
$$\omega = \frac{v_{\text{опр}} \cdot M_{\text{опр}} \cdot a}{v_{\text{грм}} \cdot M_{\text{грм}} \cdot g} \cdot 100\% = \frac{F \cdot a}{g} \cdot 100\%$$

где $F = \frac{v_{\text{опр}} \cdot M_{\text{опр}}}{v_{\text{грм}} \cdot M_{\text{грм}}}$ – **фактор пересчёта**

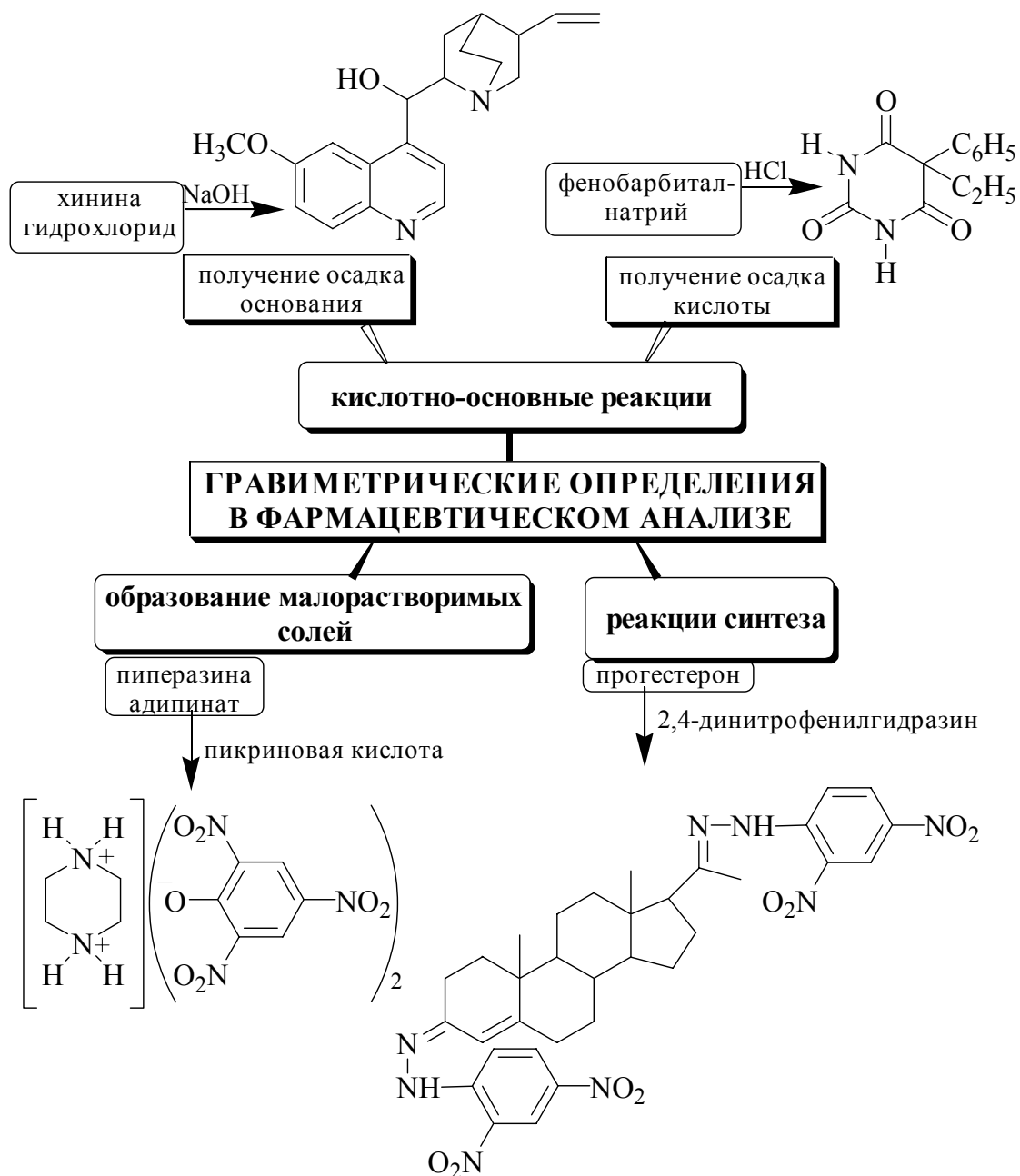
Чем меньше величина этого фактора, тем выше чувствительность гравиметрического определения.

11.7. Гравиметрия в фармацевтическом анализе

Гравиметрические методики положены в основу определения влажности и зольности лекарственных веществ и лекарственного рас-

тительного сырья. В фитохимическом анализе гравиметрически (метод выделения) определяют экстрактивные вещества в лекарственном растительном сырье. Гравиметрическое определение Na_2SO_4 (данное вещество используется в качестве слабительного средства) основано на реакции получения BaSO_4 .

Известны методики гравиметрического определения органических лекарственных веществ, основанные на проведении различных химических реакций. Например:



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

12.1. Основные понятия титриметрии

Титриметрическими называют методы анализа, основанные на титровании.

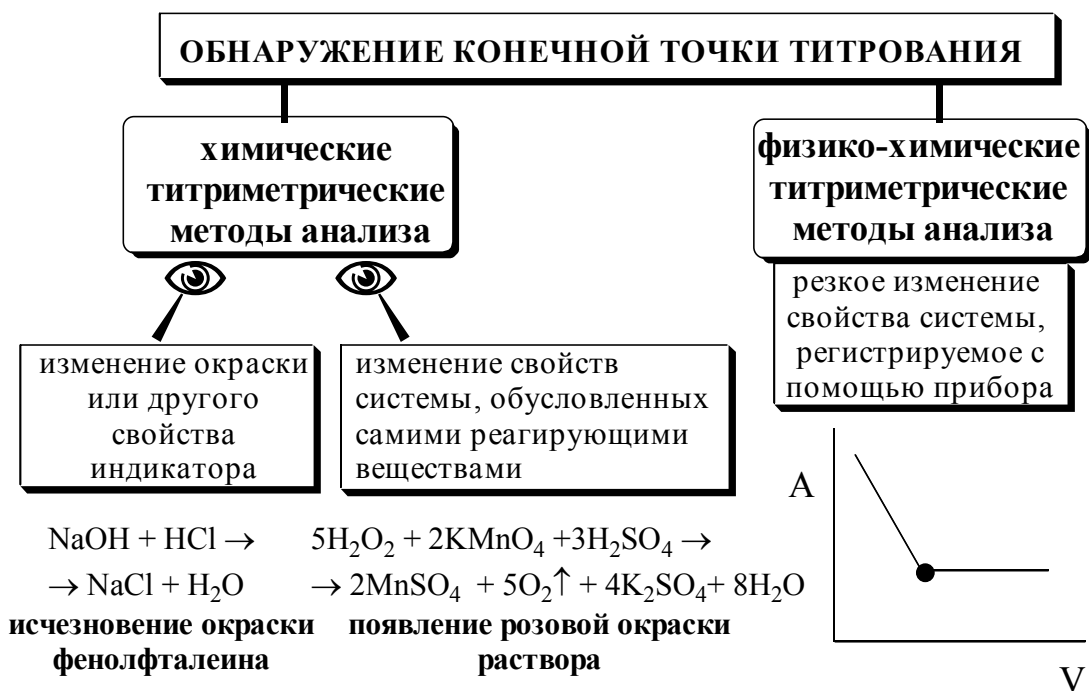
Титрование – это процесс определения вещества, при котором к нему постепенно прибавляют небольшие порции реагирующего с ним другого вещества до того момента, пока всё определяемое вещество не вступит в реакцию. Реагент, используемый для титрования, называется **титрантом**.

Обычно в титриметрических методах анализа титрант добавляют к анализируемому веществу в виде раствора с точно известной концентрацией растворённого вещества. Количество титранта, вступившего в реакцию, определяется по объёму раствора, затраченному для титрования. Вследствие этого раньше титриметрические методы анализа называли объёмными. Сейчас такой термин не используют, так как понятие “титрование” имеет более широкий смысл, потому что титрант, в принципе, можно добавлять не только в виде раствора, но и в виде порошка, таблеток, бумаги, пропитанной раствором реагента. Известен вид титрования, называемый гравиметрическим, при котором измеряют не объёмы растворов, а их массы, например, взвешивают бюретку с титрантом до и после проведения титрования. Понятие “объёмные методы анализа” в настоящее время имеет другой смысл и обозначает методы анализа, в которых измеряют объём газовой, жидкой или твёрдой фазы.

*Момент титрования, при котором количество прибавленного титранта становится химически эквивалентным количеству определяемого вещества, называется **точкой эквивалентности**.*

Точка эквивалентности - теоретическое понятие. Для того чтобы практически определить момент, при котором всё определяемое вещество вступило в реакцию с титрантом, следят за изменением свойства системы, связанного с протекающей при титровании реакцией.

Момент титрования, при котором изменение свойства системы указывает на достижение эквивалентности, называется **конечной точкой титрования** (точкой конца титрования).



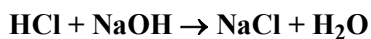
В идеальном случае точка эквивалентности и точка конца титрования должны совпасть. В действительности, вследствие несовершенства нашего зрительного анализатора, применяемых индикаторов и приборов, количество титранта, затраченного для титрования, оказывается, как правило, немного большим или немного меньшим, чем это нужно для достижения химической эквивалентности.

12.2. Классификация титриметрических методов анализа и способов титрования

В зависимости от типа химической реакции, протекающей между определяемым веществом и титрантом, выделяют:

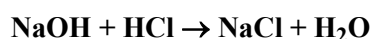
- **кислотно-основное титрование** - титриметрические методы анализа, основанные на протолитических реакциях;
- **комплексометрическое титрование** - титриметрические методы анализа, основанные на реакциях образования растворимых комплексных соединений;
- **осадительное титрование** - титриметрические методы анализа, основанные на реакциях образования малорастворимых соединений;
- **окислительно-восстановительное титрование** - титриметрические методы анализа, основанные на окислительно-восстановительных реакциях.

В зависимости от способа выполнения различают:



Титрант добавляют непосредственно к определяемому веществу

прямое



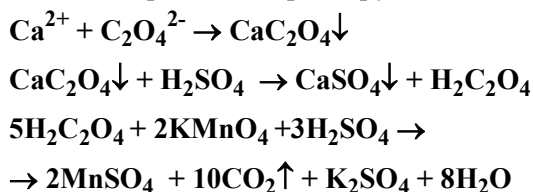
К определяемому веществу добавляют точное количество первого титранта, взятого в заведомом избытке. После того, как пройдет реакция, непрореагировавший первый титрант титруют вторым титрантом.

обратное

СПОСОБ ВЫПОЛНЕНИЯ ТИТРОВАНИЯ

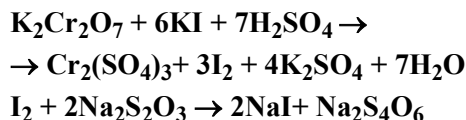
косвенное

Определяемое вещество стехиометрически взаимодействует с другим веществом, способным взаимодействовать с титрантом. Само определяемое вещество с титрантом не реагирует



титрование заместителя

Вначале проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества со вспомогательным реагентом. Полученный продукт, количество которого эквивалентно количеству определяемого вещества, титруют соответствующим титрантом.



Существуют и более сложные методики, сочетающие в себе несколько перечисленных способов титрования.

Реакция, лежащая в основе прямого титрования, должна:

- протекать количественно, иначе говоря, иметь большую константу равновесия, поскольку нет возможности добавлять избыток реагента;
- протекать быстро и, по возможности, при комнатной температуре;
- быть стехиометричной, т.е. протекать строго согласно уравнению реакции. Изменение условий не должно влиять на её ход и на свойства конечных продуктов.

Кроме того

- должен существовать способ обнаружения (визуальный или инструментальный) конечной точки титрования.

Если хотя бы одно из перечисленных требований к реакции не выполняется, приходится использовать другие способы титрования. Так, например, прямое титрование иона NH_4^+ раствором щёлочи невозможно из-за малой константы равновесия реакции, титрование $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – из-за нестехиометрического протекания реакции и т.д.

В титриметрии, как и в любом другом методе количественного анализа, обычно проводят несколько параллельных определений. При этом существует два подхода к их проведению, называемые **методом отдельных навесок** и **методом пипетирования** (рис. 12.1).

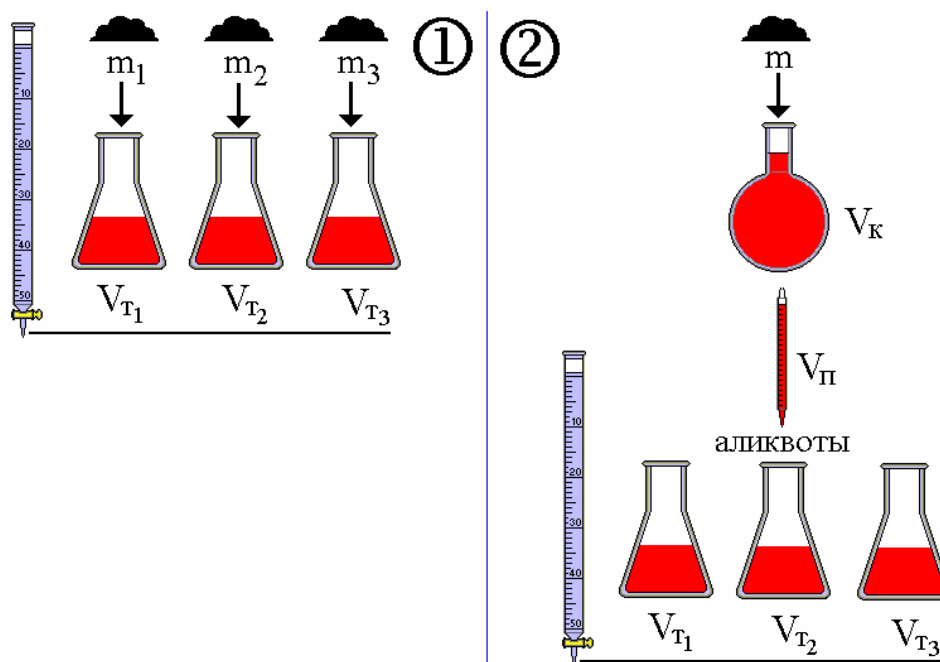


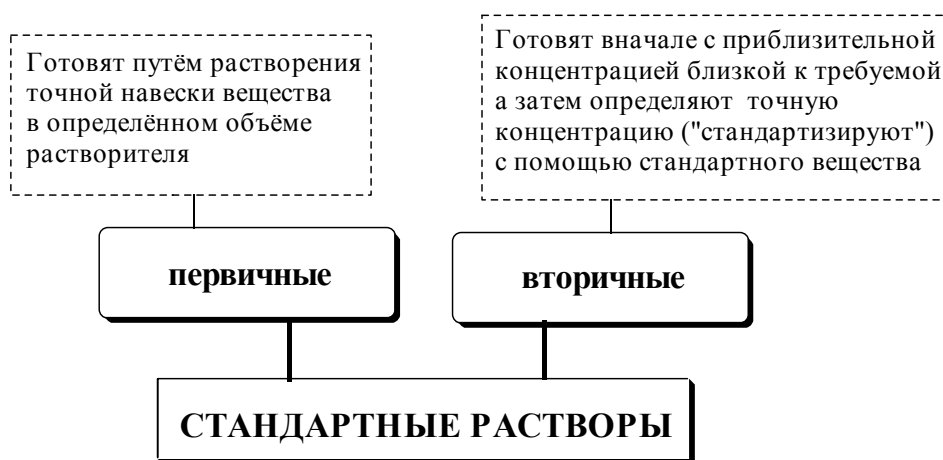
Рис. 12.1. Метод отдельных навесок (1) и метод пипетирования (2)

Метод отдельных навесок более трудоёмок, требует больших количеств анализируемого объекта. Однако результаты анализа этим методом имеют меньшую неопределённость (результат зависит от неопределённости взятия навески, а в методе пипетирования также и от измерения объёмов исходного раствора и аликвот), вследствие чего он чаще используется, например, в фармакопейном анализе.

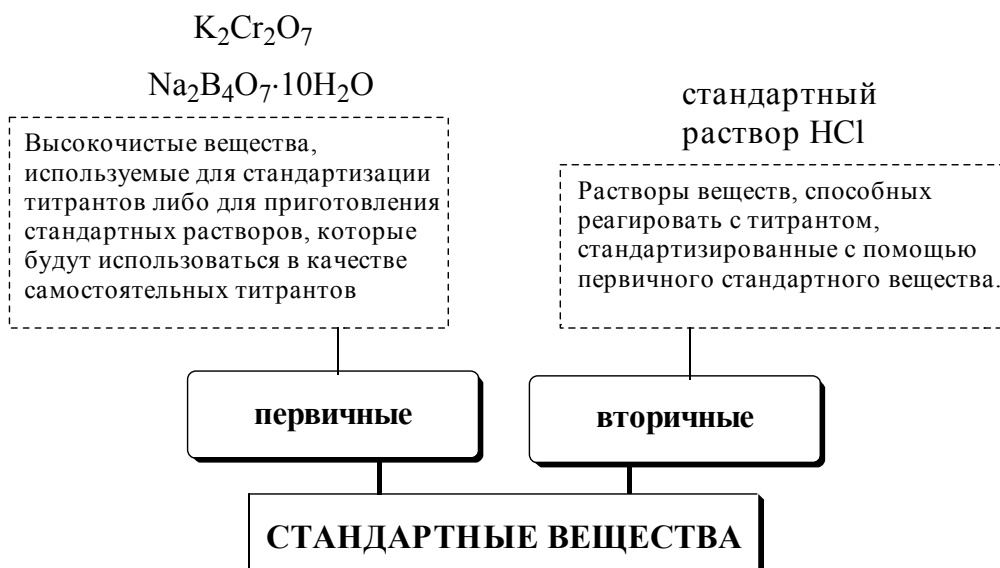
12.3. Стандартные растворы и стандартные вещества

Как уже упоминалось выше, титрантом называют активный реагент, используемый для титрования. Поскольку титрование обычно проводят с помощью раствора титранта, то иногда титрантом называют не само активное вещество, а его раствор, применяемый для титрования.

*Раствор, концентрация активного вещества в котором известна с высокой точностью, называется **стандартным раствором**.*



Стандартным веществом в титриметрии называется реagens, используемый для стандартизации раствора титранта.



В качестве первичных стандартных веществ используют соединения, обладающие следующими свойствами:

- **состав строго соответствует химической формуле;**
- **выпускаются промышленностью в чистом виде** (квалификация не ниже «ч.д.а.») **либо легко подвергаются очистке;**
- **устойчивы при обычных условиях;**
- **нелетучи** и, по возможности, **не содержат кристаллизационной воды** (можно использовать и кристаллогидраты, если они устойчивы).
- **имеют большую молярную массу** (меньше погрешность при измерении массы).

Растворы титрантов можно готовить также из фиксаналов и методом ионного обмена. **Фиксаналом** (нормадозой, стандарт-титром) называются приготовленные и расфасованные в промышленных условиях порции вещества, содержащие точно известное его количество. Содержимое фиксанала растворяют в указанном объёме растворителя (обычно объём раствора составляет 1 л) и получают раствор с точной концентрацией растворённого вещества.

12.4. Расчёты, связанные с приготовлением растворов титрантов и титрованием

Расчёты, связанные с приготовлением растворов

Количественный состав раствора можно описывать с помощью безразмерных величин и величин, имеющих размерность. Безразмерные величины иначе называются **долями**.

ДОЛЯ РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ

массовая

отношение массы растворённого вещества к массе раствора

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_p}$$

объёмная

отношение объёма растворённого вещества к сумме объёмов всех веществ, участвующих в образовании раствора (до их смешивания)

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{\Sigma V}$$

молярная

отношение количества растворённого вещества к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{\Sigma n}$$

Из всех видов долей чаще всего, по крайней мере, в аналитической химии, используется массовая доля.

Доли могут выражаться в процентах. Процент – это не единица измерения, а всего лишь синоним величины «одна сотая».

К размерным величинам, используемым для описания количественного состава растворов, относят концентрации вещества в растворе и молярность растворённого вещества.

Концентрация – это отношение массы или количества растворённого вещества к объёму раствора.

Массовая доля – это, согласно современному подходу, не концентрация и называть её «процентной концентрацией» не следует. Слово «концентрация» переводится на русский язык как «сосредоточение» и относится к растворённому веществу, а не к раствору, т.е. говорят «концентрация растворённого вещества в растворе», а не «концентрация раствора».

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЁННОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ

массовая

отношение массы растворённого вещества к объёму раствора

$$\rho^*(B) = \frac{m(B)}{V_p}$$

$$[\rho^*(B)] = \text{г/л}$$

молярная

отношение количества растворённого вещества к объёму раствора

$$C(B) = \frac{n(B)}{V_p}$$

$$[C(B)] = \text{моль/л} \equiv M$$

массовая концентрация, имеющая размерность г/мл, называется **титром раствора**



понятие "молярная концентрация" может относиться как к формульной единице вещества, так и к его эквиваленту

Моляльность растворённого вещества представляет собой отношение количества этого вещества, находящегося в растворе, к массе растворителя. Обозначают моляльность как $m(B)$, $b(B)$, $C_m(B)$. Размерность моляльности – моль/кг. Её используют в тех случаях, когда раствор находится в неизотермических условиях.

Для количественной характеристики стандартных растворов обычно используют молярную концентрацию (вещества или эквивалента вещества). Иногда для этой цели пользуются титром раствора.

Если стандартный раствор титранта используется для серийных анализов, то для его количественной характеристики удобно использовать **титр соответствия** (титр по определяемому веществу), *который показывает массу определяемого вещества, взаимодействующего с 1 мл данного титранта*. Например, титр 0,1000 М НСl по NaOH равен $4,000 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

Титр соответствия рассчитывается заранее для определённой концентрации вещества в стандартном растворе. Представим себе, что в лаборатории закончился 0,1000 М НСl и новый приготовленный раствор НСl оказался немного более концентрированным (или более разбавленным), чем исходный, например 0,1005 М. В таких случаях удобнее не пересчитывать величину титра соответствия, а ввести поправочный коэффициент (k), например, в данном случае он равен 1,005.

Пример 12.1. *Какой объём раствора НСl с массовой долей растворённого вещества 16,5% и плотностью 1,08 г/мл необходимо взять для получения 500 мл 0,1 М НСl?*

$$V_{\text{исх}} = \frac{m_{\text{р}}^{\text{исх}}}{\rho} = \frac{m(\text{HCl})}{\omega(\text{HCl}) \cdot \rho} = \frac{n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl})}{\omega(\text{HCl}) \cdot \rho} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V \cdot M(\text{HCl})}{\rho \cdot \omega(\text{HCl})}$$

При использовании полученной формулы объём раствора, который необходимо приготовить, берут в литрах, а массовую долю - в долях единицы.

$$V_{\text{исх}} = \frac{0,1 \cdot 0,5 \cdot 36,5}{1,08 \cdot 0,165} \approx 10 \text{ мл}$$

Если объём получаемого раствора брать в мл, а массовую долю вещества в исходном растворе в %, то формула для расчёта будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} V_{\text{исх}} &= \frac{C(\text{HCl}) \cdot V \cdot M(\text{HCl}) \cdot 100}{\rho \cdot \omega(\text{HCl}) \cdot 1000} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V \cdot M(\text{HCl})}{\rho \cdot \omega(\text{HCl}) \cdot 10} = \\ &= \frac{0,1 \cdot 500 \cdot 36,5}{1,08 \cdot 16,5 \cdot 10} \approx 10 \text{ мл} \end{aligned}$$

Расчёты, связанные с титрованием

В основе всех количественных расчётов в титриметрических методах анализа лежит закономерность: **количество эквивалента определяемого вещества равно количеству эквивалента титранта**

$$n(f_{\text{ЭКВ}_1} B_1) = n(f_{\text{ЭКВ}_2} B_2)$$

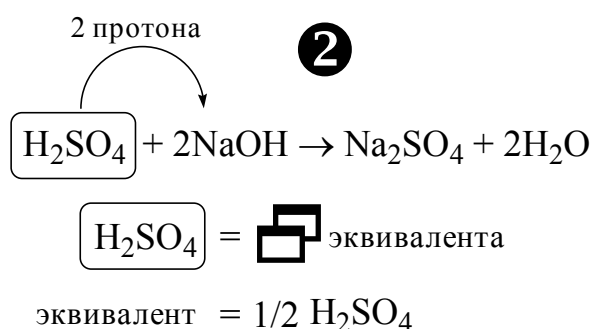
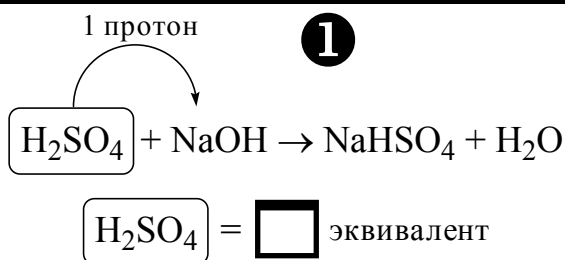
Все остальные расчётные формулы получают в зависимости от того, что хотят рассчитать - массу или массовую долю; каким методом проводят титрование - методом отдельных навесок или методом пипетирования и, наконец, как характеризуется количественный состав стандартного раствора титранта - с помощью молярной концентрации вещества, титра раствора, титра соответствия и т.д.

Согласно ИЮПАК **эквивалентом** называется реальная или условная частица, которая в конкретной кислотно-основной реакции эквивалентна тем или иным образом одному протону или в конкретной окислительно-восстановительной реакции одному электрону.

Таким образом, эквивалент - это не масса и не количество вещества.

Эквивалент - это частица!

Понятие «эквивалент» можно применять только к конкретной реакции. Нельзя говорить об эквиваленте вещества вообще.



Коэффициент, показывающий какая часть участвующей в реакции частицы эквивалентна одному протону или одному электрону, называется **фактором эквивалентности** ($f_{\text{ЭКВ}}$). Величина обратная фактору эквивалентности называется **ЭКВИВАЛЕНТНЫМ ЧИСЛОМ** (z). Для реакции ① $f_{\text{ЭКВ}} = z = 1$, для реакции ② $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$, а $z = 2$.

Аналогично понятиям «количество вещества» и «молярная масса» существуют понятия «**количество эквивалента вещества**» и «**молярная масса эквивалента вещества**». Например, в реакции ② 1 моль молекул серной кислоты соответствует 2 моль «половинок молекул» серной кислоты, а $M(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль}$.

Понятие «эквивалент» отнюдь не является «священной коровой» в химии, а используется всего лишь для облегчения расчётов, так как позволяет проводить их без использования стехиометрических коэффициентов в уравнении соответствующей реакции. Для веществ, у которых формульная единица и эквивалент равны между собой (например, HCl или NaOH при кислотно-основном взаимодействии), лучше вообще не пользоваться понятием эквивалента.

Пусть нам необходимо найти массовую долю вещества $\omega(\text{B}), \%$ имеющего молярную массу $M(\text{B}), \text{ г/моль}$, в некотором анализируемом объекте, имеющем массу $g, \text{ г}$. Для титрования используют раствор с молярной концентрацией эквивалента титранта $C(f_{\text{ЭКВТ}} \text{ B}_\text{T})$. Для титрования израсходовано $V', \text{ мл}$ этого раствора.

$$\omega = \frac{m(\text{B})}{g} \cdot 100\%$$

$$m(\text{B}) = n(f_{\text{ЭКВ}} \text{ B}) \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(\text{B}) \quad n(f_{\text{ЭКВ}} \text{ B}) = C(f_{\text{ЭКВТ}} \text{ B}_\text{T}) \cdot V' \cdot 10^{-3}$$

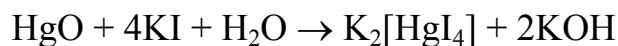
$$\omega = \frac{C(f_{\text{эквТ}} V_{\text{T}}) \cdot V_{\text{T}} \cdot 10^{-3} \cdot f_{\text{экв}} \cdot M(\text{B})}{g} \cdot 100\%$$

С помощью полученной формулы можно рассчитать массовую долю вещества в анализируемом объекте в случае использования прямого титрования (либо титрования заместителя или косвенного) по методу отдельных навесок. Если используют метод обратного титрования, то вместо $C(f_{\text{эквТ}} V_{\text{T}}) V_{\text{T}}$ берут разность таких произведений для двух титрантов $/ C(f'_{\text{эквТ}} V'_{\text{T}}) \cdot V'_{\text{T}} - C(f''_{\text{эквТ}} V''_{\text{T}}) \cdot V''_{\text{T}} /$. При проведении анализа методом пипетирования в расчётную формулу вводят множитель, называемый **фактором разбавления** ($V_{\text{к}} / V_{\text{п}}$). Он показывает, какая часть раствора, приготовленного из навески, используется для титрования (т.е. составляет аликвоту). Если заранее рассчитана величина титра соответствия, представляющая собой произведение $C(f_{\text{эквТ}} V_{\text{T}}) \cdot f_{\text{экв}} \cdot M(\text{B}) \cdot 10^{-3}$, то расчётная формула будет иметь следующий вид:

$$\omega = \frac{T_{\text{ВТ/В}} \cdot V_{\text{T}}}{g} \cdot 100\%$$

Пример 12.2. Навеску массой 1,9500 г образца глазной мази, содержащей HgO, поместили в делительную воронку и растворили мазевую основу в 10 мл диэтилового эфира. К образовавшейся смеси прибавили раствор KI, а затем 10,00 мл 0,1045 М HCl. Для титрования избытка кислоты потребовалось 7,00 мл 0,0998 М NaOH. Рассчитайте массовую долю HgO в анализируемом образце.

Методика определения HgO в глазной мази сочетает в себе титрование заместителя и обратное титрование. При взаимодействии HgO и KI выделяются OH⁻ ионы, которые затем определяют обратным титрованием. Реакция между HgO и KI протекает следующим образом:

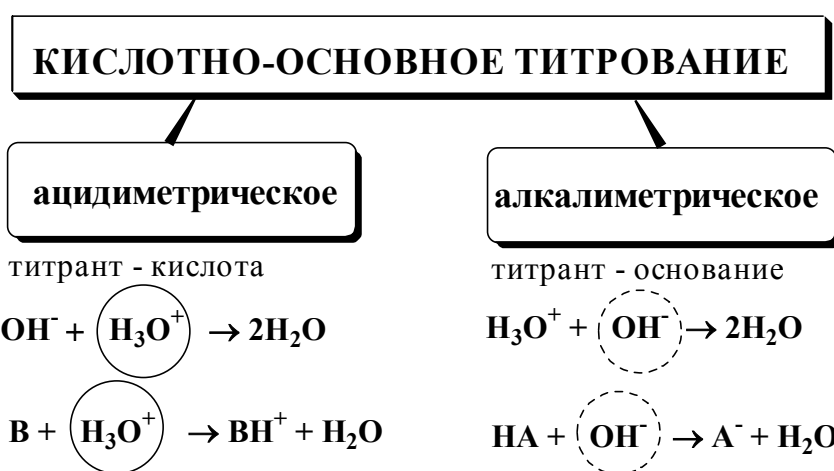


$$\omega(\text{HgO}) = \frac{(10,00 \cdot 0,1045 - 7,00 \cdot 0,0998) \cdot 10^{-3} \cdot 216,6 \cdot 1/2 \cdot 100}{1,9500} = 1,92\%$$

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

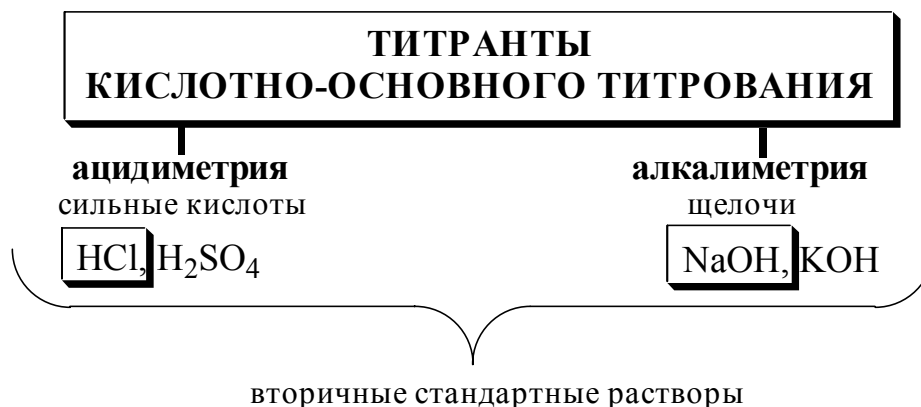
Кислотно-основным называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании протолитических реакций.

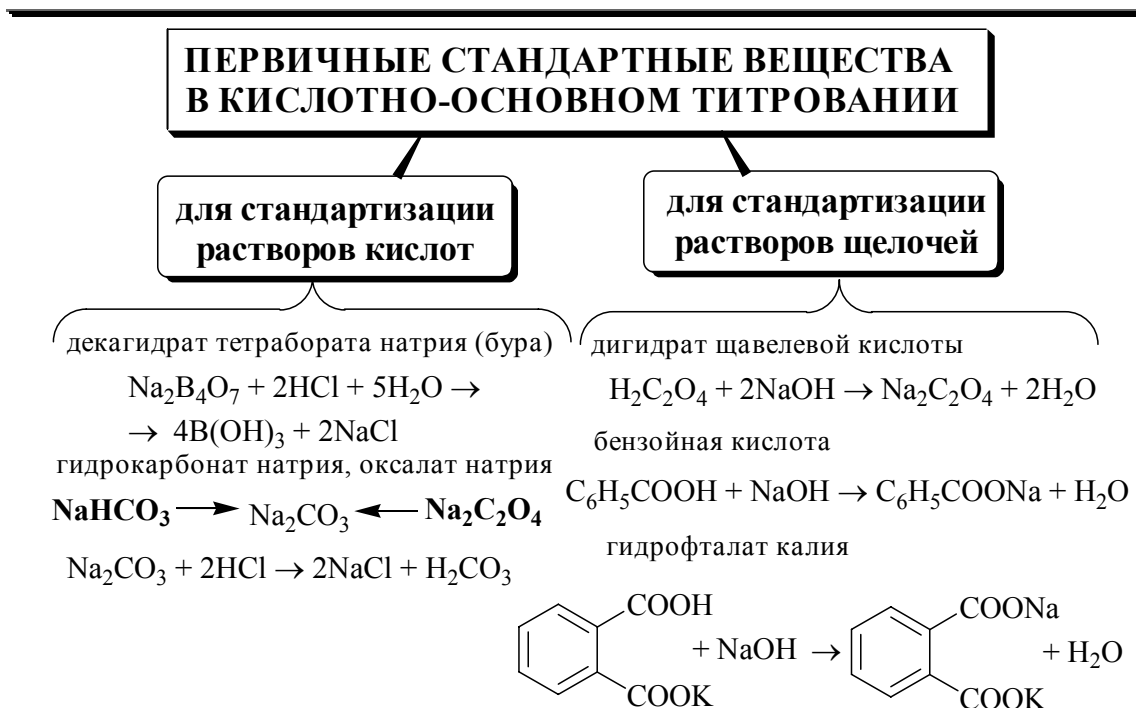
Кислотно-основное титрование может проводиться как в водной среде, так и в неводных растворителях.



Кислотно-основное титрование иногда называют методом нейтрализации. Такой термин является неудачным, поскольку в конечной точке титрования (как и в точке эквивалентности) титруемый раствор не обязательно должен стать нейтральным. Кроме того, понятие «нейтрализация» в теории Брэнстеда, как таковое, отсутствует, поскольку взаимодействие кислоты и основания не приводит к их исчезновению, а сопровождается образованием нового основания и новой кислоты.

13.1. Титранты и стандартные вещества





Стандартизацию растворов титрантов можно проводить также с помощью вторичных стандартных веществ. Стандартные растворы можно готовить из фиксаналов.

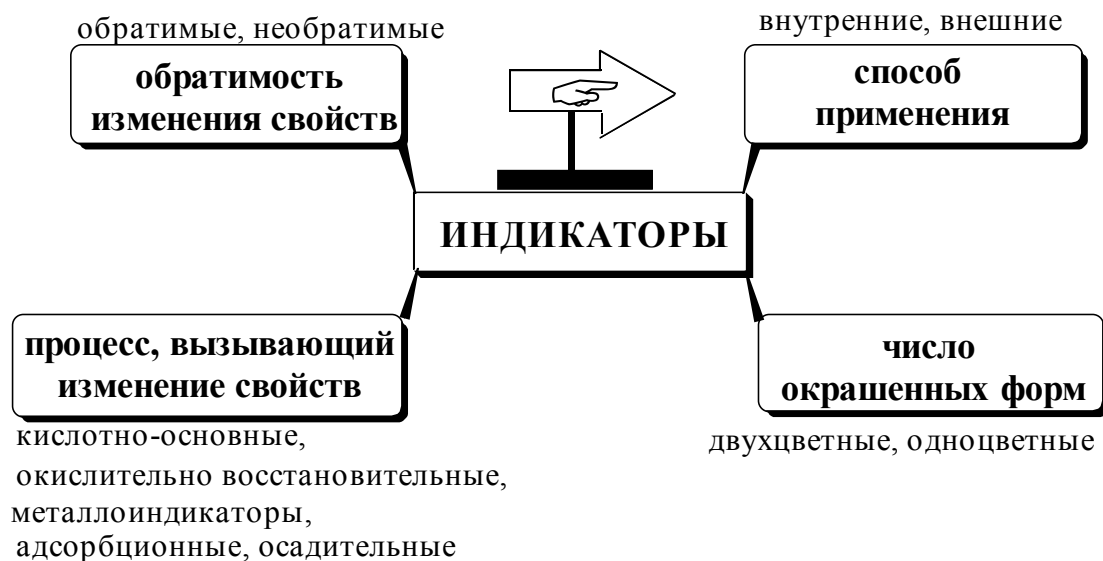
Стандартные растворы HCl и H_2SO_4 устойчивы при хранении. Их хранят при обычных условиях в закрытой посуде. Растворы щелочей поглощают CO_2 из воздуха, поэтому их следует хранить в плотно закупоренной таре. Для предотвращения взаимодействия щёлочи и CO_2 растворы защищают с помощью трубки, заполненной оксидом кальция или натронной известью. Исходный образец щёлочи, например, NaOH может содержать некоторое количество карбоната в качестве примеси. Для того чтобы получить раствор, свободный от этой примеси, поступают следующим образом: в свежeproкипячённой воде растворяют определённую навеску NaOH , так чтобы получился концентрированный раствор этого вещества. Полученный раствор оставляют на некоторое время в плотно закупоренной посуде. Карбонат натрия плохо растворим в концентрированном растворе NaOH и выпадает в виде осадка. Через некоторое время прозрачный раствор сливают с осадка и разбавляют до необходимой концентрации свежeproкипячённой водой.

Растворы щелочей, особенно концентрированные, не рекомендуется хранить в стеклянной посуде.

13.2. Обнаружение конечной точки титрования. Кислотно-основные индикаторы

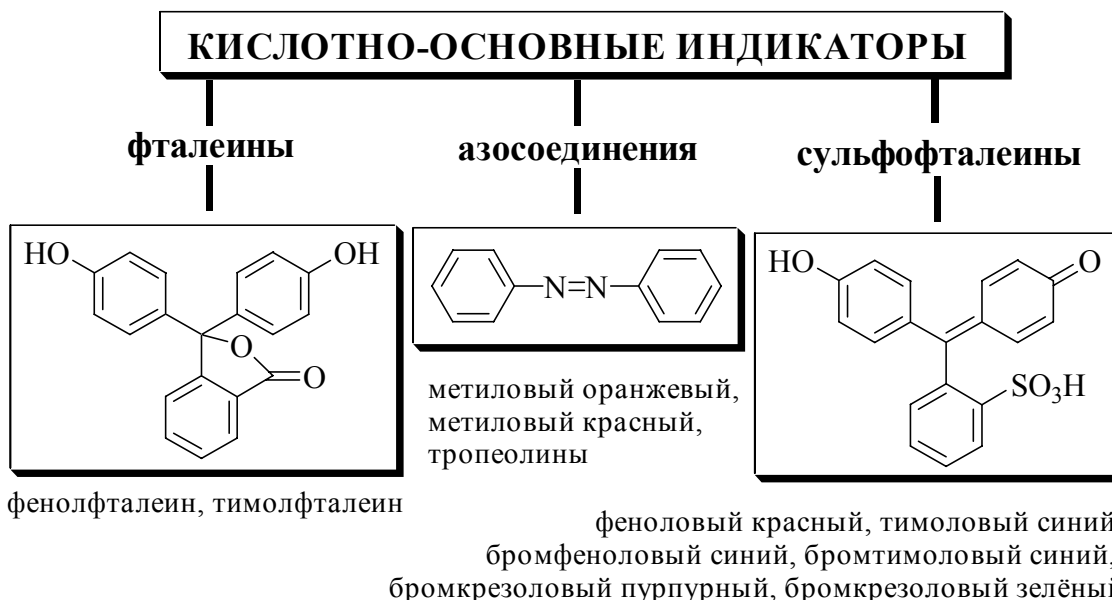
Индикатором (лат. indicator - указатель) называется вещество, видимо изменяющее свои свойства (окраску, люминесценцию, раство-

римность) при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. У правильно выбранного индикатора изменение окраски должно происходить в точке эквивалентности или вблизи неё.

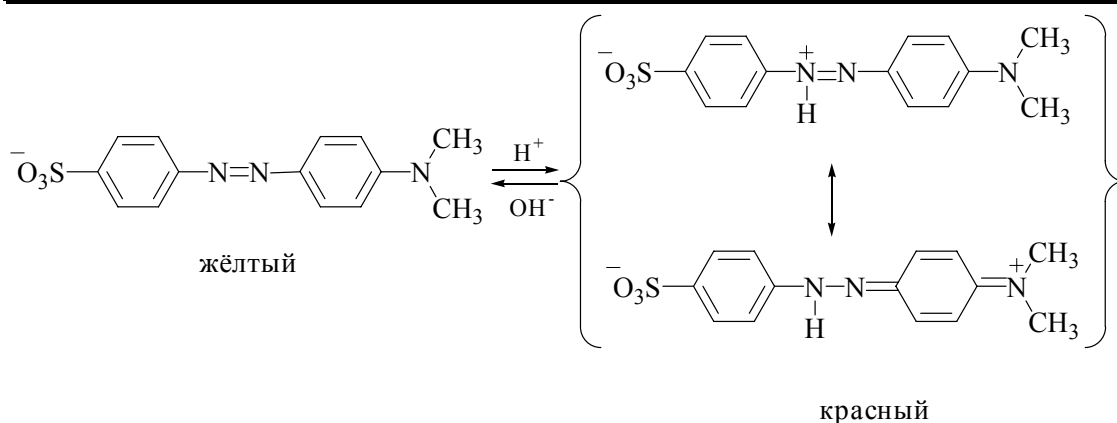


Кисотно-основные индикаторы - слабые органические кислоты или основания, кислотная (протонированная) и основная формы которых отличаются по окраске или флуоресценции, т.е. вещества, окраска или флуоресценция которых зависят от pH.

В качестве кислотно-основных индикаторов при титровании в водных растворах наиболее широко используются:

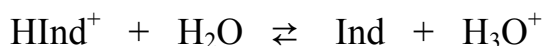


Метилловый оранжевый представляет собой двухцветный индикатор. Его основная форма окрашена в жёлтый цвет, а кислотная (протонированная) - в красный.



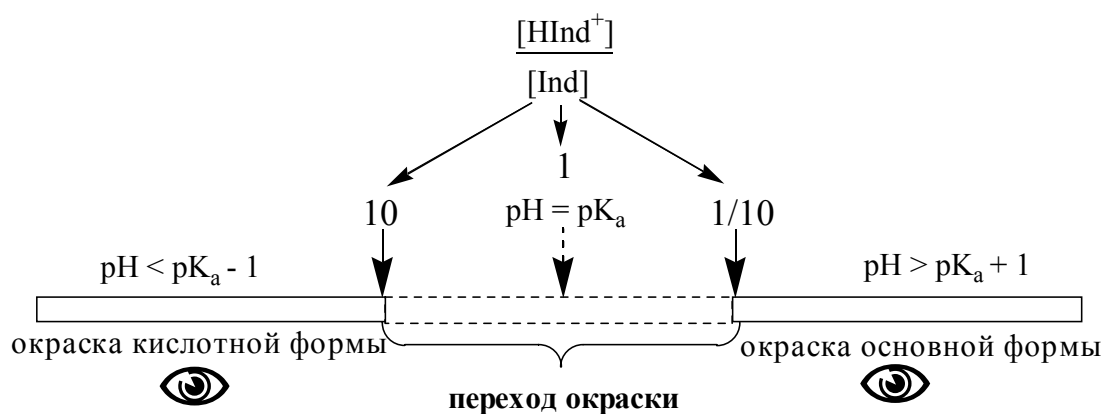
У протонированной формы степень делокализации электронной плотности выше и поэтому меньше разность энергий основного и возбуждённого состояния. Вследствие этого кислотная форма поглощает электромагнитное излучение видимого диапазона с большей длиной волны (меньшей энергией), чем основная.

Изменение окраски метилового оранжевого и любых других кислотно-основных индикаторов происходит в определённом интервале рН, называемом **интервалом перехода окраски индикатора**.



$$K_a = \frac{[\text{Ind}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}^+]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HInd}^+]}{[\text{Ind}]}$$

В среднем, человеческий глаз замечает изменение окраски, когда концентрация одной окрашенной формы становится в 10 раз больше, чем другой.



Границы интервала $\text{pK}_a \pm 1$ соблюдаются лишь в том случае, если интенсивность окраски обеих форм одинакова. В действительности это обычно не так. У метилового оранжевого $\text{pK}_a = 3,36$, а интервал

Раздел 2

перехода окраски - 3,1-4,6. Это объясняется тем, что протонированная форма имеет больший молярный коэффициент светопоглощения и для того, чтобы окраска раствора индикатора соответствовала окраске кислотной формы, достаточно, чтобы её концентрация не в 10, а всего лишь в ~ 2 раза превышала концентрацию основной формы.

Значение pH , при котором заканчивают титрование с данным индикатором, называется **показателем титрования** (для данного индикатора) - pT .

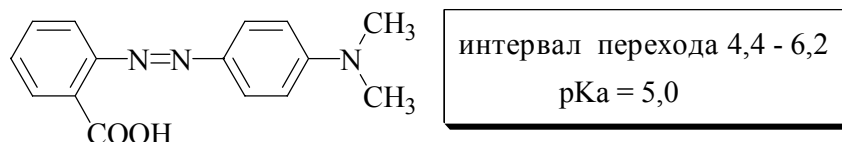
Величина показателя титрования находится примерно в середине интервала перехода окраски индикатора, например, у метилового оранжевого $pT \approx 4$.

Интервал перехода окраски индикаторов зависит от:

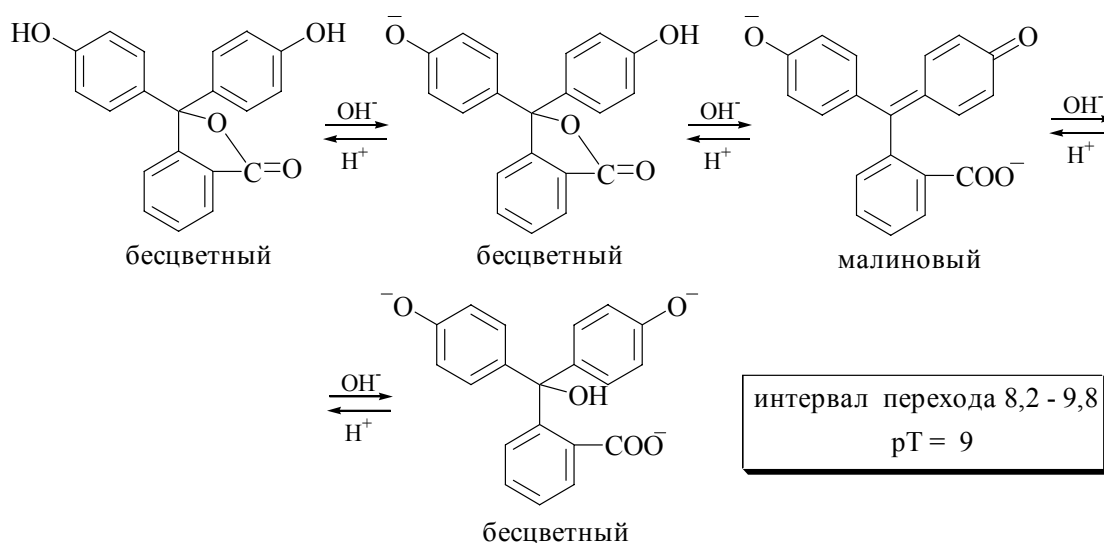
- температуры;
- ионной силы;
- присутствия в растворе посторонних веществ (например, этанола), влияющих на кислотно-основные свойства индикатора.

У метилового оранжевого и других двухцветных индикаторов интервал перехода не зависит от концентрации индикатора в растворе.

Метиловый красный



Фенолфталеин относится к одноцветным индикаторам.



Лактонная форма фенолфталеина не имеет окраски, дианион - окрашен в малиновый цвет, что связано со значительной степенью де-

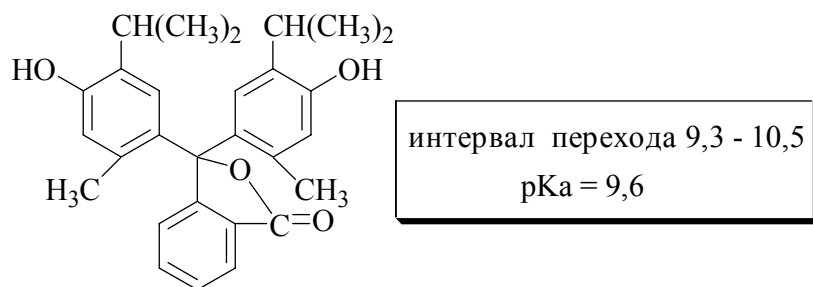
локализации электронов в последнем. В сильнощелочной среде образуется трианион фенолфталеина (карбинольная форма), и его раствор вновь становится бесцветным. При ионной силе 0,2: $pK_{a1} = 8,83$; $pK_{a2} = 9,32$; $pK_{a3} = 11,73$.

Интервал перехода окраски фенолфталеина и других одноцветных индикаторов зависит от их концентрации в растворе, что является недостатком таких индикаторов. Пусть общая концентрация фенолфталеина в растворе равна C . Человеческий глаз начинает замечать появление окраски индикатора при некоторой минимальной концентрации его окрашенной формы, которую мы обозначим как $[HInd^{2-}]_{мин}$. Значение pH , при котором станет заметным появление окраски, будет равно:

$$pH = pK_{a2} - \lg \frac{[H_2Ind^-]}{[HInd^{2-}]_{мин}} = pK_{a2} - \lg \frac{C - [HInd^{2-}]_{мин}}{[HInd^{2-}]_{мин}}$$

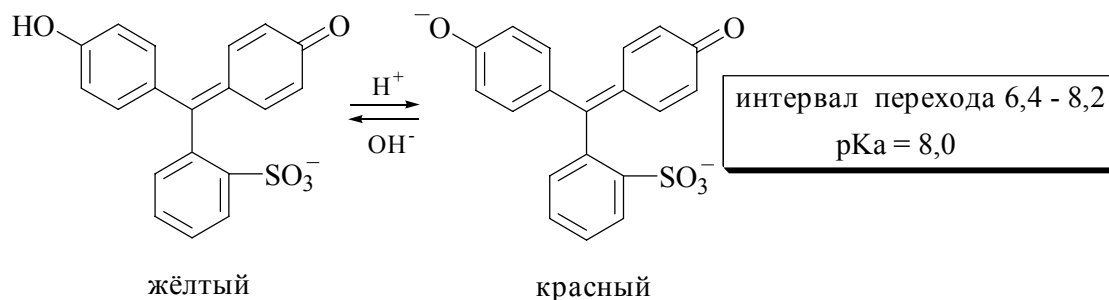
Так как $C \gg [HInd^{2-}]_{мин}$, то $pH = pK_{a2} + \lg[HInd^{2-}]_{мин} - \lg C$

Тимолфталеин (бесцветный \rightleftharpoons синий)



Большинство представителей сульфопфталеиновых индикаторов имеют 3 окрашенные формы: кислотную, моно- и дианион. Превращение моноаниона в дианион связано с ионизацией фенольного гидроксидила и сопровождается очень контрастным изменением окраски. Моноанионы сульфопфталеинов – жёлтые, а дианионы – красные, малиновые, синие т.д.

Феноловый красный



Требования, предъявляемые к кислотно-основным индикаторам

- Вещества, используемые в качестве индикаторов, должны обладать **интенсивной окраской** (иметь большой молярный коэффициент светопоглощения).
- Изменение окраски должно быть **контрастным** (большая разность между $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения кислотной и основной форм).
- Интервал перехода окраски должен быть **узким**, а процесс изменения окраски **обратимым**.

Для повышения контрастности изменения окраски используют смешанные и контрастные индикаторы.

Смешанный индикатор состоит из двух индикаторов, имеющих примерно одинаковый интервал перехода окраски, причём окраска одного из индикаторов является дополнительной для другого. Один индикатор поглощает электромагнитное излучение видимого диапазона с такими длинами волн, которые не поглощает другой индикатор. В результате смесь поглощает часть проходящего через неё светового излучения во всём видимом диапазоне и поэтому кажется серой.



Контрастный индикатор «работает» по такому же принципу, что и смешанный, однако, вместо второго индикатора используется вещество, окраска которого не зависит от pH.

Смеси из трёх и более индикаторов называются **универсальными индикаторами**. Универсальные индикаторы обычно используют для количественного определения pH.

13.3. Кривые титрования

Для того чтобы наглядно представить себе, что происходит при титровании, можно воспользоваться кривой титрования. С помощью кривых титрования можно, например, объяснить, почему для титрования данного вещества подходит один, но не подходит другой индикатор, оценить индикаторную погрешность титрования.

Кривая титрования - график зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта реакции, от степени протекания процесса титрования (например, от количества добавленного титранта).

По оси абсцисс при построении кривых титрования обычно откладывают объём добавленного стандартного раствора титранта или **степень оттитрованности** (f).

$$f = \frac{V_{T_{\text{доб}}}}{V_{T_{\text{экв}}}} \quad f = \frac{V_{T_{\text{доб}}}}{V_0} \quad (\text{если } C_{0,T} = C_0)$$

На оси ординат, в случае кривых титрования для кислотно-основного титрования, откладывают значение рН раствора.

В зависимости от определяемого вещества и титранта различают 4 основных случая кислотно-основного титрования и, соответственно, 4 типа кривых титрования:

- **титрование сильной кислоты сильным основанием,**
- **титрование сильного основания сильной кислотой,**
- **титрование слабой кислоты сильным основанием,**
- **титрование слабого основания сильной кислотой.**

Теоретически можно представить себе и титрование слабой кислоты слабым основанием или титрование слабого основания слабой кислотой. Однако, на практике (во всяком случае, в химических методах анализа) такое титрование не используется.

Титрование сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой

Рассмотрим кривую титрования 0,10 М НСl при использовании в качестве титранта 0,10 М NaOH.

В любой кривой титрования можно условно выделить 4 участка:

- **исходная точка;**
- **участок до скачка титрования;**
- **скачок титрования, включая точку эквивалентности;**
- **участок после скачка титрования.**

Скачком титрования называется участок кривой титрования, соответствующий резкому изменению свойств системы (в случае кислотно-основного титрования - резкому изменению рН) *вблизи точки эквивалентности* (обычно в интервале значений степени оттитрованности 0,999 - 1,001).

Расчёты, необходимые для построения кривой титрования, удобно представить в виде таблицы (табл. 13.1). Исходный объём рас-

Раздел 2

твора титруемого вещества составляет 100,0 мл. Полученная кривая титрования представлена на рис. 13.1. На этом же рисунке представлена кривая титрования 0,10 М NaOH 0,10 М раствором HCl. Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой симметричны друг другу. **Точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности.**

Табл. 13.1

Расчёты для построения кривой титрования 0,10 М HCl
0,10 М раствором NaOH

V_T , мл	f	Формула для расчёта pH	pH
0	0	$pH = -\lg C_0$	1,00
50,0	0,500	$pH = -\lg(C_0 \cdot \frac{V_0 - V_T}{V_0 + V_T}) = -\lg(C_0 \cdot \frac{1-f}{1+f})$	1,48
90,0	0,900	аналогично	2,28
99,0	0,990	аналогично	3,30
99,9	0,999	аналогично	4,30
100,0	1,000	$pH = \frac{1}{2} pK_W$	7,00
100,1	1,001	$pH = pK_W + \lg(C_{0,T} \cdot \frac{V_T - V_0}{V_0 + V_T}) = pK_W + \lg(C_{0,T} \cdot \frac{f-1}{f+1})$	9,70
101,0	1,010	аналогично	10,7
110,0	1,100	аналогично	11,7
150,0	1,500	аналогично	12,3

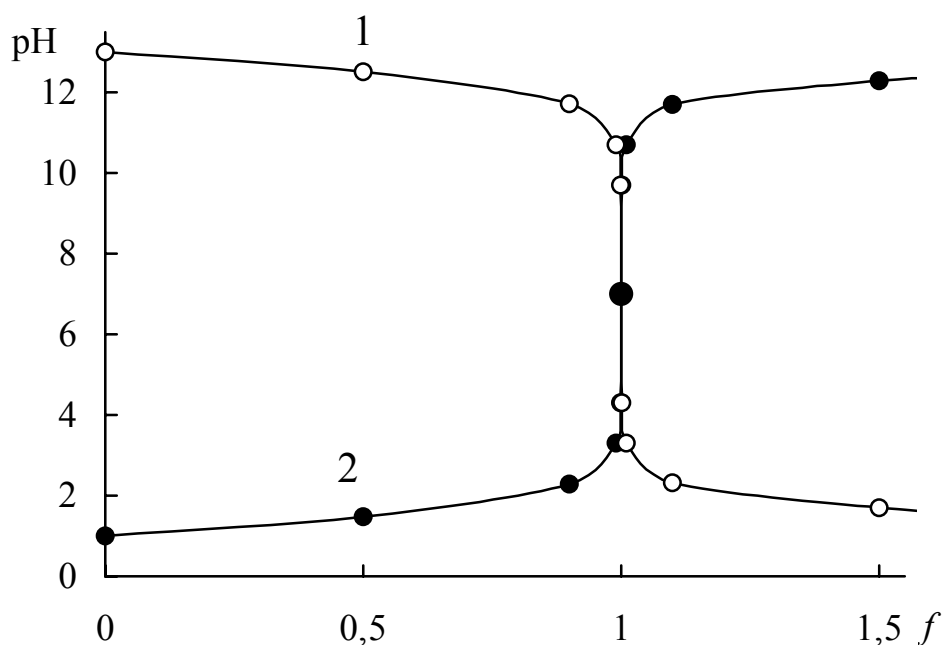


Рис. 13.1. Кривые титрования 0,10 М NaOH 0,10 М раствором HCl (1) и 0,10 М HCl 0,10 М раствором NaOH (2)

Титрование слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой

Рассмотрим кривую титрования 0,10 М НСООН при использовании в качестве титранта 0,10 М NaOH. Расчёты, необходимые для построения кривой титрования, представлены в табл. 13.2, а сама кривая - на рис. 13.2. На этом же рисунке приведена кривая титрования слабого основания (NH_3 $pK_{\text{BH}^+} = 9,24$) сильной кислотой. Кривые титрования слабой кислоты сильным основанием и слабого основания сильной кислотой несимметричны относительно точки эквивалентности, которая **не совпадает с точкой нейтральности**. Величина скачка титрования меньше, чем для, соответственно, кривой титрования сильной кислоты и сильного основания.

На рис. 13.2. показаны также области перехода окраски метилового оранжевого и фенолфталеина. Метилоранжевый не подходит для обнаружения конечной точки титрования НСООН, но подходит для NH_3 , в то время как фенолфталеин можно использовать в качестве индикатора при титровании НСООН, но нельзя при титровании NH_3 . Таким образом, **индикаторы, переход окраски у которых происходит в слабокислой среде, нельзя использовать для обнаружения конечной точки при титровании слабых кислот, а индикаторы, у которых интервал перехода окраски находится в слабощелочной среде - при титровании слабых оснований.**

Табл. 13.2

*Расчёты для построения кривой титрования
0,10 М НСООН ($pK_a = 3,75$) 0,10 М раствором NaOH*

f	Компонент, определяющий pH	Формула для расчёта pH	pH
0	слабая кислота НСООН	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \lg C_0)$	2,38
0,100	буферная смесь НСООН/НСОО ⁻	$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{1-f}{f}$	2,80
0,500	то же	аналогично	3,75
0,900	то же	аналогично	4,74
0,990	то же	аналогично	5,75
1,00	слабое основание НСОО ⁻	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_w + \text{pK}_a + \lg \frac{C_0}{1+f})$	8,22
1,01	сильное основание ОН ⁻	$\text{pH} = \text{pK}_w + \lg(C_{0,T} \cdot \frac{f-1}{1+f})$ см. табл. 13.1	10,7
1,10	то же	аналогично	11,7
1,50	то же	аналогично	12,3

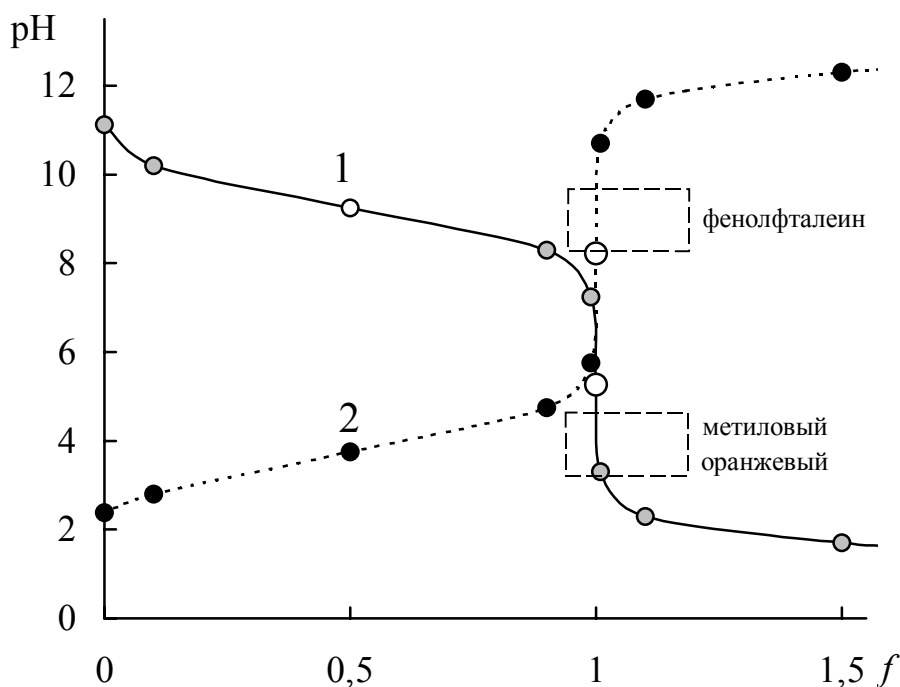


Рис. 13.2. Кривые титрования слабого основания ($0,10\text{ M NH}_3$ $pK_{BH^+}=9,24$) сильной кислотой (1) и слабой кислоты ($0,10\text{ M HCOOH}$ $pK_a=3,75$) сильным основанием (2)

Титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований, а также смесей кислот или смесей оснований

Представим себе, что мы титруем двухосновную кислоту H_2A , превращение которой в HA^- характеризуется константой K_{a1} , а превращение HA^- в A^{2-} - константой K_{a2}

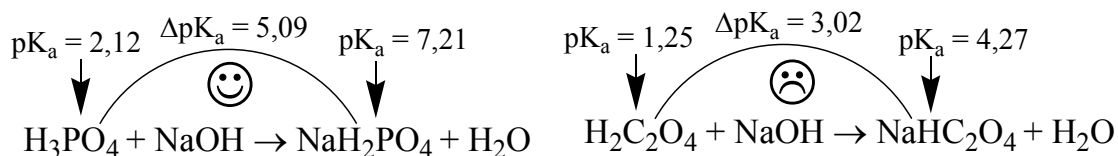
$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H_3O^+]}{[H_2A]} \quad K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H_3O^+]}{[HA^-]}$$

Определим, при каком соотношении данных констант, H_2A можно оттитровать вначале до HA^- , а затем до A^{2-} , т.е. можно получить кривую титрования с двумя отчётливыми скачками титрования. Допустим, что нас удовлетворяет погрешность титрования H_2A по первой ступени менее 1%, иначе говоря, к концу титрования степень превращения H_2A в HA^- составит более 99%, а HA^- в A^{2-} менее 1%

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} \geq 99 \quad \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]} = \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} \geq 99$$

$$\frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} \geq 99 \cdot 99 \quad \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \geq 10^4$$

Таким образом, чтобы оттитровать двухосновную кислоту по первой ступени с погрешностью менее 1%, необходимо, чтобы константы кислотности по первой и второй ступени отличались на 4 порядка и более. При допустимой погрешности 0,1% константы должны отличаться на 6 порядков и т.д.



Закономерности, характерные для многоосновных кислот, остаются справедливыми для многокислотных оснований, а также для смесей кислот или смесей оснований. В качестве примера рассмотрим титрование раствора, содержащего карбонат-ион (например, 0,10 М Na₂CO₃). Расчёт pH для основных точек кривой титрования приведен в табл. 13.3. Кривая титрования показана на рис. 13.3. На кривой имеются 2 скачка титрования; первый скачок можно обнаружить при использовании фенолфталеина, а второй - метилового оранжевого.

Табл. 13.3

Расчёты для построения кривой титрования
0,10 М Na₂CO₃ 0,10 М раствором HCl

<i>f</i>	Компонент, определяющий pH	Формула для расчёта pH (pK _{a1} = 6,35; pK _{a2} = 10,32)	pH
0	слабое основание CO ₃ ²⁻	$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_{a2} + \lg C_0)$	11,7
0,50	буферная смесь HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	$pH = pK_{a2} - \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = pK_{a2} - \lg \frac{f}{1-f}$	10,4
0,90	то же	аналогично	9,37
0,95	то же	аналогично	9,04
1,00	амфолит HCO₃⁻	$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$	8,34
1,05	буферная смесь H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻	$pH = pK_{a1} - \lg \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = pK_{a1} - \lg \frac{f-1}{2-f}$	7,63
1,50	то же	аналогично	6,35
1,90	то же	аналогично	5,40
1,99	то же	аналогично	4,45
2,00	слабая кислота H₂CO₃	$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} - \lg \frac{C_0}{1+f})$	3,91
2,01	сильная кислота	$pH = -\lg(C_{0,T} \cdot \frac{f-2}{1+f})$	3,48
2,10	то же	аналогично	2,48

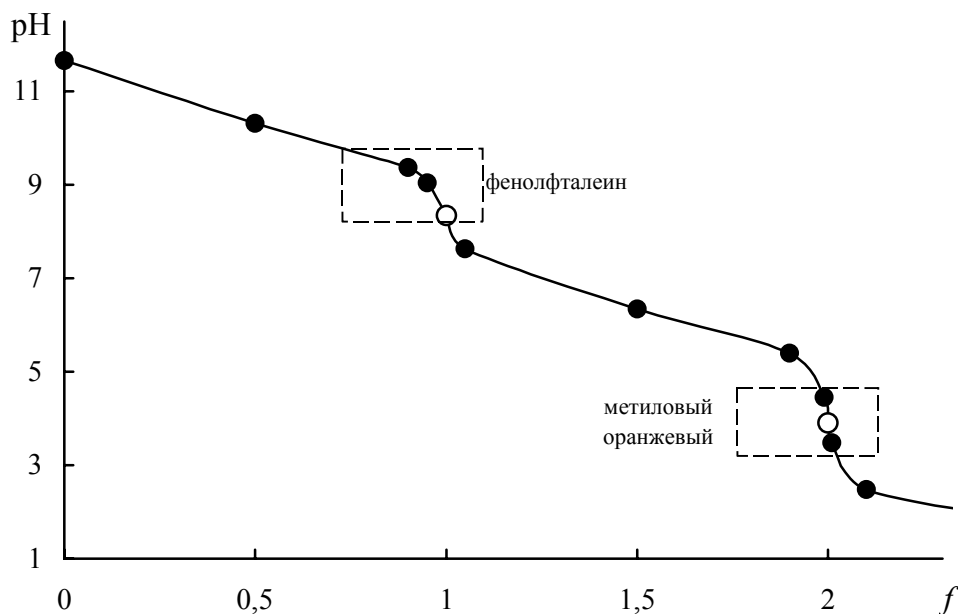


Рис. 13.3 Кривая титрования 0,10 М Na_2CO_3 0,10 М раствором HCl

13.4. Факторы, влияющие на величину скачка титрования

На величину скачка титрования в кислотно-основном титровании влияют:

- концентрация титруемого вещества и титранта,
- сила титруемой кислоты или основания,
- температура,
- ионная сила раствора.

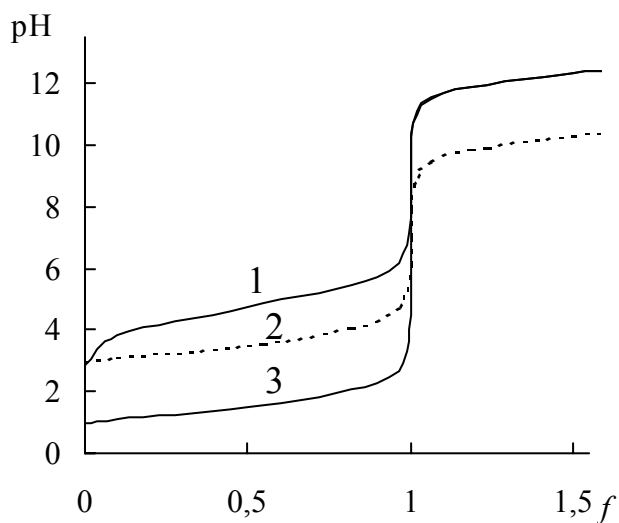


Рис. 13.4. Кривые титрования 0,1М CH_3COOH 0,1М NaOH (1), 0,001М HCl 0,001М NaOH (2) и 0,1М HCl 0,1М NaOH (3)

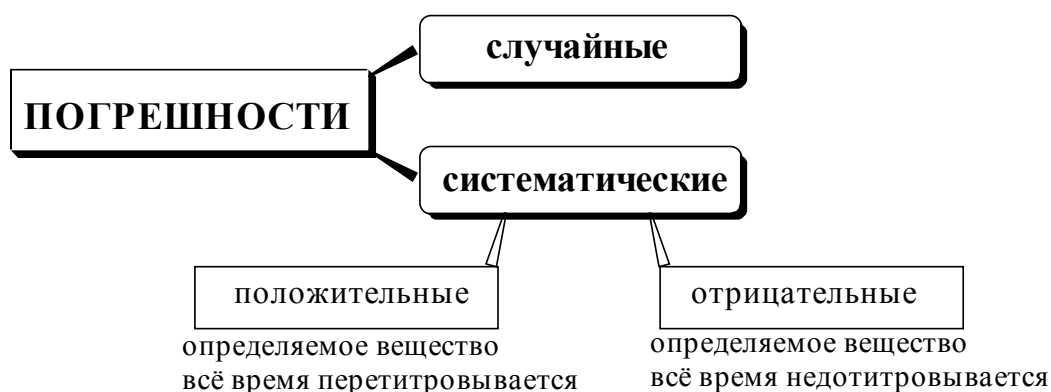
При уменьшении концентрации титруемого вещества и титранта величина скачка титрования уменьшается (рис. 13.4), поэтому кислотно-основное титрование нельзя использовать для определения веществ в сильно разбавленных растворах. Величина скачка титрования также становится меньше при уменьшении силы титруемой кислоты или основания (рис. 13.4). Прямое титрование таких

кислот как H_3BO_3 ($\text{pK}_a = 9,2$) или NH_4^+ ($\text{pK}_a = 9,24$) в водных растворах с удовлетворительной погрешностью невозможно и поэтому для их определения используют специальные приёмы.

Температура и ионная сила влияют на величину скачка титрования менее заметно, чем концентрация или сила титруемой кислоты или основания. При повышении температуры константа автопротолиза воды увеличивается, поэтому величина скачка кислотно-основного титрования в водном растворе уменьшается. Аналогичным образом влияет на величину скачка титрования ионная сила раствора.

13.5. Погрешности титрования

Методика титриметрического анализа многостадийна, погрешности могут возникать на любой стадии её проведения: при измерении массы навески, объёма приготовленного раствора или аликвоты, при проведении титрования, обнаружении конечной точки титрования. В зависимости от причины возникновения погрешности в титриметрических методах анализа, как и погрешности вообще, могут быть:



К появлению систематических погрешностей в титриметрических методах анализа может приводить:

- **использование неверно градуированной посуды;**
- **неправильная техника титрования** (слишком быстрое добавление титранта);
- **неточное считывание объёма титранта**, израсходованного для титрования;
- **несовпадение точки эквивалентности и pT индикатора.**

Погрешности, обусловленные несовпадением точки эквивалентности и pT индикатора, называются индикаторными.

Индикаторные погрешности в кислотно-основном титровании удобно разделить на 4 вида:

Раздел 2



Водородная индикаторная погрешность может возникнуть при недотитровании сильной кислоты (в таком случае погрешность отрицательная) либо когда сильная кислота используется в качестве титранта и добавлена в избытке (положительная погрешность).

$$\Delta_{\text{H}^+} = \pm \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{конечн}}}{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{исх}}} = \pm \frac{C_2 V_{\text{конечн}}}{C_0 V_0} = \pm \frac{10^{-pT} V_{\text{конечн}}}{C_0 V_0}$$

Если концентрации титруемого вещества и титранта одинаковы, то $V_{\text{конечн}} = 2V_0$, тогда

$$\Delta_{\text{H}^+} = \pm \frac{2 \cdot 10^{-pT}}{C_0} [\cdot 100\%]$$

Гидроксидная погрешность может возникнуть при недотитровании сильного основания (отрицательная погрешность) либо в том случае, когда сильное основание используется в качестве титранта и добавлено в избытке (положительная погрешность).

$$\Delta_{\text{OH}^-} = \pm \frac{10^{pT-pK_w} V_{\text{конечн}}}{C_0 V_0} \approx \pm 2 \cdot \frac{10^{pT-pK_w}}{C_0} [\cdot 100\%]$$

Кислотная и основная индикаторные погрешности могут быть только отрицательными (если, конечно, исключить гипотетический случай использования слабой кислоты или основания в качестве титранта).

Величина кислотной погрешности представляет собой молярную долю неоттитрованной кислоты.

$$\Delta_{\text{HA}} = -\frac{[\text{HA}]}{C(\text{HA})} = -\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} = -\frac{1}{1 + 10^{pT-pK_a}} [\cdot 100\%]$$

Если $10^{pT-pK_a} \gg 1$, то $\Delta_{HA} = -10^{pK_a-pH} [100\%]$

Формула для расчёта основной погрешности выводится аналогичным образом и выглядит следующим образом

$$\Delta_B = -\frac{1}{1 + 10^{pK_{BH^+}-pT}} [100\%]$$

или в упрощённом виде

$$\Delta_B = -10^{pT-pK_{BH^+}} [100\%]$$

Пример 13.1. Рассчитать систематическую индикаторную погрешность титрования 0,1 М HCl и 0,1 М HCOOH при использовании в качестве титранта 0,1 М NaOH и индикатора метилового оранжевого ($pT = 4$).

В случае HCl титрование заканчивается при pH меньшем (4), чем pH в точке эквивалентности (7), поэтому имеет место водородная индикаторная погрешность. Поскольку в конечной точке титрования определяемое вещество будет недотитровано, величина систематической индикаторной погрешности будет отрицательной

$$\Delta_{H^+} = -2 \cdot \frac{1 \cdot 10^{-4}}{0,1} \cdot 100\% = -0,2\%$$

При титровании HCOOH в конечной точке титрования будет оставаться неоттитрованная слабая кислота, поэтому в данном случае будет кислотная индикаторная погрешность.

$$\Delta_{HA} = -\frac{1}{1 + 10^{0,25}} \cdot 100\% = -36\%$$

Совершенно очевидно, что метиловый оранжевый не может быть использован для обнаружения конечной точки титрования раствора HCOOH раствором NaOH.

Даже в том случае, если систематическая индикаторная погрешность равна 0 ($pH_{эkv} = pT$), всё равно будет иметься случайная погрешность визуального обнаружения конечной точки титрования с помощью индикатора. Вследствие физиологических особенностей нашего зрения pT индикатора можно определить лишь с неопределённостью примерно $\pm 0,4$ ед. pH. Величина случайной индикаторной погрешности зависит от **крутизны скачка титрования** - чем она больше, тем случайная погрешность меньше. Индекс крутизны скачка титрования рассчитывается следующим образом:

$$\eta = \left| \frac{dpH}{df} \right| \approx \left| \frac{\Delta pH}{\Delta f} \right|$$

При титровании слабых кислот (оснований) крутизна скачка титрования меньше, следовательно, случайная индикаторная погрешность больше, чем при титровании сильных кислот (оснований) (рис 13.5). Для 0,1 М сильных кислот и оснований величина случайной индикаторной погрешности составляет $\pm 2 \cdot 10^{-7}$. По мере уменьшения силы кислоты (основания) и концентрации случайная погрешность увеличивается.

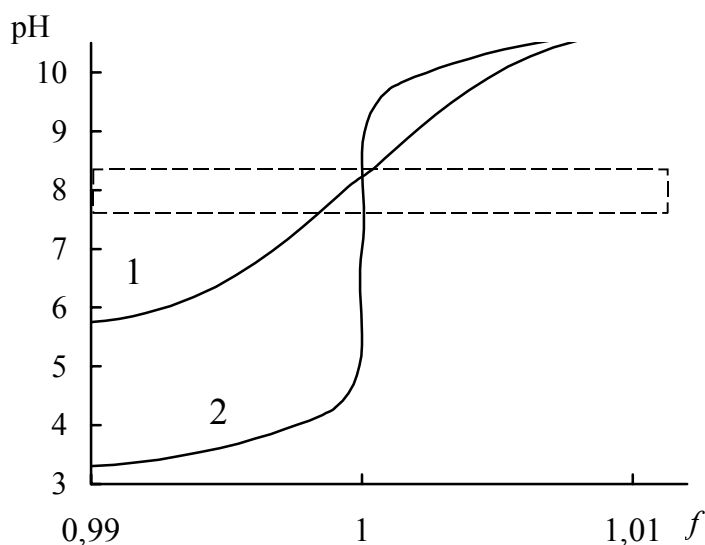


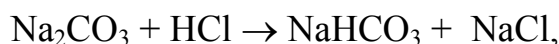
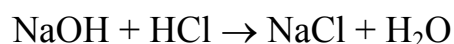
Рис. 13.5. Влияние крутизны скачка титрования на случайную индикаторную погрешность: 1 – 0,1 М НСООН; 2 – 0,1 М НСІ

В виде полосы показана область неопределённости обнаружения конечной точки титрования для индикатора, имеющего рТ 8

13.6. Некоторые случаи практического применения кислотно-основного титрования в водных растворах

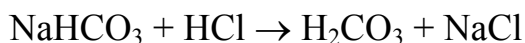
Анализ смеси карбоната и гидроксида, карбоната и гидрокарбоната щелочного металла с применением двух индикаторов

При титровании смеси гидроксида и карбоната щелочного металла, например, NaOH и Na₂CO₃ и обнаружении конечной точки титрования с помощью фенолфталеина протекают реакции:



При обнаружении конечной точки титрования с помощью метилового оранжевого реакция взаимодействия гидроксида натрия с кислотой протекает точно также, а карбонат натрия титруется до уголь-

ной кислоты. Разность между объёмами раствора титранта, израсходованного для титрования смеси в присутствии метилового оранжевого и фенолфталеина, будет соответствовать протеканию реакции:



Фактор эквивалентности NaHCO_3 в данной реакции равен 1. Если принять, что NaHCO_3 в исходной смеси не было, то $n(\text{NaHCO}_3) = n_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ и массу карбоната натрия можно рассчитать следующим образом

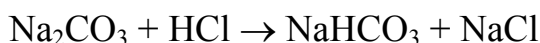
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{МО}} - V_{\text{Ф}}) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Для взаимодействия с NaOH , находящимся в анализируемой пробе, будет расходоваться объём стандартного раствора титранта равный $V_{\text{Ф}} - (V_{\text{МО}} - V_{\text{Ф}}) = 2V_{\text{Ф}} - V_{\text{МО}}$, поэтому массу NaOH рассчитывают по следующей формуле

$$m(\text{NaOH}) = C(\text{HCl}) \cdot (2V_{\text{Ф}} - V_{\text{МО}}) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{NaOH})$$

Если на титрование смеси щелочи и карбоната с фенолфталеином и метиловым оранжевым затрачивается практически одинаковый объём стандартного раствора титранта, то содержание карбоната в смеси очень мало. Напротив, если объёмы раствора титранта, затраченные для титрования, значительно отличаются, то в анализируемой смеси содержится много карбоната

Анализ смеси гидрокарбоната и карбоната щелочного металла титрованием её раствором сильной кислоты в присутствии двух индикаторов основан на том же принципе, что и анализ смеси гидроксида и карбоната. При титровании смеси с фенолфталеином с титрантом взаимодействует лишь карбонат



С метиловым оранжевым титруются и карбонат и гидрокарбонат. По объёму раствора HCl , затраченному для титрования с фенолфталеином, можно рассчитать содержание Na_2CO_3 ($f_{\text{экв}} = 1$), а по разности между объёмом раствора HCl , затраченным для титрования с метиловым оранжевым и удвоенным объёмом, затраченным для титрования с фенолфталеином - содержание NaHCO_3 :

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{Ф}} \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{МО}} - 2V_{\text{Ф}}) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{NaHCO}_3)$$

Чем больше титранта требуется для титрования с фенолфталеином, тем больше карбоната содержится в анализируемой пробе. Если при добавлении к титруемому раствору фенолфталеина последний окрашивается в слабо розовый цвет и для его обесцвечивания требуется лишь несколько капель раствора титранта, то содержание карбоната в пробе очень мало.

Определение азота в органических соединениях по Кьельда-лю и ионов аммония

Определение азота в органических соединениях методом Кьельдаля проводят следующим образом (устройство прибора показано на рис. 13.6). Точную навеску анализируемого образца помещают в колбу Кьельдаля и подвергают минерализации с помощью концентрированной серной кислоты, к которой добавлены K_2SO_4 и $CuSO_4$, а в некоторых случаях ещё и селен или HgO . В процессе окисления органической части молекулы азот восстанавливается до иона аммония. После окончания минерализации к раствору добавляют $NaOH$. При этом образуется NH_3 , который отгоняют и поглощают раствором H_3BO_3 или стандартным раствором сильной кислоты (H_2SO_4 или HCl). В первом случае при взаимодействии борной кислоты с аммиаком образуется эквивалентное NH_3 количество иона BO_2^- , который затем титруют стандартным раствором HCl (титрование заместителя). Во втором случае определяют избыток сильной кислоты, не вступивший в реакцию с NH_3 , титруя раствор стандартным раствором $NaOH$ (обратное титрование).

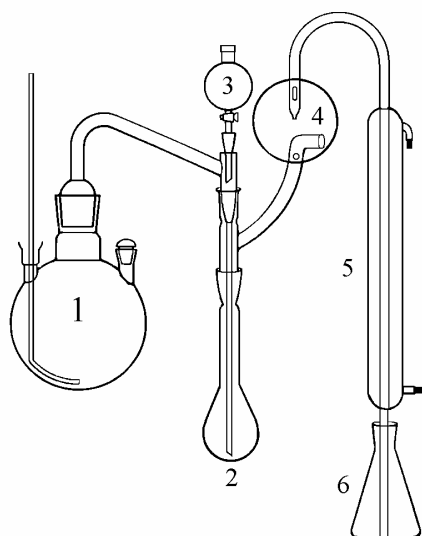
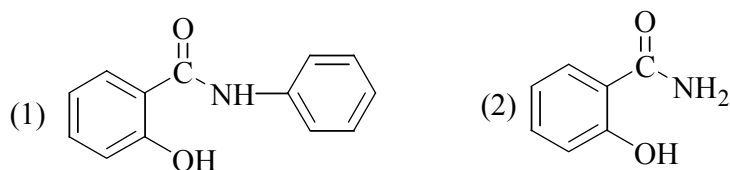


Рис. 13.6. Прибор для определения азота в органических соединениях (по ГФ XI)

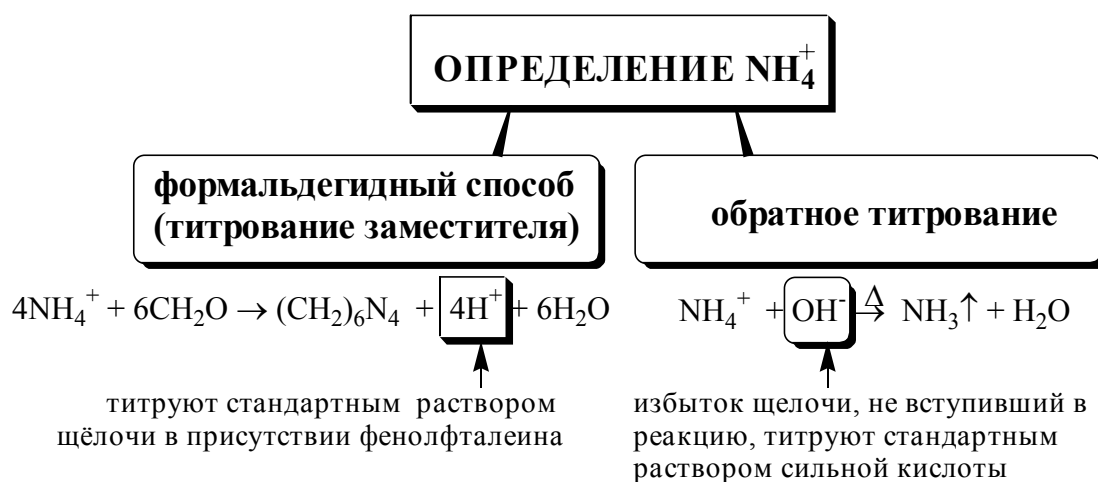
1 – парообразователь; 2 – колба Кьельдаля; 3 – воронка для ввода щелочи; 4 – брызгоуловитель; 5 – холодильник; 6 – приёмник

в нитратах, нитритах, нитросоединениях и т.п. необходимо ещё предварительное восстановление данных азотсодержащих групп до иона аммония или аминогруппы.

Методику, похожую на описанную выше, можно использовать также и для веществ, которые легко гидролизуются с образованием аммиака или аминов. Такие вещества не подвергают минерализации, а сразу проводят их щелочной гидролиз. Например, определение азота в соединении (1) требует обязательной минерализации, а для соединения (2) достаточно щелочного гидролиза.

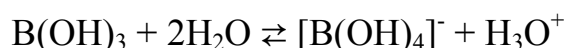


Ион аммония является достаточно слабой кислотой ($pK_a = 9,24$), поэтому его прямое титриметрическое определение при концентрации в водном растворе, например, 0,1 моль/л, невозможно.

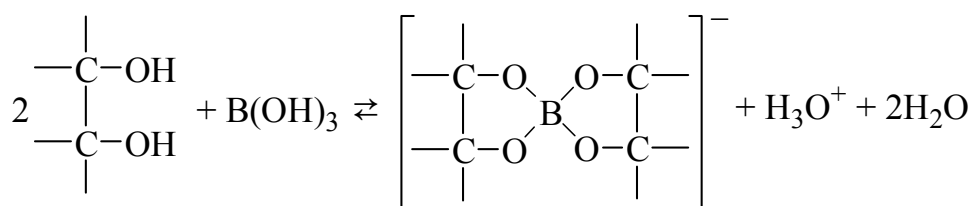


Определение борной кислоты

Борная кислота является слабой одноосновной кислотой ($pK_a \approx 9,3$). Её кислотные свойства обусловлены реакцией:



Борная кислота является слишком слабой для того, чтобы её можно было с удовлетворительной погрешностью оттитровать щелочью в водном растворе. Однако, она может взаимодействовать с органическими веществами, в состав которых входит α -диольная группа (глицерин, глюкоза, фруктоза, маннит, сорбит и др.), с образованием более сильных комплексных кислот (например, у маннитборной кислоты $pK_a = 5,3$). Последние могут быть оттитрованы раствором щёлочи в присутствии фенолфталеина.



Наиболее часто используемым на практике комплексообразователем при определении борной кислоты является глицерин, хотя по сравнению, например, с маннитом или моносахаридами данное вещество является менее активным комплексообразующим реагентом. Кроме того, глицерин очень вязкий и работать с ним неудобно. Глицерин, используемый в лаборатории, может содержать примеси кислот. Перед применением его необходимо нейтрализовать раствором щёлочи до появления слабо-розового окрашивания фенолфталеина.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

14.1. Ограничения возможностей кислотно-основного титрования в водных растворах

Несмотря на то, что вода является одним из лучших растворителей для проведения титриметрических определений, кислотно-основное титрование в водной среде имеет ряд ограничений.

- **Сила титруемой кислоты или основания.** Например, в случае анализа 0,1 М растворов с допустимой погрешностью не более 0,2% можно определять кислоты с $pK_a < 8$ и основания с $pK_{BH^+} > 6$.
- **Нельзя определять вещества нерастворимые в воде.**
- **Невозможно провести, например, отдельное определение находящихся в смеси сильных кислот (вследствие нивелирующего действия воды) либо слабых кислот или оснований, имеющих близкие значения pK_a .**

В том случае, когда по перечисленным выше причинам вода не может быть использована как растворитель для проведения титриметрического определения, в качестве среды для его проведения можно применить другие растворители.

Титрование, при котором средой служит неводный растворитель с небольшим содержанием растворённой воды (менее 0,5%), называется титрованием в неводных средах (неводным титрованием, неводной титриметрией).

Неводное титрование достаточно широко применяется в фармацевтическом анализе, поскольку многие лекарственные вещества являются слабыми основаниями или кислотами и не могут быть определены титриметрическим методом в водной среде.

14.2. Критерии выбора растворителя для кислотно-основного титрования

При выборе растворителя для проведения кислотно-основного титрования принимают во внимание следующие критерии.

- **Растворитель, используемый для определения веществ основного характера, должен обладать кислотными свойствами, а для определения веществ кислотного характера – основными.**

- Желательно, чтобы константа автопротолиза растворителя была невелика.
- Диэлектрическая проницаемость растворителя, по возможности, должна быть большой.
- Растворитель должен растворять определяемое вещество, по крайней мере, в такой степени, чтобы можно было получить 0,01 М раствор.
- Растворитель не должен вступать в побочные химические реакции с определяемым веществом.
- При титровании в данном растворителе должно быть возможно обнаружение конечной точки титрования.
- Растворитель должен быть не слишком токсичным, легко подвергаться очистке и др.

В качестве количественного критерия при выборе растворителя для кислотно-основного титрования можно использовать константу, называемую константой титрования (K_T). Данная константа зависит от K_{SH} растворителя и K_a или K_b определяемого вещества.

В случае титрования кислот

$$K_T = \frac{[HA][S^-]}{[A^-]} = \frac{K_{SH}}{K_a}$$

$$pK_T = pK_{SH} - pK_a$$

При титровании оснований

$$K_T = \frac{K_{SH}}{K_b} = K_{BH^+}$$

$$pK_T = pK_{SH} - pK_b = pK_{BH^+}$$

Чем меньше величина K_T (больше pK_T), тем более полно идёт реакция титрования, так как образуется более слабое сопряжённое основание в случае титрования кислот или более слабая сопряжённая кислота в случае оснований.

Пусть необходимо выбрать растворитель для титриметрического определения слабого основания, например, анилина. Для титрования необходимо взять кислотный растворитель. В муравьиной кислоте анилин будет проявлять более сильные основные свойства, чем в уксусной (pK_b равны 0,6 и 5,8 соответственно). Однако, для $НСООН$ $pK_T = 6,1 - 0,6 = 5,5$, а для $СН_3СООН$ $pK_T = 14,4 - 5,8 = 8,6$. Поэтому согласно величине pK_T в качестве растворителя лучше использовать уксусную кислоту.

14.3. Применение в фармацевтическом анализе

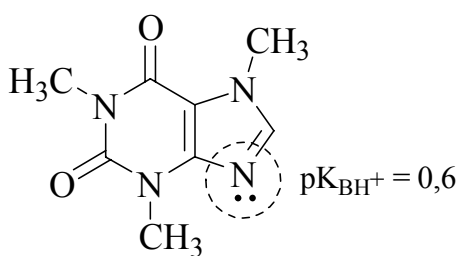
Титрование в кислотных растворителях

В качестве кислотных растворителей используют уксусную кислоту, уксусный ангидрид, а также их смеси с инертными растворителями - дихлорэтаном, бензолом и др. Данные растворители используют при определении слабых оснований, которые могут быть незаряженными (например, кофеин, амидопирин) или заряженными (анионы). Титрантом обычно является HClO_4 (раствор в ледяной уксусной кислоте). Хлорная кислота, в отличие от HCl или H_2SO_4 , остаётся достаточно сильной кислотой и в среде CH_3COOH .

Стандартный раствор (0,1 моль/л) HClO_4 в ледяной уксусной кислоте готовят по следующей методике. Определённый объём 57% или 72%-ного водного раствора HClO_4 растворяют в ледяной уксусной кислоте. Затем к полученному раствору для удаления лишней воды прибавляют уксусный ангидрид. После охлаждения раствор доводят ледяной уксусной кислотой до объёма 1 л. Приготовленный раствор должен содержать не менее 0,01% и не более 0,2% воды.

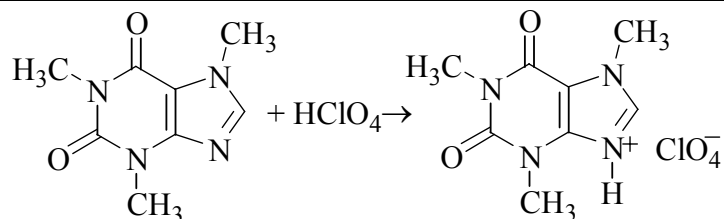
Уксусная кислота называется ледяной не потому, что она «очень холодная» (как неверно предполагают некоторые студенты), а потому что замерзает при температуре 16 °С, образуя кристаллы похожие на лёд. Уксусная кислота, содержащая 2-3% воды, замерзает при температуре ниже 13 °С.

Стандартизацию раствора титранта проводят по гидрофталату калия. Обнаружение конечной точки титрования осуществляют потенциометрически либо с помощью трифенилметановых индикаторов: кристаллического фиолетового или метилового фиолетового.

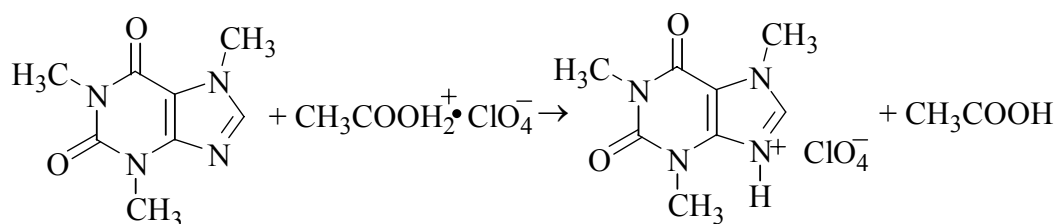


Одним из лекарственных веществ, которые определяют методом неводного титрования, является кофеин. В водном растворе кофеин проявляет очень слабые основные свойства, поэтому кислотно-основное титрование в водной среде для его определения использовать

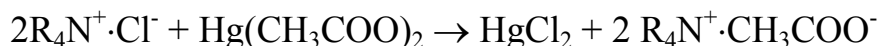
невозможно. В среде уксусного ангидрида основные свойства кофеина значительно повышаются ($\text{pK}_{\text{BH}^+} = 6,30$) и его титриметрическое определение становится возможным. Точную навеску высушенного до постоянной массы образца кофеина растворяют в смеси уксусного ангидрида и бензола и титруют стандартным раствором HClO_4 (0,1 моль/л) в ледяной уксусной кислоте. Конечную точку титрования обнаруживают с помощью кристаллического фиолетового.



С учётом того, что HClO_4 в уксусной кислоте находится, главным образом, в виде ионных пар $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ (уксусная кислота – неполярный растворитель), уравнение реакции взаимодействия кофеина с титрантом можно представить и так

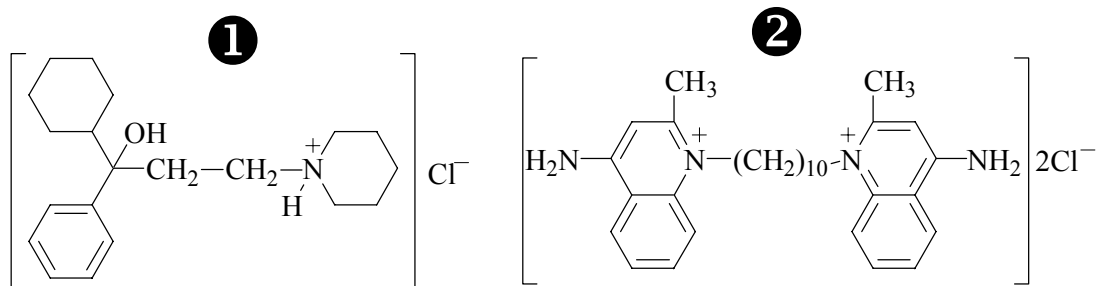


Многие из лекарственных веществ представляют собой соли, образованные органическим катионом и неорганическим анионом (галогенидом, сульфатом, нитратом и т.д.). Анион, с точки зрения теории Бренстеда, является основанием и может быть определён ацидиметрически. В водных растворах перечисленные анионы обладают очень слабыми основными свойствами и не могут быть оттитрованы. В уксусной кислоте их основные свойства усиливаются. Сульфаты, нитраты, гидротартраты и некоторые другие анионы можно определять прямым титрованием раствором HClO_4 . Галогениды определяют способом титрования заместителя. При помощи обменной реакции с ацетатом ртути (II), соединением, практически не диссоциирующим в уксусной кислоте, получают эквивалентное галогениду количество ацетата. Галогениды при этом связываются в комплексный галогенид ртути. Затем выделившиеся ацетат-ионы (а это то же самое, что и OH^- в водном растворе) титруют раствором HClO_4 . Например, реакции, лежащие в основе титриметрического определения хлорида четвертичного аммониевого иона, выглядят следующим образом:



Фактор эквивалентности определяемого вещества зависит от того, сколько галогенид-ионов входит в его состав. Характер органического катиона в данном случае не имеет значения. Например, для вещества (1) фактор эквивалентности равен 1, а для вещества 2 – 1/2.

Лекарственное вещество (1) называется циклодолом, а вещество (2) – декламином.

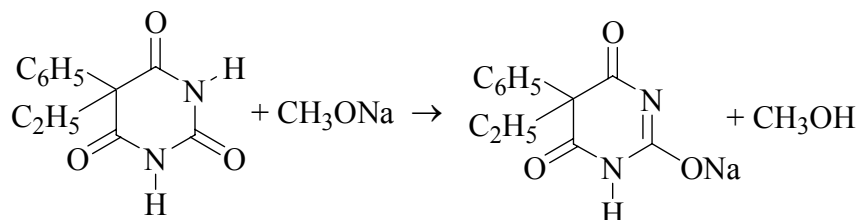


Раствор хлорной кислоты можно использовать для определения слабых оснований (в т.ч. и анионов) не только в кислотных, но и в амфотерных и инертных растворителях (метаноле, ацетоне и др.). Для стандартизации титранта в этом случае используют гидрофталат калия, салицилат натрия, дифенилгуанидин. В качестве индикаторов применяют тропеолин 00, метиловый оранжевый и другие вещества.

Титрование в основных растворителях

Из группы основных растворителей в фармацевтическом анализе используют, главным образом, диметилформамид. Это вещество не имеет неприятного запаха, относительно малотоксично, мало гигроскопично, устойчиво к действию CO_2 . Диметилформамид применяют в качестве растворителя при определении различных лекарственных веществ кислотного характера (барбитураты, сульфаниламиды и др.). В качестве титрантов используют 0,1 М CH_3ONa в бензоле, а также 0,1 М NaOH в смеси метанола и бензола и 0,1 М $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$ в бензоле. Стандартизацию растворов титрантов проводят по бензойной кислоте. Конечную точку титрования обнаруживают потенциометрически или с помощью сульфопфталеинового индикатора тимолового синего.

Рассмотрим, например, титриметрическое определение фенобарбитала (в водном растворе $\text{pK}_{a1} = 7,21$). Точную навеску образца фенобарбитала растворяют в диметилформамиде (предварительно нейтрализованном по тимоловому синему) и титруют 0,1 М NaOH в смеси метанола и бензола.



Для обнаружения конечной точки титрования используют тимоловый синий.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

15.1. Общая характеристика

Комплексометрическое титрование – группа титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования растворимых комплексных соединений.

К реакциям, применяемым в комплексометрическом титровании, предъявляются такие же требования, что и к реакциям, используемым в других титриметрических методах анализа:

- **большая константа равновесия,**
- **стехиометричность,**
- **протекание с приемлемой скоростью при обычных условиях,**
- **возможность обнаружения конечной точки титрования.**

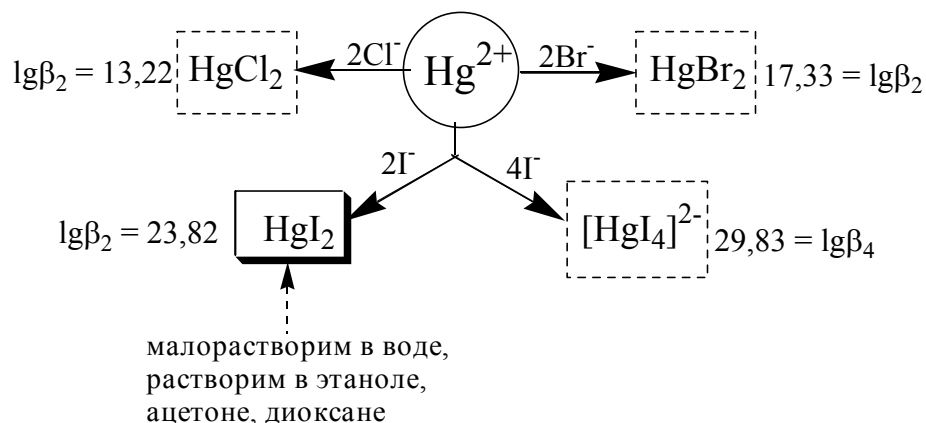
Из всех реакций комплексообразования ионов металлов с монодентатными лигандами всего лишь несколько подходят для титриметрии. К ним относятся реакции образования галогенидных и некоторых других комплексов ртути (II), положенные в основу меркуриметрического титрования; цианидных (цианидометрия) и фторидных (фторидометрия) комплексов ряда металлов. При взаимодействии с монодентатными лигандами ионы металлов образуют не один, а несколько комплексов. Для появления скачка титрования необходимо, чтобы устойчивость одного из образующихся комплексов заметно отличалась от устойчивости других. Например, комплекс HgCl_2 заметно более устойчив, чем комплексы, образующиеся при его дальнейшем взаимодействии с Cl^- ($\lg K_1 = 6,74$; $\lg K_2 = 6,48$; $\lg K_3 = 0,95$; $\lg K_4 = 1,05$), вследствие чего этот комплекс будет доминировать в растворе в широком интервале концентраций лиганда.

Полидентатные хелатообразующие лиганды, как правило, взаимодействуют с катионами металлов с образованием единственного комплекса с соотношением компонентов 1:1. Кроме того, вследствие хелатного эффекта комплексы катионов металлов с такими лигандами более устойчивы, чем комплексы с аналогичными монодентатными лигандами.

15.2. Меркуриметрическое титрование

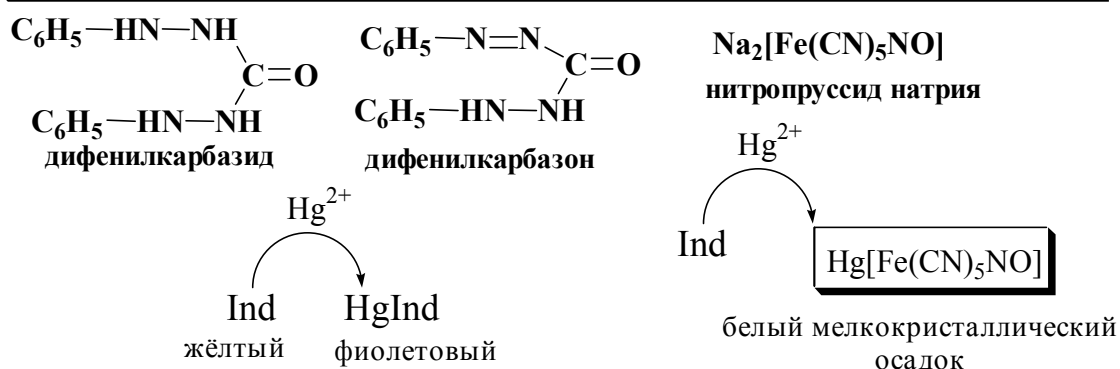
Меркуриметрическое титрование – *титриметрический метод анализа, основанный на образовании растворимых комплексных соединений ртути (II).*

Основная область применения меркуриметрического титрования - определение галогенид-ионов.



В качестве титранта в меркуриметрическом титровании используют $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Стандартный раствор этого вещества является вторичным. Исходным веществом для его приготовления служит $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данное вещество плохо растворимо в воде, поэтому его **растворяют в небольшом количестве азотной кислоты. После того как соль растворится, раствор разбавляют водой до нужного объёма.** Для стандартизации используют NaCl или стандартный раствор NH_4SCN .

ИНДИКАТОРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МЕРКУРИМЕТРИИ



Дифенилкарбазон представляет собой слабую кислоту, поэтому его взаимодействие с ионами Hg^{2+} зависит от pH.

В случае титрования хлоридов $\text{pH}_{\text{онт}} = 1,5 - 2$ (верхний предел может быть расширен до 4). В более кислой среде чувствительность

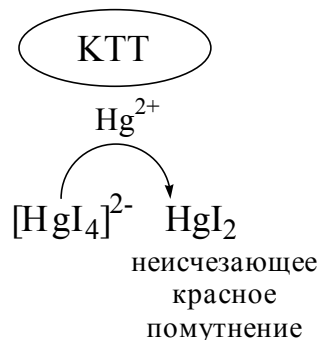
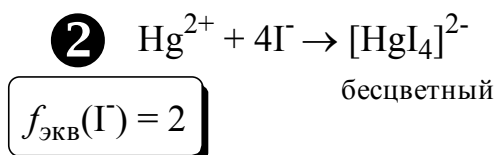
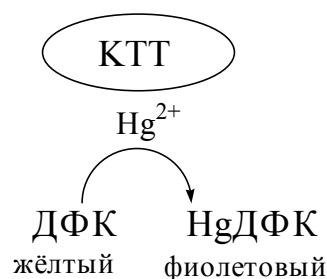
индикатора уменьшается, и определяемое вещество будет перетитровано. При увеличении рН индикатор, наоборот, начинает образовывать с Hg^{2+} окрашенное соединение до точки эквивалентности, вследствие чего определяемое вещество оказывается недотитрованным.

Для создания оптимального значения рН к титруемому раствору прибавляют азотную кислоту, как правило, до концентрации 0,02 – 0,04 моль/л. При обнаружении конечной точки титрования с помощью **дифенилкарбазида** титрование проводят в слабокислой или нейтральной среде.

Нитропруссид натрия можно использовать для обнаружения конечной точки титрования **сильнокислых растворов**.

Ртутриметрическое определение иодид-ионов может быть основано либо на реакции ❶, либо на реакции ❷.

адсорбирует индикатор
и мешает обнаружению
конечной точки
титрования



Ртутриметрия является альтернативным (по отношению к аргентометрии) методом определения галогенидов и достаточно широко используется в фармацевтическом анализе, в особенности при контроле качества лекарственных средств непосредственно в аптеках. Этот метод, во-первых, более дешёвый, а, во-вторых, позволяет использовать прямое титрование для анализа кислых растворов. Основной его недостаток заключается в токсичности титранта.

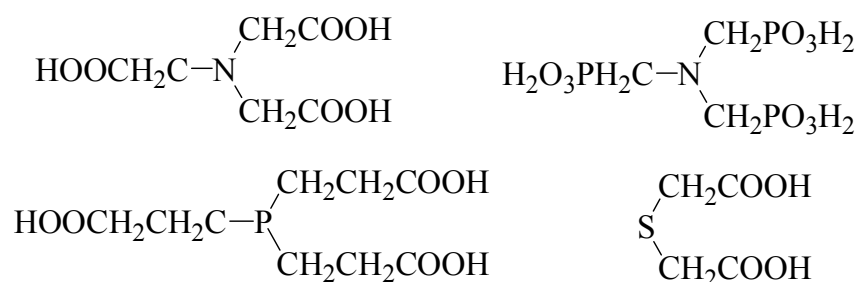
15.3. Комплексометрическое титрование

15.3.1. Понятие о комплексонах

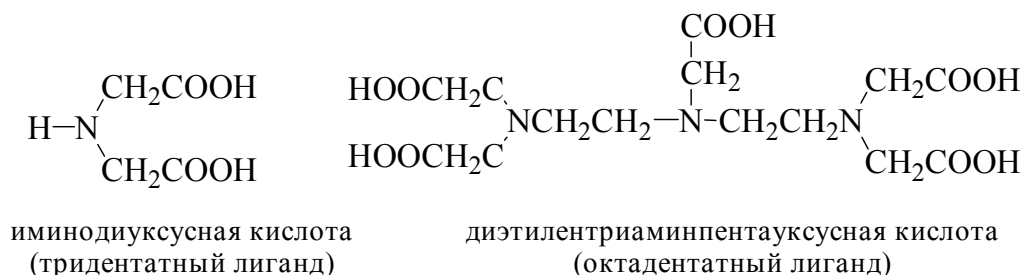
Комплексометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на образовании хелатов при взаимодействии катионов металлов с комплексонами.

Комплексоны – органические соединения, в молекулах которых содержится большое число основных донорных центров и кислотных функциональных групп, расположенных так, что при их взаимодействии с катионами металлов образуются высокоустойчивые внутримолекулярные соединения, содержащие не менее двух циклов.

В качестве основных донорных центров в молекулах комплексонов выступают атомы азота, фосфора или серы; кислотные центры обычно представлены карбоксильными или фосфоновыми группами. Например:



Максимально возможная дентатность у различных комплексонов может изменяться от 3 до 8:

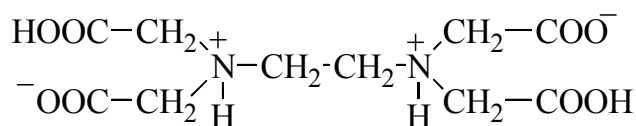


В титриметрии наибольшее значение имеют комплексоны, относящиеся к аминополикарбоновым кислотам: этилендиаминтетрауксусная кислота и её динатриевая соль.

15.3.2. Свойства этилендиаминтетрауксусной кислоты и её взаимодействие с катионами металлов

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) представляет собой белое кристаллическое негигроскопичное вещество. Мало растворима в воде и этаноле. Растворимость ЭДТА в воде минимальна при pH 1,6 – 1,8 и увеличивается при уменьшении или увеличении pH.

ЭДТА (H_6Y^{2+}) является шестиосновной кислотой: $pK_{a1} \sim 0,8$; $pK_{a2} \sim 1,6$; $pK_{a3} = 2,0$; $pK_{a4} = 2,67$; $pK_{a5} = 6,16$; $pK_{a6} = 10,26$. Её нейтральная форма (H_4Y) имеет цвиттер-ионную структуру.



Отщепление первого и второго протонов у H_4Y происходит от карбоксильных групп. У дианиона ЭДТА карбоксильные группы депротонированы, а атомы азота, наоборот, остаются протонированными. Третий и четвёртый протоны отщепляются от N-H кислотных центров. Анионы ЭДТА имеют сложное строение, так как протонизированные атомы водорода могут образовывать внутримолекулярные водородные связи $-N-H\dots O$, что приводит к формированию циклов.

На рис. 15.1 приведена зависимость состава водных растворов ЭДТА от pH.

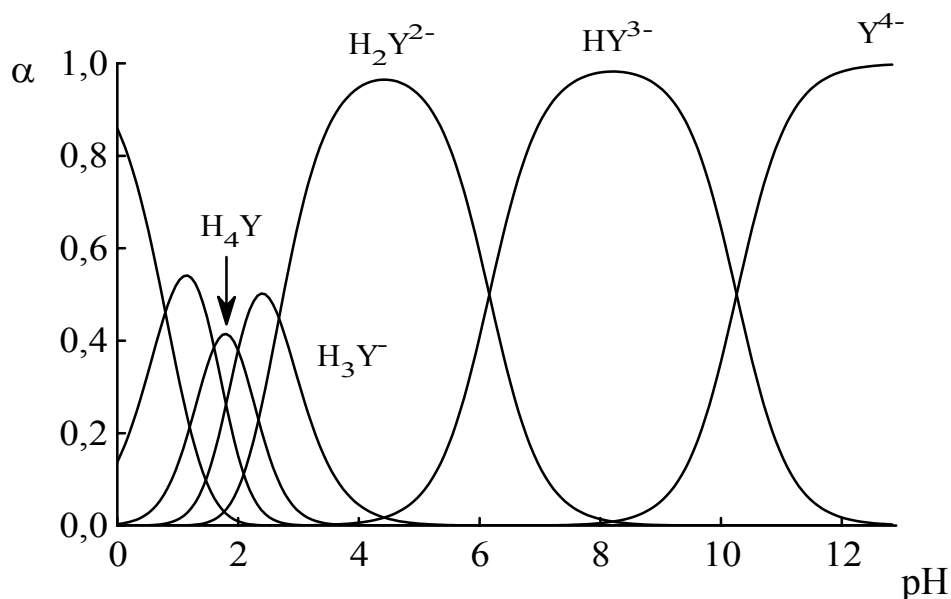


Рис. 15.1. Распределительная диаграмма для ЭДТА

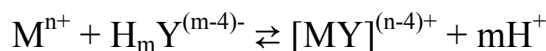
При pH 3-6 в растворе доминирует анион H_2Y^{2-} , при pH 6-10 – HY^{3-} а при pH > 10,5 – Y^{4-} . В общем случае значение $\alpha(Y^{4-})$ можно рассчитать:

$$\alpha(Y^{4-}) = \frac{K_{a1}K_{a2}\dots K_{a6}}{[H_3O^+]^6 + K_{a1}[H_3O^+]^5 + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^4 + \dots + K_{a1}K_{a2}\dots K_{a6}}$$

По мере увеличения pH формула для расчёта $\alpha(Y^{4-})$ будет упрощаться. Например, при pH > 8 можно принять, что

$$\alpha(Y^{4-}) = \frac{K_{a6}}{[H_3O^+] + K_{a6}} \quad \text{или} \quad \alpha(Y^{4-}) = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a6} - pH}}$$

ЭДТА образует комплексы с катионами большинства металлов



При pH 9 это уравнение будет выглядеть как

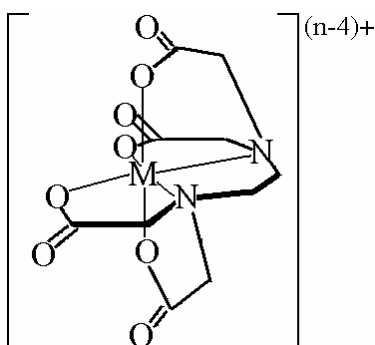
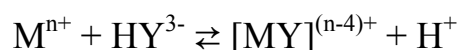
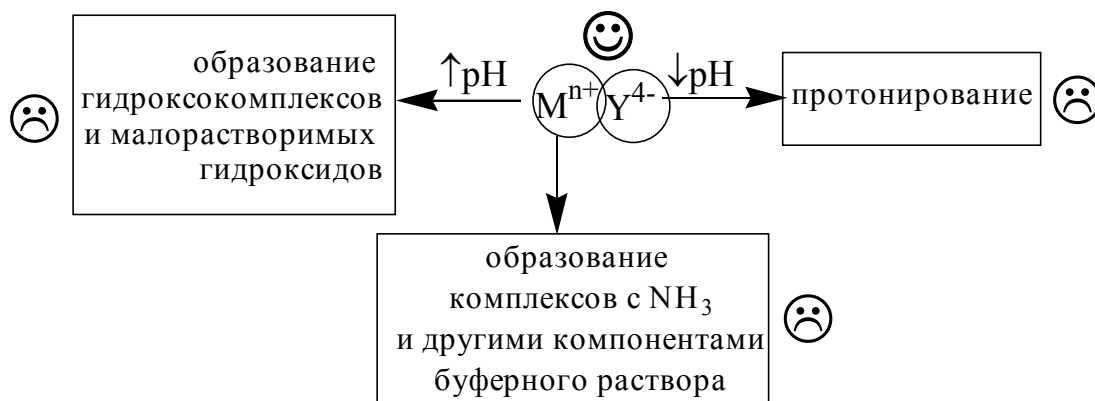


Рис. 15.2. Структура комплекса металла с ЭДТА

ЭДТА является гексадентатным лигандом и в подавляющем большинстве случаев взаимодействует с катионами металлов в молярном соотношении 1:1. В структуре образующегося внутрикомплексного соединения имеется 5 пятичленных циклов (рис. 15.2.), что делает его очень устойчивым. Устойчивость комплексов металлов с ЭДТА, как правило, повышается с

увеличением заряда иона металла. Так ионы Cr^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} или Fe^{3+} образуют комплексы, величины констант образования которых превышают 10^{20} .

На устойчивость комплексов катионов металлов с ЭДТА влияют вещества, взаимодействующие с катионами металла либо с анионом Y^{4-} .



Практически устойчивость комплексов катионов металлов с ЭДТА удобно описывать с помощью условных констант образования, которые могут быть использованы лишь при тех условиях (pH, концентрация постороннего лиганда), для которых они рассчитаны.

$$\beta'_{MY} = \beta_{MY} \alpha_M \alpha_{Y^{4-}}$$

15.3.3. Кривые титрования

Кривая комплексонометрического титрования обычно представляют собой зависимость $pM = -\lg[M]$ от степени оттитрованности. В качестве примера рассмотрим кривую титрования $1,0 \cdot 10^{-3}$ М Zn^{2+} $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствором ЭДТА. Титрование проводится в аммиачном буферном растворе, pH которого равен 9,50, а концентрация $NH_3 = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Поскольку $C(NH_3)$ значительно больше $C(Zn^{2+})$, будем считать, $[NH_3] \approx C(NH_3)$. Константа образования комплекса ZnY^{2-} равна $3,2 \cdot 10^{16}$, а её десятичный логарифм – 16,50.

Катион цинка образует аммиачные комплексы, содержащие от 1 до 6 молекул лиганда. Общие константы образования этих комплексов: $\beta_1 = 1,5 \cdot 10^2$; $\beta_2 = 2,7 \cdot 10^4$; $\beta_3 = 8,5 \cdot 10^6$; $\beta_4 = 1,2 \cdot 10^9$; $\beta_5 = 2,9 \cdot 10^9$; $\beta_6 = 5,6 \cdot 10^{12}$.

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \dots + \beta_6[NH_3]^6} =$$

$$\frac{1}{1 + 7,5 + 6,8 \cdot 10^1 + 1,1 \cdot 10^3 + 7,5 \cdot 10^3 + 9,1 \cdot 10^2 + 8,8 \cdot 10^4} = 1,0 \cdot 10^{-5}$$

$$\lg \alpha_{Zn^{2+}} = -5,00$$

$$\alpha(Y^{4-}) = \frac{1}{1 + 10^{10,26-9,50}} = 1,5 \cdot 10^{-1}, \lg \alpha_{Y^{4-}} = -0,83.$$

$$\lg \beta'_{ZnY^{2-}} = \lg \beta_{ZnY^{2-}} + \lg \alpha_{Zn^{2+}} + \lg \alpha_{Y^{4-}} = 16,50 - 5,00 - 0,83 = 10,67$$

До начала титрования

$$pZn = -\lg(C_{0,Zn} \cdot \alpha_{Zn^{2+}}) = -\lg C_{0,Zn} - \lg \alpha_{Zn^{2+}}$$

До точки эквивалентности

$$pZn = -\lg C_{0,Zn} - \lg \alpha_{Zn^{2+}} - \lg \frac{1-f}{1+f}$$

Чтобы получить формулу для расчёта величины pZn в точке эквивалентности, воспользуемся выражением $\beta'_{ZnY^{2-}}$.

$$\beta'_{ZnY^{2-}} = \frac{[ZnY^{2-}]}{C_{Zn} \cdot C_Y}$$

где C_{Zn} и C_Y – общие концентрации, соответственно ионов Zn^{2+} и ЭДТА, образовавшихся при диссоциации комплекса ZnY^{2-} .

С учётом того, что в точке эквивалентности $C_{Zn} = C_{ЭДТА}$

$$\beta'_{\text{ZnY}^{2-}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_{\text{Zn}}^2}$$

Если принять, что степень диссоциации комплекса ZnY^{2-} пренебрежимо мала, то

$$[\text{ZnY}^{2-}] \approx \frac{C_{0,\text{Zn}}}{1+f}$$

С учётом того, что $[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Zn}} \alpha_{\text{Zn}^{2+}}$:

$$\begin{aligned} p\text{Zn} &= -\lg \left(\alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \sqrt{\frac{C_{0,\text{Zn}}}{\beta'_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot (1+f)}} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \lg \beta'_{\text{ZnY}^{2-}} - \frac{1}{2} \lg C_{0,\text{Zn}} - \lg \alpha_{\text{Zn}^{2+}} + \frac{1}{2} \lg(1+f) \end{aligned}$$

Для того чтобы получить формулу для расчёта $p\text{Zn}$ **после точки эквивалентности**, также воспользуемся формулой, описывающей условную константу образования комплекса.

$$C'_Y = C_{0,Y} \cdot \frac{f-1}{1+f}$$

Так как $C_{0,\text{Zn}} = C_{0,Y}$, то

$$\begin{aligned} p\text{Zn} &= -\lg \left(\alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \frac{C_0(1+f)}{\beta'_{\text{ZnY}^{2-}} \cdot (1+f) \cdot C_0(f-1)} \right) = \\ &= \lg \beta'_{\text{ZnY}^{2-}} - \lg \alpha_{\text{Zn}^{2+}} + \lg(f-1) = \lg \beta_{\text{ZnY}^{2-}} + \lg \alpha_{Y^{4-}} + \lg(f-1) \end{aligned}$$

Формулы для расчёта $p\text{Zn}$ в различных точках кривой титрования и рассчитанные по ним значения $p\text{Zn}$ приведены в табл. 15.1. Кривая титрования показана на рис. 15.3.

На величину скачка титрования в комплексонометрии влияют (рис. 15.4):

- **исходные концентрации титруемого иона и титранта,**
- **устойчивость комплекса катиона металла с ЭДТА,**
- **величины $\alpha(Y^{4-})$ и α_M в условиях титрования.**

Молярная доля Y^{4-} зависит от pH, а величина α_M – от концентрации комплексообразующего реагента и устойчивости образующихся комплексов

Табл. 15.1

Расчёты для построения кривой титрования $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M Zn}^{2+}$
 $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствором ЭДТА при pH 9,50 в присутствии $5 \cdot 10^{-2} \text{ M NH}_3$

f	Расчётная формула	pZn
0	$pZn = -\lg C_{0,Zn} - \lg \alpha_{Zn^{2+}}$	8,00
0,10	$pZn = -\lg C_{0,Zn} - \lg \alpha_{Zn^{2+}} - \lg \frac{1-f}{1+f}$	8,09
0,50	аналогично	8,48
0,90	аналогично	9,28
0,99	аналогично	10,3
0,999	аналогично	11,3
1,00	$pZn = \frac{1}{2} \lg \beta'_{ZnY^{2-}} - \frac{1}{2} \lg C_{0,Zn} - \lg \alpha_{Zn^{2+}} + \frac{1}{2} \lg(1+f)$	12,0
1,001	$pZn = \lg \beta_{ZnY^{2-}} + \lg \alpha_{Y^{4-}} + \lg(f-1)$	12,7
1,01	аналогично	13,7
1,10	аналогично	14,7
1,50	аналогично	15,4

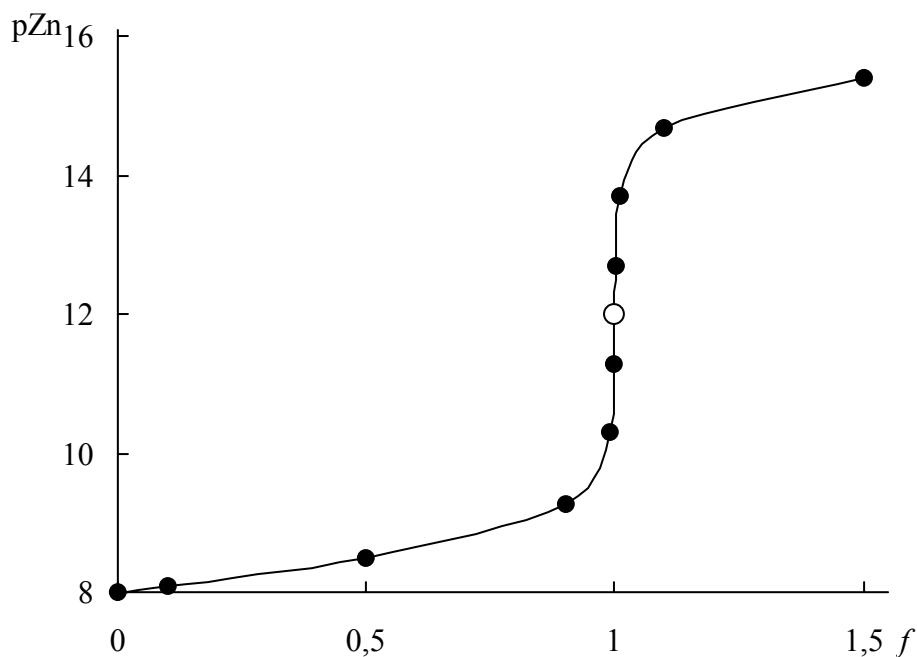


Рис. 15.3. Кривая титрования $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M Zn}^{2+}$ $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствором ЭДТА при pH 9,50 в присутствии $5 \cdot 10^{-1} \text{ M NH}_3$

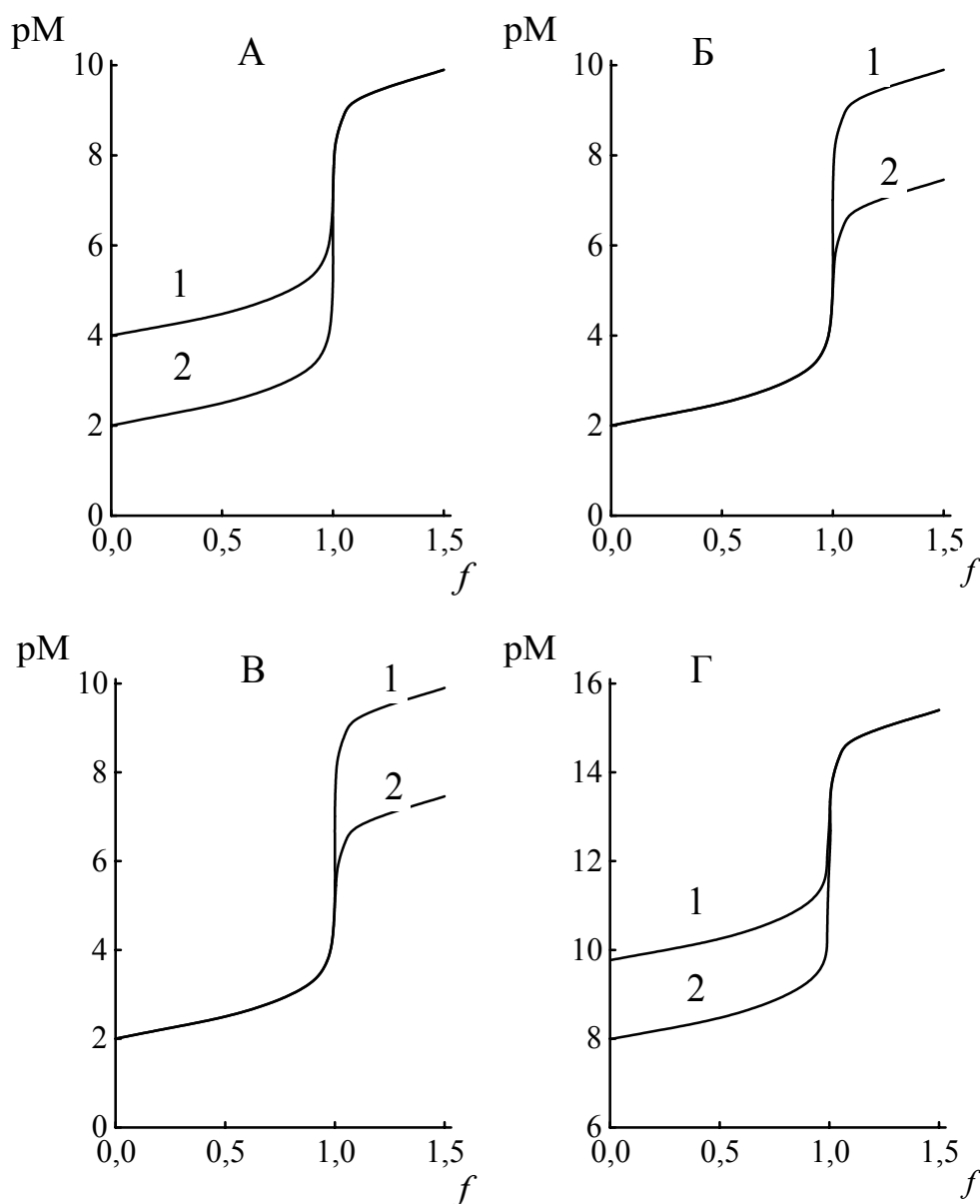


Рис. 15.4. Влияние различных факторов на величину скачка комплексонометрического титрования

А - концентрация титруемого иона (pH 10, Ca²⁺) - 1) 1,0·10⁻⁴ М; 2) 1,0·10⁻² М;

Б - устойчивость комплекса (pH 10, 1,0·10⁻² М) - 1) Ca²⁺, 2) Ba²⁺;

В - pH (Ca²⁺, 1,0·10⁻² М) - 1) pH 10; 2) pH 7;

Г - концентрация NH₃ (pH 9,5, 1,0·10⁻³ М Zn²⁺) - 1) [NH₃] = 1·10⁻¹ М; 2) [NH₃] = 5·10⁻² М

Изменение исходной концентрации титруемого вещества и концентрации вспомогательного реагента (а также и pH, если происходит образование гидросокомплексов металла) влияют на ход кривых титрования до точки эквивалентности, в то время как pH и устойчивость комплекса – после точки эквивалентности.

Для каждого металла существует определённое значение pH, ниже которого комплексонометрическое титрование с удовлетворительной погрешностью оказывается невозможным.

При начальной концентрации титруемого катиона $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и допустимой погрешности $\leq 0,1\%$ минимальная величина условной константы образования комплекса металла с ЭДТА составит

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{C_M \cdot C_Y} = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{(1 \cdot 10^{-5})^2} = 1 \cdot 10^8$$

Таким образом, **комплексометрическое титрование $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора катиона металла с погрешностью $\square 0,1\%$ можно провести при таких значениях рН, чтобы величина $\lg \beta'_{MY}$ оставалась большей 8.** Например, минимальное значение рН для титрования $1 \cdot 10^{-2}$ М Ca^{2+} составляет $\sim 7,5$, $1 \cdot 10^{-2}$ М Mg^{2+} $\sim 9,8$. Комплексометрическое определение таких катионов проводят в щелочной среде. Ионы, образующие очень прочные комплексы с ЭДТА, можно титровать с допустимой погрешностью даже в сильноокислой среде. Например, даже при рН 1,0 величина $\lg \beta'_{\text{BiY}^-}$ остаётся равной 9,4. Поскольку уже в слабоокислой среде ионы типа Bi^{3+} или Fe^{3+} образуют гидрокомплексы и малорастворимые гидроксиды, их комплексометрическое определение проводится в сильноокислой среде.

Ионы типа Zn^{2+} или Ni^{2+} определяют в слабощелочной среде. Для поддержания определённого значения рН используют аммиачный буферный раствор. Роль буферного раствора заключается не только в создании определённого значения рН, но и в предотвращении выпадения осадков гидроксидов металлов. Концентрация NH_3 в буферном растворе должна быть такой, чтобы не происходило образование осадка гидроксида металла, но при этом устойчивость комплекса металла с ЭДТА оставалась бы приемлемой для проведения титрования. Например, в присутствии 1,0 М NH_3 при рН 10,0 $\lg \beta'_{\text{ZnY}^{2-}} = 3,30$. Комплексометрическое определение Zn^{2+} с удовлетворительной погрешностью оказывается невозможным.

15.3.4. Способы обнаружения конечной точки титрования. Металлоиндикаторы

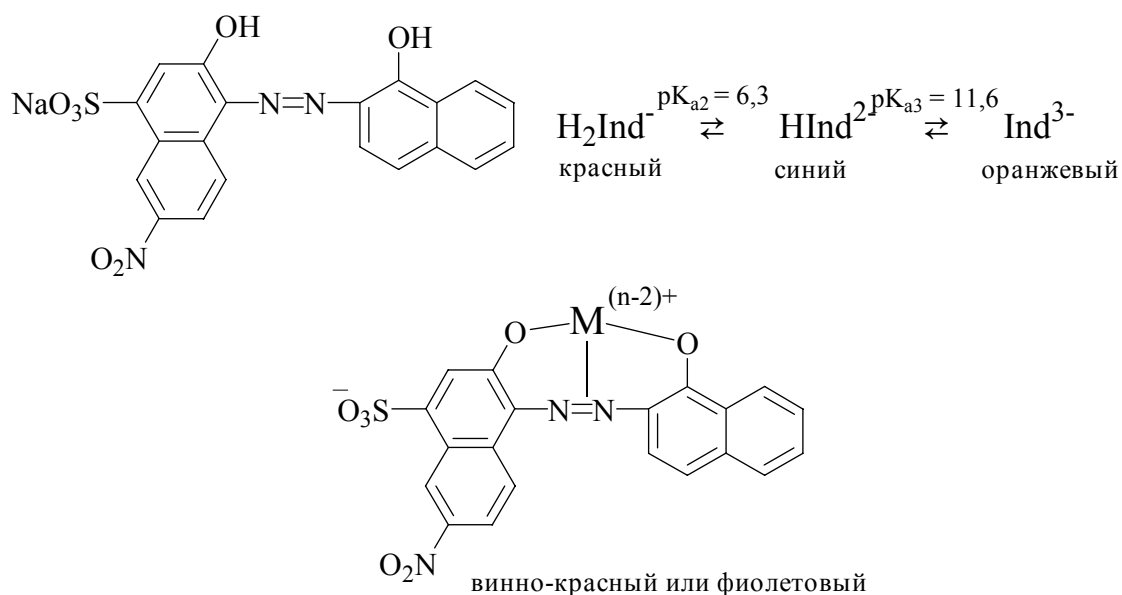
Для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования могут быть использованы визуальные или инструментальные (фотометрия, ионоселективные электроды и др.) методы.

Визуальное обнаружение конечной точки титрования чаще всего проводят с помощью **металлоиндикаторов** – *веществ, изменяющих окраску (или флуоресценцию) в зависимости от концентрации катионов металла в растворе.*



Некоторые металлоиндикаторы, относящиеся ко второй группе, образуют с катионами металлов флуоресцирующие внутрикомплексные соединения. Такие индикаторы называются **металлофлуоресцентными**.

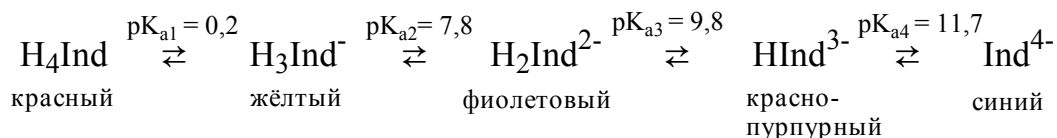
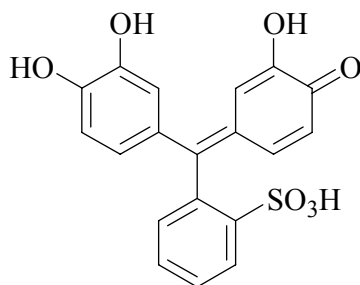
Эриохром чёрный Т (хромоген чёрный ET 00) - металлохромный индикатор из группы азокрасителей. Представляет собой трёхосновную кислоту, однако, на окраску влияет ионизация только OH-групп, но не SO₃H-группы. Образует окрашенные внутрикомплексные соединения с катионами более 20 металлов.



Эриохром чёрный Т используют для обнаружения конечной точки комплексометрического титрования катионов различных металлов в щелочных растворах (как правило, при pH 8-10).

В растворах (особенно щелочных) эриохром чёрный Т быстро окисляется кислородом воздуха, поэтому его применяют в виде твёрдого вещества. Поскольку индикатор интенсивно окрашен, его разбавляют NaCl (1:200) и затем приготовленную смесь вносят в титруемый раствор.

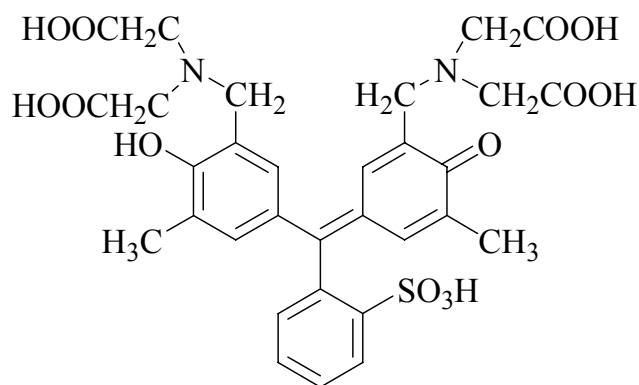
Пирокатехиновый фиолетовый – металлоиндикатор из группы сульфофталеиновых красителей. Представляет собой четырёхосновную кислоту. Комплексы с металлами обычно окрашены в синий цвет.



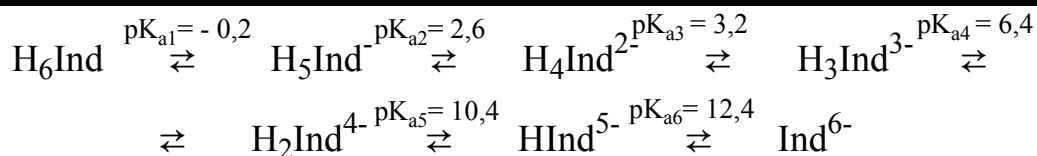
Может быть использован для обнаружения конечной точки комплексонометрического титрования при различном значении pH, например, Bi^{3+} при pH 2-3, Cu^{2+} - pH 5-6 (ацетатный буферный раствор), Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} - pH 9-10 (аммиачный буферный раствор).

Ксиленоловый оранжевый - индикатор из группы сульфофталеиновых красителей. Представляет собой шестиосновную кислоту.

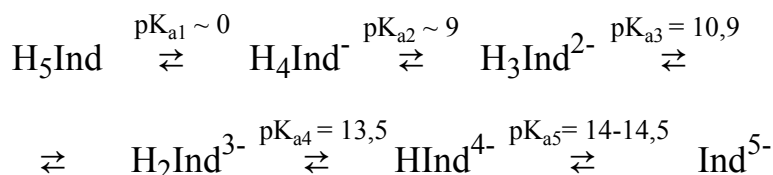
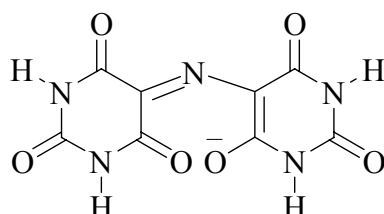
Формы $\text{H}_6\text{Ind} - \text{H}_3\text{Ind}^{3-}$ окрашены в жёлтый цвет, остальные – в красный. Комплексы с катионами металлов имеют красную или пурпурную окраску. Так же как и пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый может быть использован для обнаружения конечной точки комплексонометрического титрования при различных значениях pH, например, Bi^{3+} - при pH 1-3, Pb^{2+} - при pH 5-6 (ацетатный буферный раствор), Ca^{2+} и Mg^{2+} - при pH 10.



Раздел 2



Мурексид – это аммониевая соль 5,5'-нитрилодибарбитуровой кислоты



Неионизированная кислота окрашена в жёлтый цвет, моноанион – фиолетовый, дианион – голубой.

Мурексид может образовывать протонированные комплексы разного состава, имеющие различную окраску. Например, комплекс CaH_4Ind^+ ($\lg\beta = 2,6$) окрашен в жёлто-оранжевый цвет, CaH_3Ind - ($\lg\beta = 3,6$) – в красно-оранжевый, $\text{CaH}_2\text{Ind}^{+}$ ($\lg\beta = 5,0$) – в красный.

Мурексид может играть роль металлохромного индикатора при различных значениях pH. Например, комплексометрическое определение ионов Cu^{2+} с данным индикатором проводят при pH 4 (ацетатный буферный раствор), Ni^{2+} - при pH 9-11 (аммиачный буферный раствор), Ca^{2+} - при pH > 12. В водных растворах мурексид быстро разрушается, поэтому его применяют в виде смеси с NaCl (1:100).

Сущность обнаружения конечной точки комплексометрического титрования с помощью металлохромного индикатора заключается в следующем. **При добавлении индикатора к исходному раствору титруемого катиона металла образуется окрашенный растворимый комплекс. В процессе титрования данного раствора ЭДТА в точке эквивалентности или вблизи неё комплекс катиона металла с индикатором разрушается, и окраска раствора становится такой же, как и у раствора индикатора при данном значении pH.**

Для успешного обнаружения конечной точки титрования с помощью металлохромного индикатора необходимо, чтобы:

- **комплекс MInd был достаточно устойчив**, и его образование происходило бы уже при малых концентрациях индикатора;

- устойчивость комплекса $MInd$ была бы меньше устойчивости комплекса данного катиона металла с ЭДТА и такой, чтобы разрушение комплекса $MInd$ происходило в пределах скачка титрования;
- комплекс $MInd$ был кинетически лабильным, и его разрушение при взаимодействии с ЭДТА происходило быстро;
- окраска комплекса $MInd$ отличалась от окраски свободного индикатора при данном значении pH.

Устойчивость комплексов катионов металлов с индикаторами, так же как и устойчивость комплексов с ЭДТА, удобно описывать с помощью условных констант образования:

$$\beta'_{MInd} = \frac{[MInd]}{C'_M \cdot C_{Ind}}$$

$$\beta'_{MInd} = \beta_{MInd} \cdot \alpha_{Ind} \cdot \alpha_M$$

$$pC'_M = \lg \beta'_{MInd} + \lg \frac{C_{Ind}}{[MInd]}$$

Если принять, что изменение окраски будет заметно, когда концентрация одной из окрашенных форм станет в 10 раз больше, чем другой, то интервал перехода окраски металлохромного индикатора должен находиться в следующем диапазоне величин pC'_M :

$$pC'_M = \lg \beta'_{MInd} \pm 1$$

При титровании катионов Ca^{2+} или Mg^{2+} , не образующих устойчивых аммиачных или гидроксокомплексов, можно считать, что

$$pM = \lg \beta'_{MInd} \pm 1$$

Пример 15.1. Определить возможность использования индикатора эриохрома чёрного T для обнаружения конечной точки титрования $5,0 \cdot 10^{-2} M Ca^{2+}$ и Mg^{2+} $5,0 \cdot 10^{-2} M$ раствором ЭДТА при pH 9,50.

При pH 9,50 $\lg \beta'_{CaY^{2-}} = 10,70 - 0,83 = 9,87$. В точке эквивалентности -

$$pCa = \frac{1}{2} (9,87 - \lg 2,5 \cdot 10^{-2}) = 5,74$$

В нижней и верхней границах скачка титрования:

$$pCa = -\lg 5,0 \cdot 10^{-2} - \lg \frac{1 - 0,999}{1 + 0,999} = 4,60$$

$$pCa = 9,87 + \lg(1,001 - 1) = 6,87$$

Величины K_{a2} и K_{a3} индикатора равны, соответственно, $5,0 \cdot 10^{-7}$ и $2,5 \cdot 10^{-12}$. Следовательно, значение $\alpha(\text{Ind}^{3-})$ при pH 9,50 ($[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-10}$ моль/л) будет равно:

$$\begin{aligned} \alpha(\text{Ind}^{3-}) &= \frac{K_{a2} K_{a3}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a2} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a2} K_{a3}} = \\ &= \frac{1,2 \cdot 10^{-18}}{1,0 \cdot 10^{-19} + 1,6 \cdot 10^{-16} + 1,2 \cdot 10^{-18}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \\ \lg \alpha(\text{Ind}^{3-}) &= 2,1 \quad \lg \beta'_{\text{CaInd}^-} = 5,4 - 2,1 = 3,3 \end{aligned}$$

Переход окраски будет происходить в диапазоне pCa 2,3 – 4,3. Таким образом, при попытке обнаружить конечную точку титрования с помощью эриохрома чёрного Т раствор окажется недотитрованным.

При pH 9,50 $\lg \beta'_{\text{MgY}^{2-}} = 8,7 - 0,83 = 7,9$. В точке эквивалентности величина pMg будет равна 4,75. Для комплекса иона Mg^{2+} $\lg \beta' = 7,0 - 2,1 = 4,9$. Точка эквивалентности будет находиться почти в середине интервала перехода индикатора (3,9 – 5,9). Следовательно, эриохром чёрный может быть использован для обнаружения конечной точки комплексонометрического титрования $5 \cdot 10^{-2}$ М Mg^{2+} .

15.3.5. Индикаторные погрешности

Переход окраски металлохромного индикатора может происходить раньше наступления эквивалентности либо позже его. Первое приведёт к возникновению отрицательной систематической индикаторной погрешности, а второе – положительной. Величина индикаторной погрешности равна разности между величиной степени оттитрованности, при которой заканчивается титрование, и величиной степени оттитрованности, соответствующей достижению эквивалентности (т.е. $f = 1$).

Представим себе, что конечная точка титрования наступила раньше точки эквивалентности. В растворе остались неоттитрованные катионы металла. Концентрация этих ионов будет равна сумме концентраций катионов металла, которым «не хватило» титранта, и катионов металла, образовавшихся при диссоциации комплекса. Концентрация последних будет равна общей концентрации аниона ЭДТА, образовавшегося при диссоциации комплекса.

$$C'_M = C_{0,M}(1 - f) + C'_Y$$

$$C'_Y = \frac{[MY]}{C'_M \cdot \beta'_{MY}} \approx \frac{C_{0,M}}{C'_M \cdot \beta'_{MY}}$$

$$C'_M = C_{0,M}(1-f) + \frac{C_{0,M}}{C'_M \cdot \beta'_{MY}}$$

$$(1-f) \cdot 100\% = \left(\frac{C'_M}{C_{0,M}} - \frac{1}{C'_M \beta'_{MY}} \right) \cdot 100\%$$

При выводе формулы для расчёта положительной индикаторной погрешности предполагается, что

$$C'_Y = C_{0,M}(f-1) + C'_M \quad \frac{C_{0,M}}{C'_M \cdot \beta'_{MY}} = C_{0,M}(f-1) + C'_M$$

$$(f-1) \cdot 100\% = \left(\frac{1}{C'_M \beta'_{MY}} - \frac{C'_M}{C_{0,M}} \right) \cdot 100\%$$

Пример 15.2. Рассчитать систематическую индикаторную погрешность титрования $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M Zn}^{2+}$ $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ раствором ЭДТА при pH 9,50 и в присутствии аммиачного буферного раствора, в котором $[NH_3] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, если для обнаружения конечной точки титрования используется эриохром чёрный T.

При построении кривой титрования мы рассчитали, что величина $\lg \beta_{ZnY^{2-}} = 10,67$. В точке эквивалентности величина pC'_{Zn} будет равна

$$pC'_{Zn} = \frac{1}{2} (\lg \beta'_{ZnY^{2-}} - \lg C_{0,Zn}) = \frac{1}{2} (10,67 - \lg 1,0 \cdot 10^{-3}) = 6,84;$$

$$C'_{Zn} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\lg \beta'_{ZnInd^-} = \lg \beta_{ZnInd^-} + \lg \alpha_{Ind^{3-}} + \lg \alpha_{Zn^{2+}} = 12,9 - 2,1 - 5,0 = 5,8$$

Переход окраски индикатора будет происходить в интервале значений pC'_{Zn} равном $5,8 \pm 1$. При $pC'_{Zn} = 6,8$ $C'_{Zn} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Верхняя граница интервала перехода окраски почти совпадает с точкой эквивалентности, поэтому в данном случае титрование следует заканчивать не при первых признаках изменения окраски индикатора, а, наоборот, тогда, когда окраска его перестанет изменяться. Для того чтобы это было проще определить, рекомендуется провести кон-

трольный опыт и затем титровать до того момента, пока окраска титруемого раствора и окраска контрольного раствора не станут одинаковыми. Величина индикаторной погрешности будет равна

$$\left(\frac{1,6 \cdot 10^{-7}}{1,0 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 4,7 \cdot 10^{10}} \right) \cdot 100\% = 3 \cdot 10^{-3}\%$$

15.3.6. Титранты и стандартные вещества

Этилендиаминтетрауксусная кислота малорастворима в воде, поэтому в качестве титранта используют её динатриевую соль – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, называемую трилоном Б, динатрия эдетатом и т.д. Для динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты допускается такая же аббревиатура, как и для самой кислоты – ЭДТА. Растворимость $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде при 20 °С составляет примерно 0,3 моль/л. В титриметрии чаще всего используют 0,05 М растворы этого вещества.

Поскольку любые определяемые катионы металла и ЭДТА всегда взаимодействуют друг с другом в молярном соотношении 1:1 использование понятия «эквивалент» в комплексонометрии не имеет смысла.

Стандартные растворы ЭДТА могут быть как первичными, так и вторичными. Для получения первичного стандартного вещества очищенный образец $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ высушивают в течение нескольких дней при температуре 80 °С и относительной влажности 50%. Чаще стандартные растворы ЭДТА готовят вначале с приблизительной концентрацией, а затем проводят стандартизацию с помощью различных металлов (Zn, Bi, Fe и др.), которые растворяют в кислоте, а также CaCO_3 , железоаммонийных квасцов и т.д.

15.3.7. Способы комплексонометрического титрования и его применение

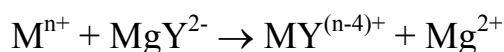
При прямом титровании определяемое вещество титруют стандартным раствором ЭДТА в присутствии соответствующего индикатора. Таким способом определяют катионы более 30 металлов, образующие достаточной устойчивые и кинетически лабильные комплексы с ЭДТА, для обнаружения конечной точки титрования которых имеется подходящий индикатор. В фармацевтическом анализе прямое комплексонометрическое титрование используется для определения ZnO , ZnSO_4 , CaCl_2 , CaCO_3 , соединений висмута и др.

Обратное комплексонометрическое титрование проводят в тех случаях, когда реакция определяемого катиона с ЭДТА протекает медленно (это характерно, например, для Cr^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+}), либо в растворе присутствуют анионы, взаимодействующие с определяемым ка-

тионом (например, определение Pb^{2+} в присутствии SO_4^{2-}), либо если прямое титрование невозможно из-за отсутствия подходящего индикатора (например, для $Sb(V)$).

К раствору определяемого вещества добавляют точное количество взятого в избытке стандартного раствора ЭДТА. Если реакция между определяемым ионом и титрантом протекает медленно, смесь нагревают. Затем добавляют необходимые вспомогательные реагенты для создания определённого значения рН и титруют непрореагировавший ЭДТА стандартным раствором соли металла, устойчивость комплекса которого с ЭДТА меньше (по крайней мере, на 8 порядков), чем у комплекса, образуемого определяемым катионом. В качестве такого титранта часто используют $MgSO_4$, поскольку устойчивость комплекса MgY^{2-} достаточно невелика. Если определяемый катион образует с ЭДТА инертный комплекс, то избыток ЭДТА можно титровать стандартным раствором соли металла, образующим хотя и более устойчивый, но более лабильный комплекс. Например, при определении Al^{3+} избыток ЭДТА можно титровать стандартным раствором Zn^{2+} или Pb^{2+} , несмотря на то что $lg\beta(AlY^-) = 16,13$, а $lg\beta ZnY^{2-}$ и PbY^{2-} равны, соответственно, 16,50 и 18,0.

Титрование заместителя, более редкий вариант комплексонометрического титрования, может быть использовано в случае отсутствия индикатора, подходящего для прямого титрования. К раствору, содержащему определяемый ион, прибавляют избыток комплексоната другого металла (чаще всего Mg^{2+} или Zn^{2+}), образующего при условиях, в которых проводится титрование, менее прочный комплекс с ЭДТА, чем определяемый катион. Комплексонат металла (в данном случае магния) реагирует с определяемым катионом:

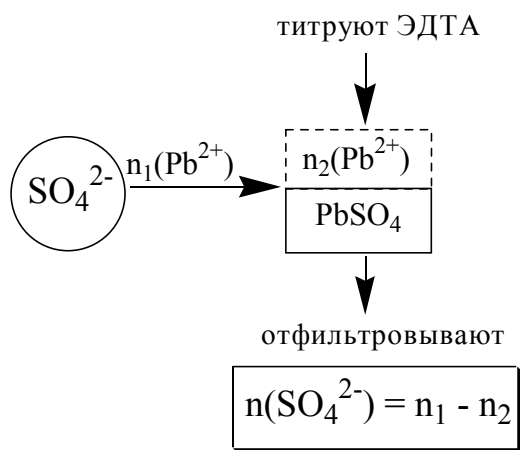


Выделившиеся катионы металла титруют стандартным раствором ЭДТА с соответствующим индикатором.

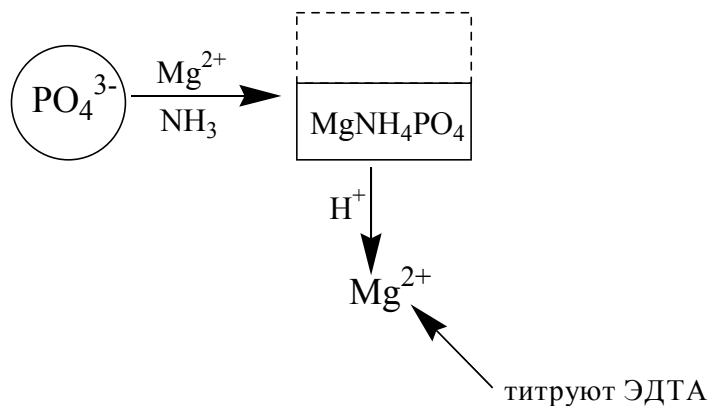
Титрование заместителя используют, например, при комплексонометрическом определении катионов Ba^{2+} , прямое титрование которых провести сложно из-за отсутствия подходящего индикатора. Определение проводится в присутствии аммиачного буферного раствора. К раствору, содержащему Ba^{2+} , добавляют комплексонат цинка, и выделившиеся катионы Zn^{2+} титруют стандартным раствором ЭДТА. Реальная константа образования комплекса ZnY^{2-} больше, чем у BaY^{2-} , но из-за того, что ионы Zn^{2+} образуют аммиачные комплексы, а ионы Ba^{2+} нет, в присутствии NH_3 устойчивость комплекса ZnY^{2-} может понизиться настолько, что $\beta'_{ZnY^{2-}}$ станет меньше, чем $\beta'_{BaY^{2-}}$.

Косвенное комплексометрическое титрование используется для определения катионов, образующих очень непрочные комплексы с ЭДТА (катионы щелочных металлов), либо анионов. Кроме того, такой способ титрования может быть применён для определения органических веществ, образующих соединения (как правило, малорастворимые в воде) с катионами металлов либо с комплексными анионами: $[\text{CdI}_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и др.

Известно два варианта косвенного комплексометрического титрования. В первом варианте к раствору определяемого вещества добавляют точное количество взятого в избытке стандартного раствора реагирующего с ним соединения металла, который можно определить с помощью ЭДТА. Образующийся осадок удаляют и определяют избыток металла, не вступившего в реакцию, путём титрования его стандартным раствором ЭДТА.



Второй вариант косвенного комплексометрического определения отличается от первого тем, что образовавшийся осадок количественно отделяют от раствора, растворяют в соответствующих условиях и определяют комплексометрически количество ионов металла, содержащееся в данном осадке.



ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

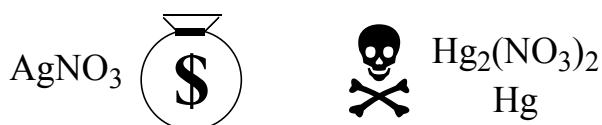
16.1. Общая характеристика

Осадительное титрование - группа титриметрических методов анализа, основанных на реакциях образования малорастворимых соединений, выделяющихся из раствора в виде осадка.

Лишь немногие из реакций образования осадков пригодны для титриметрии. Для того чтобы реакция могла быть использована в осадительном титровании

- она должна протекать количественно (величина K_S осадка для бинарных электролитов не должна быть больше 10^{-8} - 10^{-10}) и быстро при обычных условиях, не сопровождаться образованием пересыщенных растворов;
- образующийся осадок должен иметь постоянный состав и не должен загрязняться в процессе осаждения;
- должен существовать способ обнаружения конечной точки титрования.

Среди всех методов осадительного титрования практическое значение имеют аргентометрическое и меркурометрическое титрование. Однако и данные методы, несмотря на большой круг возможных определяемых объектов среди лекарственных веществ, применяются нечасто.



16.2. Аргентометрическое титрование

Аргентометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на образовании малорастворимых соединений серебра.

Основным титрантом в аргентометрии является AgNO_3 . Аргентометрия используется для определения галогенидов, тиоцианатов, цианидов, фосфатов и других ионов.

16.2.1. Кривые титрования

Рассмотрим кривую титрования 0,10 М NaCl 0,10 М раствором AgNO₃. Кривая титрования будет представлять собой зависимость pCl = -lg[Cl⁻] от степени оттитрованности. Произведение растворимости AgCl равно 1,8·10⁻¹⁰, а pK_s – 9,74.

До точки эквивалентности pCl можно рассчитать как

$$pCl = -\lg\left(C_0 \cdot \frac{1-f}{1+f}\right) = \lg \frac{1+f}{1-f} - \lg C_0$$

В точке эквивалентности [Ag⁺] = [Cl⁻], поэтому:

$$pCl = \frac{1}{2} pK_s$$

После точки эквивалентности формулу для расчёта pCl можно получить, исходя из того, что:

$$[Ag^+] \approx C(Ag^+) = C_{0,T} \cdot \frac{f-1}{1+f}; pCl = pK_s - pAg = pK_s + \lg C_{0,T} + \lg \frac{f-1}{f+1}$$

Расчёты, необходимые для построения кривой титрования, показаны в табл. 16.1, а сама кривая приведена на рис. 16.1.

Табл. 16.1

*Расчёты для построения кривой титрования
0,10 М NaCl 0,10 М AgNO₃*

f	Расчётная формула	pCl	pAg
0	$pCl = -\lg C_0$	1,00	-
0,100	$pCl = \lg \frac{f+1}{1-f} - \lg C_0$	1,09	8,65
0,500	аналогично	1,48	8,26
0,900	аналогично	2,28	7,46
0,990	аналогично	3,30	6,44
0,999	аналогично	4,3	5,4
1,000	$pCl = \frac{1}{2} pK_s$	4,87	4,87
1,001	$pCl = pK_s + \lg C_{0,T} + \lg \frac{f-1}{f+1}$	5,4	4,3
1,01	аналогично	6,44	3,30
1,10	аналогично	7,42	2,32
1,50	аналогично	8,04	1,70

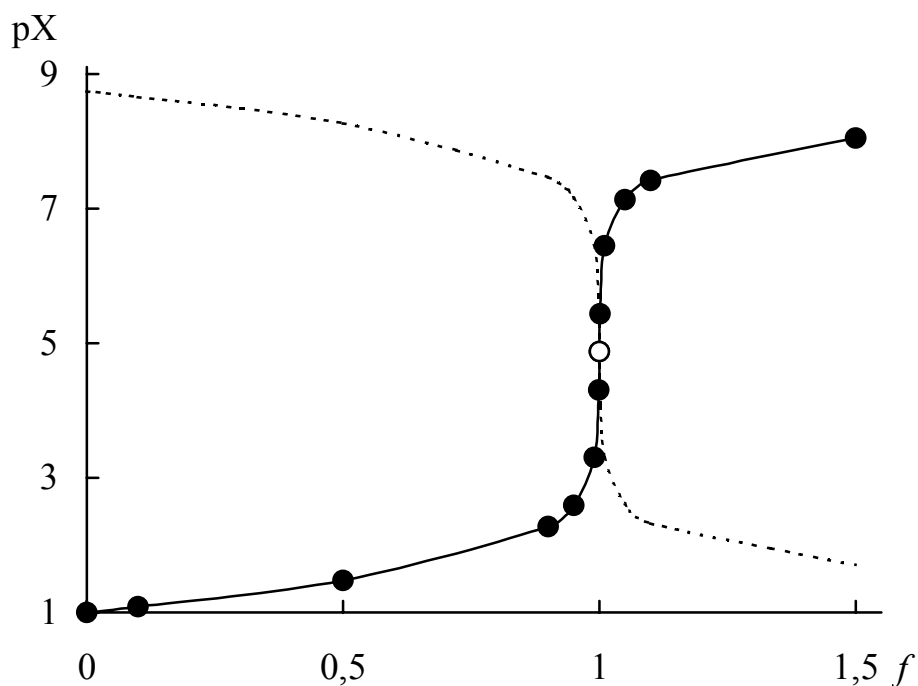


Рис. 16.1. Кривая титрования $0,10\text{ M NaCl}$ $0,10\text{ M AgNO}_3$
Пунктиром показано изменение $p\text{Ag}$ в процессе титрования

Величина скачка титрования в аргентометрии зависит от исходной концентрации титруемого аниона и титранта и растворимости образующегося осадка (рис. 16.2)

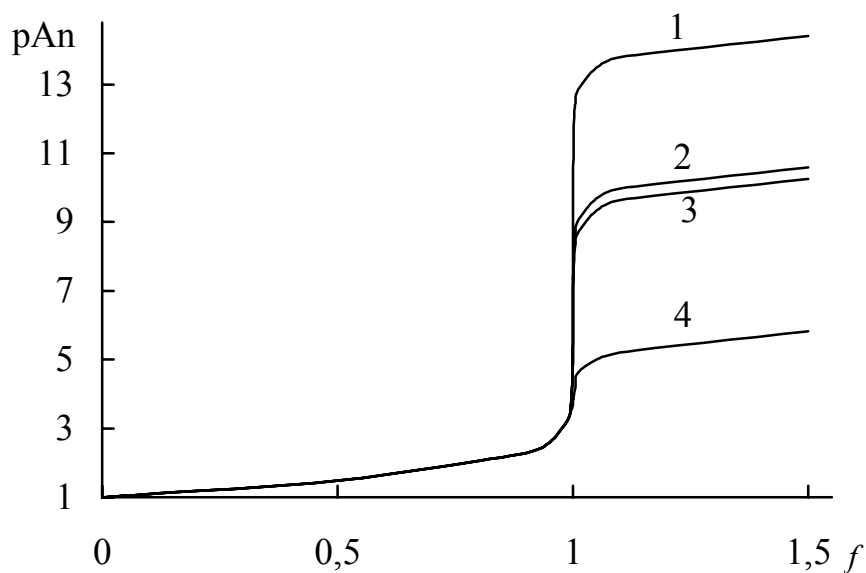


Рис. 16.2. Кривые титрования $0,1\text{ M}$ растворов анионов $0,1\text{ M AgNO}_3$
1 – иодид ($pK_S = 16,08$); 2 – бромид ($12,28$); 3 – тиоцианат ($11,96$); 4 – иодат ($7,52$).

Факторы, способствующие увеличению растворимости (нагревание, увеличение ионной силы), приводят к уменьшению величины скачка титрования.

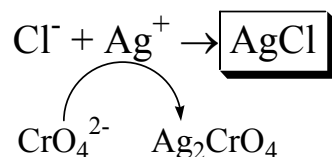
16.2.2. Способы обнаружения конечной точки титрования

Для обнаружения конечной точки титрования в аргентометрии могут быть использованы визуальные или инструментальные методы. Визуальные методы традиционно называют по их авторам.

Метод Мора

В данном методе в качестве индикатора для обнаружения конечной точки титрования используется хромат калия. Хромат калия в аргентометрии представляет собой осадительный индикатор.

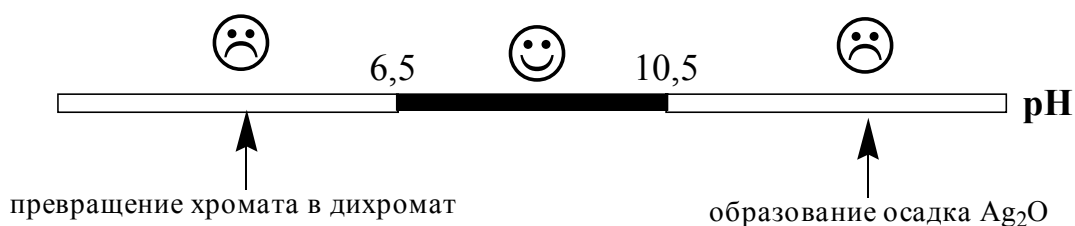
Осадительными индикаторами называются вещества, выделяющиеся из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в точке эквивалентности или вблизи неё.



цвет суспензии AgCl
становится кирпично-красным

Величина произведения растворимости у Ag_2CrO_4 ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$) меньше, чем у AgCl , но растворимость в воде больше ($6,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно). При титровании 0,10 М NaCl 0,10 М раствором AgNO_3 в точке эквивалентности $p\text{Ag} = 4,87$ (табл. 16.1). Следовательно, $p\text{CrO}_4 = pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) - 2p\text{Ag} = 2,2$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Нижней ($p\text{Ag} = 5,4$) и верхней ($p\text{Ag} = 4,3$) границам скачка титрования соответствуют концентрации CrO_4^{2-} , равные, соответственно, $1 \cdot 10^{-1}$ и $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. **Практически обнаружение конечной точки титрования проводят при концентрациях хромат-иона 0,005 – 0,01 моль/л.** Для того чтобы учесть количество титранта, необходимое для образования минимального визуально обнаруживаемого количества Ag_2CrO_4 , проводят контрольный опыт. В качестве модельного титруемого объекта при его выполнении берут суспензию CaCO_3 .

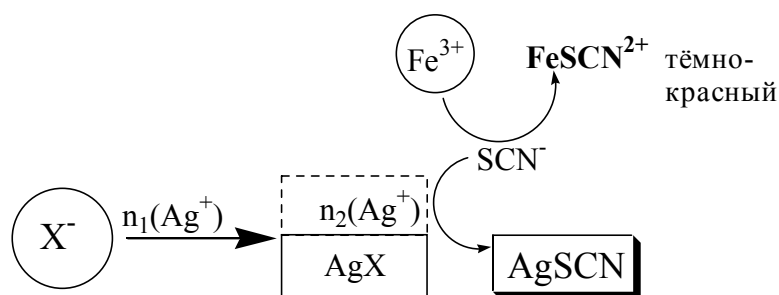
Метод Мора используется для определения хлорид- или бромид-ионов в нейтральных или слабощелочных растворах.



Метод Мора не используется для определения иодид- и тиоцианат ионов. Осадки AgI и AgSCN адсорбируют большое количество хромат-ионов, поэтому чёткое обнаружение конечной точки титрования становится невозможным. При использовании метода Мора в растворе не должны присутствовать катионы (например, Ba^{2+}), образующие малорастворимые окрашенные хроматы.

Метод Фольгарда

В методе Фольгарда в качестве индикатора применяют железоаммонийные квасцы.



Вторую часть аргентометрического титрования по методу Фольгарда иногда выделяют в самостоятельный титриметрический метод анализа – **тиоцианатометрию**. Данный метод используется для определения ионов Ag^+ .

Визуально появление красной окраски можно обнаружить, если концентрация FeSCN^{2+} ($\beta = 1,0 \cdot 10^3$) станет больше, чем $\sim 7 \cdot 10^{-6}$ моль/л. При титровании 0,1 М AgNO_3 0,1 М NH_4SCN нижней границе скачка титрования будет соответствовать $\text{pSCN} = 7,7$, а верхней – 4,3 (pK_s осадка AgSCN равен 11,97). Концентрации тиоцианат-ионов в нижней и верхней границах скачка титрования будут равны, соответственно, $2 \cdot 10^{-8}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Появление окраски тиоцианатного комплекса будет происходить в пределах скачка титрования при концентрации ионов Fe^{3+} :

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{мин}} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{мин}}}{\beta \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{макс}}} = \frac{7 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-5}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

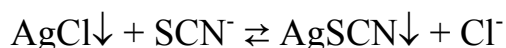
$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{макс}} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{мин}}}{\beta \cdot [\text{SCN}^-]_{\text{мин}}} = \frac{7 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-8}} = 3 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

Практически обнаружение конечной точки титрования проводят при концентрации Fe^{3+} 0,01 – 0,015 моль/л (1-2 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов на 100 мл титруемого раствора).

Титрование по Фольгарду проводят в сильноокислой среде для того, чтобы препятствовать образованию окрашенных гидроксо-комплексов Fe(III) из бесцветного аква-комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Для создания кислой среды используют HNO_3 (или H_2SO_4). Концентрация HNO_3 в титруемом растворе должна быть не менее 0,3 моль/л.

Особенность определения хлоридов

Растворимость AgCl примерно на порядок больше, чем у AgSCN , поэтому осадок AgCl , образовавшийся на первом этапе титриметрического определения, может реагировать со вторым титрантом:



Для титрования расходуется большее, чем необходимо, количество NH_4SCN , и окончательный результат содержит отрицательную погрешность, величина которой может достигать 5%. Для того чтобы такое не происходило, можно провести одну из следующих операций:

- осадок AgCl отделяют от раствора **фильтрованием**;
- **уменьшают площадь поверхности** осадка AgCl – при нагревании или сильном встряхивании осадок подвергается коагуляции;
- **отделяют осадок AgCl от раствора слоем** более тяжелого, чем вода **органического растворителя**, например, нитробензола.

Особенность определения иодидов

Иодид-ионы могут окисляться ионами Fe^{3+} . Поэтому при определении I^- методом Фольгарда к анализируемому раствору **вначале добавляют избыток стандартного раствора AgNO_3** и лишь **затем железоаммонийные квасцы**. Образовавшийся AgI не окисляется ионами Fe^{3+} .

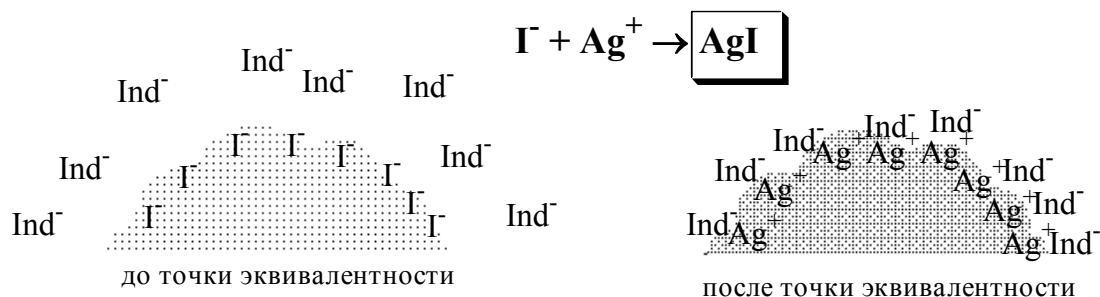
Метод Фаянса

В данном методе для обнаружения конечной точки титрования используют адсорбционные индикаторы.

Адсорбционными индикаторами называются вещества, адсорбция или десорбция которых осадком сопровождается изменением окраски в точке эквивалентности или вблизи неё.

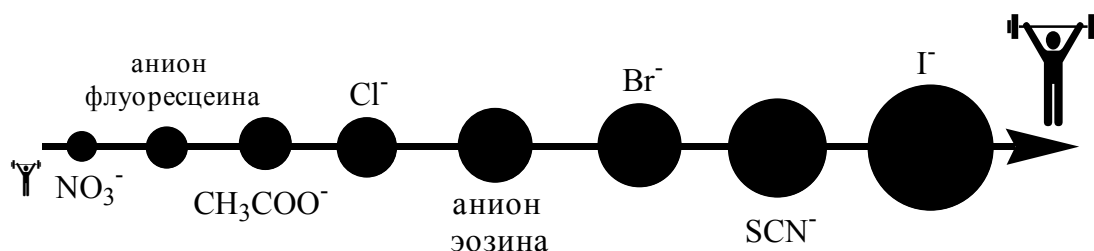
В качестве адсорбционных индикаторов в аргентометрическом титровании чаще всего используют флуоресцеин и его галогенопроизводные (дихлорфлуоресцеин, эозин, флоксин, эритрозин), а также сульфоталеины (бромфеноловый синий), родамины (родамин 6G) и другие вещества. Большинство индикаторов имеют окрашенные анионы. Родамины являются катионными красителями.

Действие индикаторов в методе Фаянса связано с их адсорбцией в качестве противоионов на заряженной поверхности осадка.



В результате адсорбции изменяется электронная структура индикатора и его окраска. Например, флуоресцеин, находящийся в растворе, имеет жёлтую окраску, а адсорбированный на осадке – розовую; эозин, соответственно, оранжевую и красно-фиолетовую.

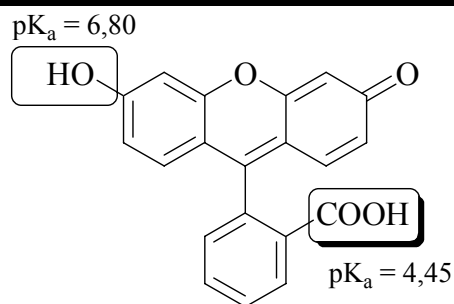
Сами индикаторы не должны выступать в качестве потенциалопределяющих ионов, так как при этом они будут адсорбироваться на осадке до точки эквивалентности. Способность различных анионов замещать друг друга на поверхности осадка галогенида серебра уменьшается в следующем порядке:



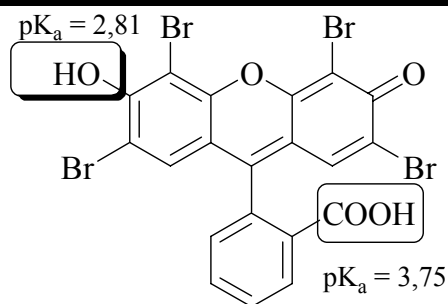
Анион флуоресцеина адсорбируется на осадке слабее всех галогенид-ионов и поэтому может быть использован в качестве индикатора при титровании хлоридов, бромидов и иодидов. Эозин адсорбируется лучше хлорид-ионов. Данный индикатор **нельзя применять для обнаружения конечной точки титрования хлоридов**, так как он будет адсорбироваться на осадке AgCl ещё до достижения точки эквивалентности.

Для того чтобы индикатор мог адсорбироваться на заряженной поверхности осадка, он должен находиться в растворе в ионизированном виде. Ионизация, а, следовательно, и способность индикатора к адсорбции зависят от pH.

Рассмотрим, как влияет pH на индикаторные свойства флуоресцеина и его тетрабромпроизводного – эозина. Данные соединения являются двухосновными кислотами, причём у флуоресцеина более сильными кислотными свойствами обладает карбоксильная группа, а у эозина, вследствие электроноакцепторного действия атомов брома – фенольный гидроксил.



флуоресцеин



эозин

На осадке адсорбируются анионные формы флуоресцеина и эозина, содержащие ионизированный фенольный гидроксил. У флуоресцеина – это дианион, у эозина – моно- и дианион. Исходя из значений pK_a , достаточное количество дианиона флуоресцеина будет находиться в растворе лишь при $pH > 6-7$, поэтому титрование с данным индикатором проводят **при pH 7 – 10** (верхняя граница связана с образованием осадка оксида серебра). Титрование с эозином можно проводить **при pH 2,5-3**. Для создания такой кислотности среды используют уксусную кислоту.

Чёткость обнаружения конечной точки с помощью адсорбционных индикаторов тем выше, чем больше индикатора адсорбируется на осадке. Количество адсорбированного индикатора, в свою очередь, зависит от площади поверхности осадка. Поэтому **при титровании с адсорбционными индикаторами**, в отличие от гравиметрических определений, **стремятся получить осадок с как можно более мелкими частицами**. Присутствие сильных электролитов, вызывающих коагуляцию коллоидных систем, затрудняет обнаружение конечной точки титрования.

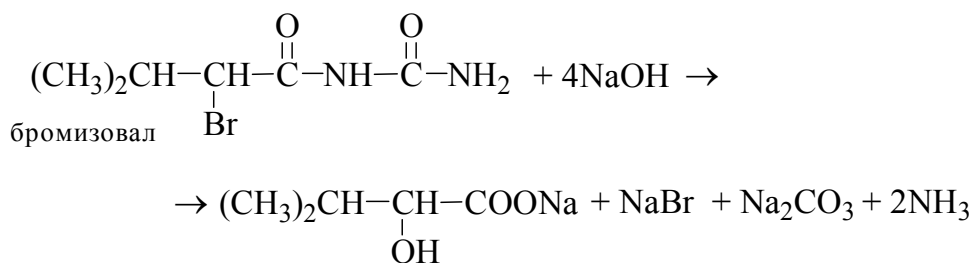
16.2.3. Титранты и стандартные вещества

Основным титрантом, используемым в аргентометрии, является нитрат серебра. Стандартный раствор $AgNO_3$, как правило, готовится как вторичный стандартный раствор. В качестве первичного стандартного вещества для его стандартизации применяют $NaCl$. Для удаления гигроскопической влаги химически чистый хлорид натрия прокаливают при температуре $400-500\text{ }^\circ C$ до постоянной массы. Конечную точку при титровании $NaCl$ стандартизируемым раствором $AgNO_3$ обнаруживают с помощью K_2CrO_4 . Ионы Ag^+ на свету быстро восстанавливаются до металлического серебра, поэтому раствор $AgNO_3$ следует хранить в сосудах тёмного стекла с притёртыми пробками в защищённом от света месте.

В методе Фольгарда в качестве титранта используют NH_4SCN или $KSCN$. Стандартные растворы этих веществ являются вторичными. Для стандартизации применяют стандартный раствор $AgNO_3$.

16.2.4. Применение в фармацевтическом анализе

Несмотря на то, что в состав многих лекарственных веществ входят галогенид-ионы (например, в состав солей различных азотистых оснований), аргентометрия по экономическим соображениям применяется в фармацевтическом анализе не слишком широко. В фармакопейном анализе количественное определение органических лекарственных веществ, содержащих галогенид-ионы, обычно проводят методом кислотно-основного титрования в среде уксусной кислоты. В аптечном анализе такие вещества чаще определяют меркуриметрически. Аргентометрию применяют для количественного определения галогенидов натрия и калия и некоторых органических галогенпроизводных (после их гидролиза в соответствующих условиях). Например



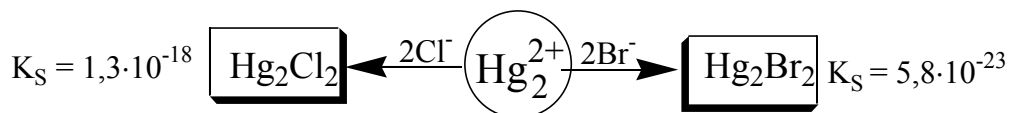
Выбор метода обнаружения конечной точки аргентометрического титрования зависит от природы определяемого вещества, pH раствора и присутствия в нём других соединений. Среди различных вариантов аргентометрических определений чаще всего применяют метод Фольгарда. Метод Мора используется, в основном, для определения хлоридов и бромидов натрия и калия в нейтральных или слабощелочных растворах. Для определения галогенидов в присутствии катионов азотсодержащих органических соединений этот метод не подходит из-за того, что водные растворы большинства таких веществ имеют кислую среду. При попытке нейтрализовать раствор, органическое основание может выпасть в осадок. Метод Фаянса обычно используют для определения иодидов.

Аргентометрия может быть использована также для определения органических веществ, образующих малорастворимые серебряные соли, например, барбитуратов, сульфаниламидов, теофиллина и др.

16.3. Меркурометрическое титрование

Меркурометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на образовании малорастворимых соединений ртути (I).

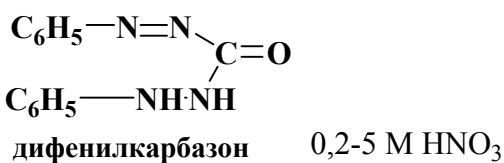
Меркурометрическое титрование используется, главным образом, для определения хлорид- и бромид-ионов:



Иодид ртути (I) неустойчив вследствие протекания реакции диспропорционирования, сопровождающейся образованием Hg_2I_2 и Hg .

В качестве титранта в меркурометрии используют $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Стандартный раствор этого вещества является вторичным. Для приготовления данного раствора навеску $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) растворяют при нагревании в $\sim 0,2$ М HNO_3 . Для восстановления содержащейся в нём примеси Hg^{2+} до Hg_2^{2+} к раствору прибавляют металлическую ртуть (2-3 капли на литр раствора). Затем раствор хорошо взбалтывают и оставляют на сутки. После этого раствор фильтруют и к фильтрату вновь добавляют несколько капель металлической ртути. Для стандартизации приготовленного раствора применяют NaCl . Хранят стандартный раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в склянках тёмного стекла в защищённом от света месте.

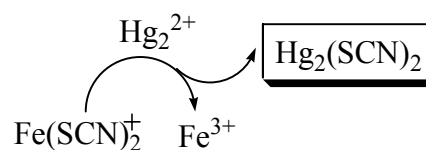
ИНДИКАТОРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МЕРКУРОМЕТРИИ



адсорбционный индикатор!
вносят как можно ближе
к концу титрования



тиоцианатные
комплексы Fe(III)



обесцвечивание

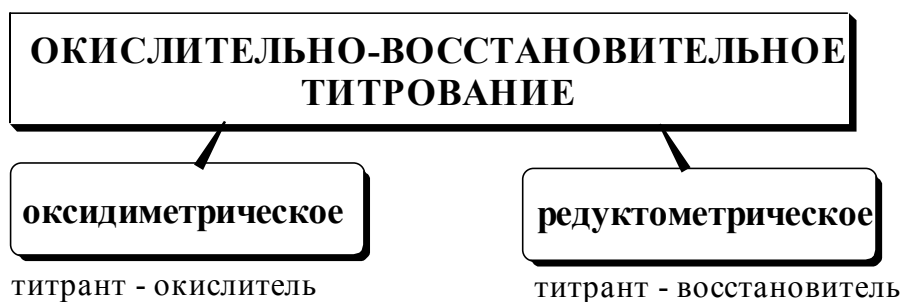
Для того чтобы учесть количество титранта, израсходованное для взаимодействия с индикатором, проводят контрольный опыт

Широкого распространения в практике фармацевтического анализа меркурометрическое титрование не имеет (в отличие от меркуриметрического). Его положительной характеристикой является возможность определения галогенид-ионов в сильноокислых растворах.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

17.1. Общая характеристика и классификация

Окислительно-восстановительным титрованием называется группа титриметрических методов анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций.



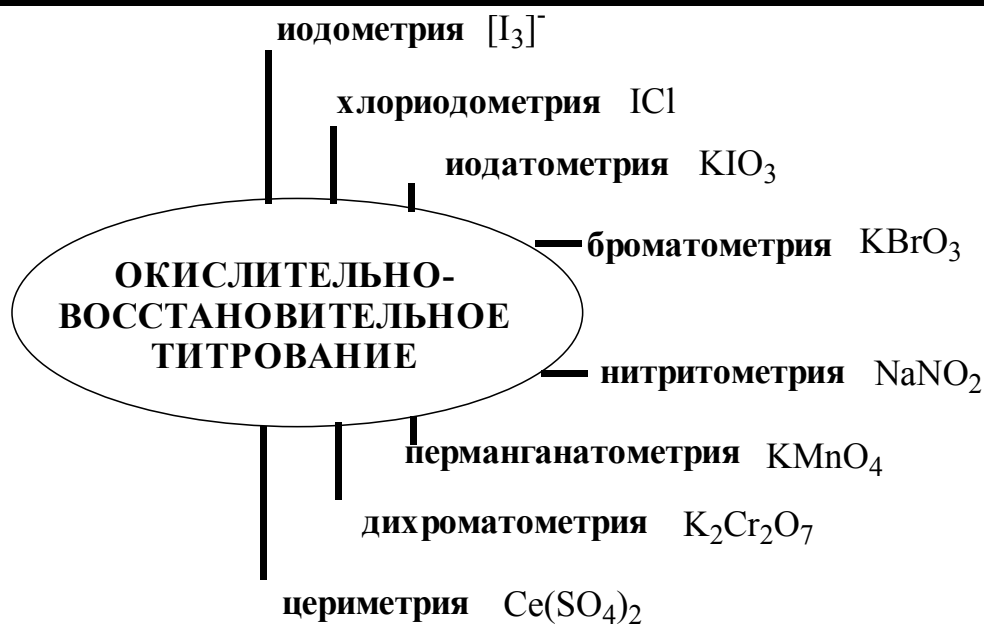
Оксидиметрические методы титрования используются, особенно в фармацевтическом анализе, значительно чаще, чем редуктометрические. Недостатком применения сильных восстановителей в качестве титрантов является то, что их стандартные растворы необходимо защищать от кислорода воздуха, а титрование проводить в атмосфере инертного газа.

Вещества, используемые в качестве титрантов в окислительно-восстановительном титровании, **должны быть сильными окислителями и восстановителями**, а величина ЭДС реакции такой, чтобы реакция между определяемым веществом и титрантом протекала количественно.

Как и в случае других титриметрических методов анализа:

- титрант должен реагировать только с определяемым веществом, и реакция между ними должна протекать стехиометрично;
- реакция, используемая в прямом титровании, должна протекать с приемлемой скоростью и, кроме того, должен существовать способ обнаружения конечной точки титрования.

В фармацевтическом анализе наиболее часто используются следующие методы окислительно-восстановительного титрования.

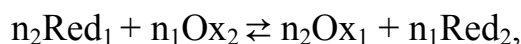


Определяемое вещество может находиться в анализируемом объекте в нескольких степенях окисления, например, Fe(II) и Fe(III) или As(III) и As(V). Перед проведением титрования его необходимо перевести в одну степень окисления, которая реагирует с применяемым титрантом. Для этого образец обрабатывают реагентом, являющимся более сильным восстановителем или окислителем, чем определяемое вещество, и который затем можно будет легко удалить из раствора. В качестве **реагентов-восстановителей** используют различные металлы (цинк, кадмий и др.) и их амальгамы, а также гидразин, сероводород и т.д. В качестве **реагентов**, используемых для **предварительного окисления** определяемых веществ, используют пероксид водорода, персульфат аммония и некоторые другие вещества.

17.2. Кривые титрования

Кривая титрования в окислительно-восстановительном титровании представляет собой зависимость электродного потенциала системы от степени оттитрованности.

Пусть при титровании протекает химическая реакция



в которой Red_1 – определяемое вещество, Ox_2 – титрант.

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

В процессе титрования после добавления каждой очередной порции титранта в системе будет устанавливаться химическое равновесие, при котором $E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$. Величина электродного потенциала, которая устанавливается при таком равновесии, называется **электродным потенциалом системы**. При построении кривой титрования величину потенциала удобнее рассчитывать для того вещества, которое в данных условиях находится в избытке: до точки эквивалентности – это титруемое вещество, после точки эквивалентности – титрант.

Рассмотрим титрование $1,0 \cdot 10^{-2}$ М Fe^{2+} $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствором Ce^{4+} , протекающее в 1 М H_2SO_4 . Величины формальных потенциалов для Fe^{3+}/Fe^{2+} и Ce^{4+}/Ce^{3+} в данных условиях равны, соответственно +0,68 и +1,44 В. Формулы для расчёта электродного потенциала системы в различных точках кривой титрования и рассчитанные по ним значения E приведены в табл. 17.1. Сама кривая титрования показана на рис. 17.1.

Табл. 17.1

Расчёты для построения кривой титрования $1,0 \cdot 10^{-2}$ М Fe^{2+}
 $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствором Ce^{2+} в 1 М H_2SO_4

f	Расчётная формула	E, В
0,10	$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{0'} + 0,059 \lg \frac{f}{1-f}$	0,62
0,50	аналогично	0,68
0,90	аналогично	0,74
0,99	аналогично	0,80
0,999	аналогично	0,86
1,00	$E = \frac{1}{2} \left(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{0'} + E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{0'} \right)$	1,06
1,001	$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{0'} + 0,059 \lg(f-1)$	1,26
1,01	аналогично	1,32
1,10	аналогично	1,38
1,50	аналогично	1,42

Из-за того, что концентрация окисленной формы определяемого вещества, если само оно является восстановителем, либо, наоборот, его восстановленной формы, если определяемое вещество – окислитель, в нулевой точке неизвестна, **кривые окислительно-восстановительного титрования начинают строить с некоторого ненулевого значения f**.

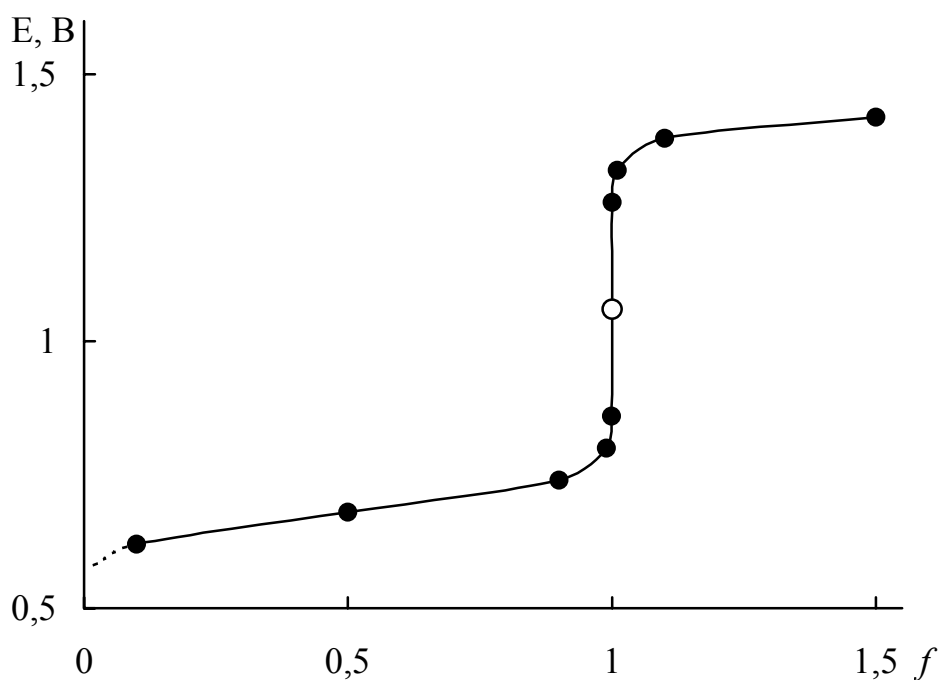


Рис. 17.1. Кривая титрования $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M Fe}^{2+}$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M Ce}^{4+}$ в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

В точке эквивалентности обе полуреакции с точки зрения их использования для расчёта величины электродного потенциала системы оказываются равноценными.

$$E_{\text{т.э.}} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E_{\text{т.э.}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

$$(n_1 + n_2)E_{\text{т.э.}} = n_1 E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + n_2 E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + 0,059 \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}$$

$$[\text{Red}_1] = \frac{n_2}{n_1} [\text{Ox}_2],$$

$$[\text{Red}_2] = \frac{n_1}{n_2} [\text{Ox}_1]$$

$$\frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]} = \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{\frac{n_2}{n_1} [\text{Ox}_2] \cdot \frac{n_1}{n_2} [\text{Ox}_1]} = 1$$

$$E_{\text{т.э.}} = \frac{n_1 E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + n_2 E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'}}{n_1 + n_2}$$

Для рассматриваемого случая $n_1 = n_2 = 1$, поэтому

$$E = \frac{1}{2} \left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} \right)$$

Точка эквивалентности в рассматриваемом случае титрования находится в середине скачка титрования. Если число электронов, принимающих участие в двух полуреакциях, неодинаково, то величина потенциала системы в точке эквивалентности будет ближе к величине стандартного потенциала той полуреакции, в которой участвует больше электронов.

Полученная нами формула для расчёта $E_{\text{т.э.}}$ не является универсальной и подходит лишь для тех случаев, когда в полуреакциях не принимают участие ионы H_3O^+ (либо их концентрация считается равной 1 моль/л), и не изменяется число частиц, являющихся окислителем или восстановителем.

Величина скачка титрования в окислительно-восстановительном титровании **зависит от разности стандартных (формальных) потенциалов окислителя и восстановителя**. Все факторы, влияющие на величину этих потенциалов, оказывают влияние и на величину скачка титрования. Если в реакции, протекающей при титровании, принимают участие протоны, то ход кривой титрования зависит от рН. В отличие от других видов титрования внешний вид кривой окислительного титрования **практически не зависит от концентрации титруемого вещества и титранта**, если только при титровании не изменяется число частиц, как при титровании дихроматом, а также если раствор не разбавлен настолько, что протекающую реакцию уже нельзя считать количественной.

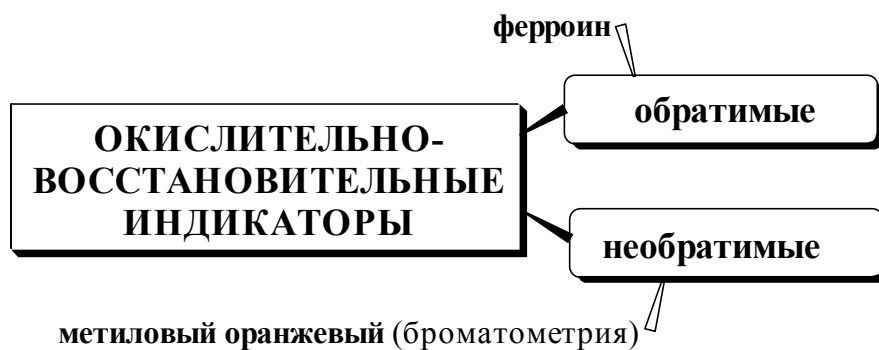
17.3. Способы обнаружения конечной точки титрования. Окислительно-восстановительные индикаторы

Конечную точку окислительно-восстановительного титрования обнаруживают визуальным путём либо с помощью различных инструментальных методов, например, потенциометрически. Визуальное обнаружение может быть проведено по собственной окраске одного из участников протекающей при титровании химической реакции либо с помощью индикаторов.

Индикаторы, используемые для обнаружения конечной точки окислительно-восстановительного титрования, могут быть:

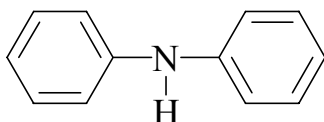


Окислительно-восстановительные индикаторы - вещества, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в точке эквивалентности либо вблизи неё. Такие индикаторы реагируют не на изменение концентрации определённого вещества, а на изменение потенциала системы.



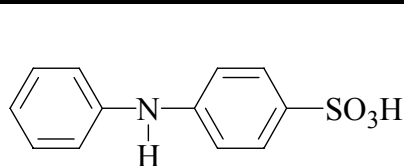
Наиболее часто применяемыми окислительно-восстановительными индикаторами являются дифениламин и его производные, а также хелаты ионов железа с фенантролином или с замещёнными фенантролинами.

Дифениламин



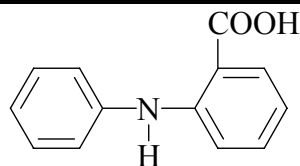
$$E^0 = +0,76 \text{ В}$$

Дифениламин малорастворим в воде (для приготовления его растворов используют концентрированную серную кислоту). Более удобными для практического применения являются водорастворимые аналоги дифениламина, применяемые в виде различных солей.



4-фениламинобензолсульфовая кислота
(дифениламин-4-сульфокислота)

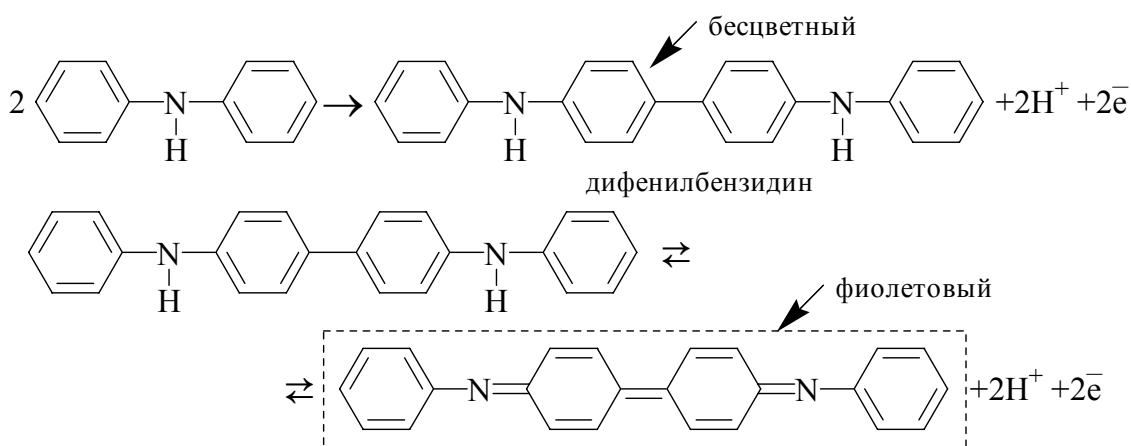
$$E^0 = +0,85 \text{ В}$$



2-фениламинобензолкарбоновая кислота
(N-фенилантраниловая кислота)

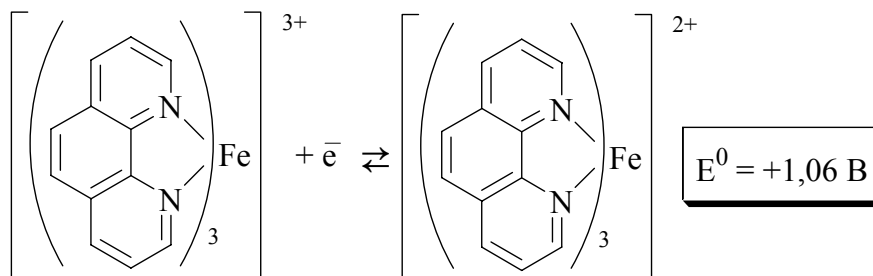
$$E^0 = +1,00 \text{ В}$$

Окисление дифениламина протекает в 2 стадии



Дифениламин и его производные являются одноцветными индикаторами. Их окисленная форма фиолетовая с различными оттенками в зависимости от заместителей, восстановленная – бесцветна. В процессе восстановления индикаторов из группы дифениламина участвуют протоны, поэтому величина электродного потенциала у этих веществ зависит от рН (рядом с формулами приведены значения E^0 для рН 0).

Ферроин – это комплекс катионов железа с фенантролином.



Ферроин - двухцветный индикатор, но интенсивность окраски у различных его форм неодинакова. Восстановленная форма имеет интенсивную красно-оранжевую окраску, окисленная – бледно-голубую. В отличие от дифениламина его окислительно-восстановительные свойства в значительно меньшей степени зависят от рН.

Изменение окраски окислительно-восстановительных индикаторов происходит в некотором интервале определяемого с их помощью свойства системы, в данном случае **электродного потенциала**. Рассмотрим двухцветный индикатор, в полуреакцию с участием которого не входят протоны (либо их концентрация равна 1 моль/л).

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

Будем считать, что для того, чтобы изменение окраски было заметным, концентрация одной окрашенной формы должна стать в 10 раз больше, чем другой. Таким образом, переход окраски индикатора будет происходить в диапазоне

$$0,1 \leq \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \leq 10 \quad \boxed{E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^{0'} \pm \frac{0,059}{n}}$$

Так, изменение окраски одноэлектронного индикатора будет происходить в пределах 120 мВ, двухэлектронного – 60 мВ.

Полученная формула описывает идеальный случай, когда окраски различных форм индикатора имеют одинаковую интенсивность и одинаково воспринимаются глазом. В действительности это обычно не так. Например, переход окраски ферроина в 1 М H₂SO₄ происходит в интервале 1,08 – 1,20 В, при том, что величина формального потенциала данного индикатора при этих условиях равна 1,06 В. Из-за того что восстановленная форма ферроина имеет значительно более интенсивную окраску, чем окисленная, начало перехода окраски визуально обнаруживается лишь тогда, когда концентрация окисленной формы более чем в 2 раза превысит концентрацию восстановленной формы.

В случае одноцветного индикатора, так же, как и в случае одноцветного кислотно-основного индикатора переход окраски зависит ещё и от общей концентрации индикатора в растворе.

$$\begin{aligned} E_{\text{Ind}} &= E_{\text{Ind}}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]_{\text{min}}}{[\text{Red}]} = E_{\text{Ind}}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]_{\text{min}}}{C_{\text{Ind}} - [\text{Ox}]_{\text{min}}} \approx \\ &\approx E_{\text{Ind}}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Ox}]_{\text{min}} - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Ind}} \end{aligned}$$

Как и при других видах титрования конечная точка титрования, обнаруживаемая с помощью индикатора, может в той или иной степени не совпадать с точкой эквивалентности, что приводит к возникновению систематической индикаторной погрешности. Принцип оценки величины такой погрешности при окислительно-восстановительном

титровании заключается в сравнении потенциалов в точке эквивалентности и в конечной точке титрования и дальнейшем определении величины f для конечной точки титрования.

Пример 17.1. *Определить вид и рассчитать величину систематической индикаторной погрешности титрования $1,0 \cdot 10^{-2}$ М Fe^{2+} , $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствором Ce^{4+} в 1 М H_2SO_4 , если конечную точку титрования обнаруживают с помощью а) дифениламина; б) ферроина.*

Как мы уже определили при построении кривой титрования, в точке эквивалентности величина электродного потенциала системы будет равна +1,06 В. Будем считать, что в конечной точке титрования с дифениламином $E \approx +0,75$ В, а с ферроином $\approx +1,15$ В. Следовательно, титрование с первым индикатором будет приводить к появлению отрицательной систематической индикаторной погрешности, а со вторым - положительной.

При $E = +0,75$ В величина степени оттитрованности составит

$$0,75 = 0,68 + 0,059 \lg \frac{f}{1-f}$$

$$\frac{f}{1-f} = 15, \quad f = 0,94$$

Следовательно, величина систематической индикаторной погрешности будет равна $-6,0\%$.

Если титрование заканчивается при $E = +0,70$ В величина систематической индикаторной погрешности равна -31% , а если при $+0,80$ В - $-1,0\%$.

При $E = +1,15$ В значение степени оттитрованности будет равно

$$1,15 = 1,44 + 0,059 \lg(f - 1)$$

$$f - 1 \approx 1 \cdot 10^{-5}$$

Таким образом, величина систематической индикаторной погрешности составит всего лишь $+1 \cdot 10^{-3}\%$.

МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

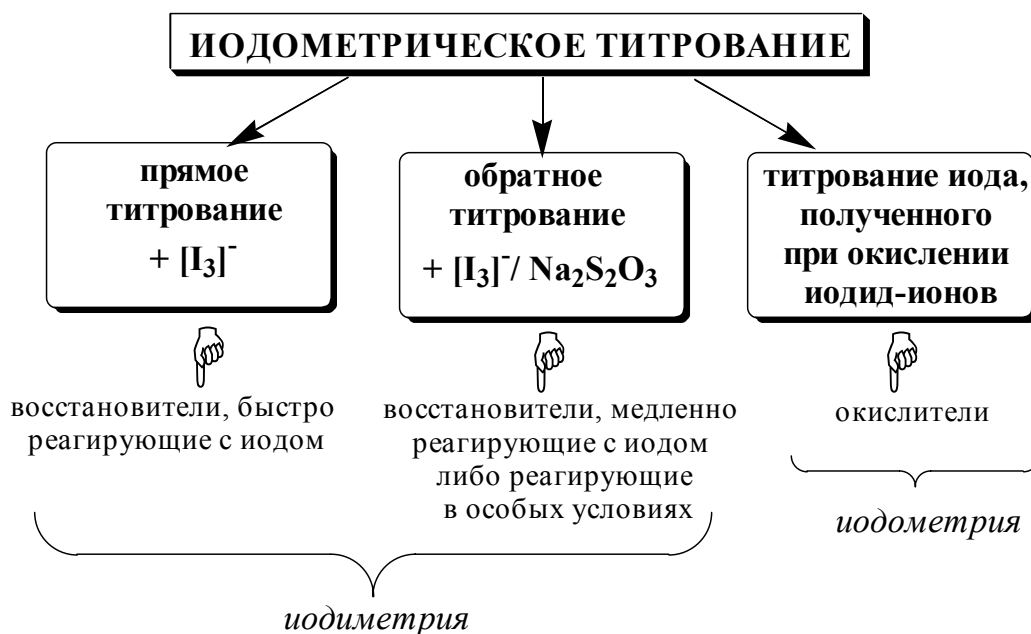
18.1. Иодометрическое титрование

Иодометрическим титрованием называется *титриметрический метод анализа, основанный на определении количества иода, затраченного для реакции с веществом, обладающим восстановительными свойствами, или выделившегося в результате реакции KI с веществом, обладающим окислительными свойствами.*

В основе иодометрических определений лежит равновесие



Величина стандартного электродного потенциала системы $[I_3]^-/3I^-$ относительно невелика, поэтому в иодометрических определениях могут быть использованы как окислительные свойства иода, так и восстановительные свойства иодида.



Иодометрическое титрование может быть использовано для определения большого круга веществ различной химической природы. Оно достаточно часто применяется в фармацевтическом анализе.

Титранты и стандартные вещества

В качестве титрантов в иодометрическом титровании используют иод (трийодид) и тиосульфат натрия.

Растворимость иода в воде при 20 °С составляет примерно $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В присутствии KI за счёт протекания реакции образования $[I_3]^-$ растворимость иода заметно увеличивается

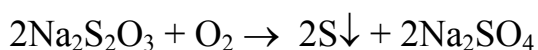
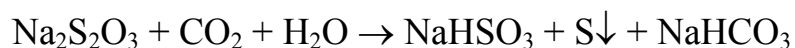
Содержание молекулярного иода в полученном растворе оказывается значительно меньшим по сравнению с $[I_3]^-$, поэтому такой раствор следовало бы называть раствором трийодида. Однако, поскольку I_2 и $[I_3]^-$ ведут себя в окислительно-восстановительных реакциях практически одинаково, раствор, полученный при растворении I_2 в присутствии KI, традиционно называют раствором иода.

Стандартный раствор иода может быть первичным или вторичным. Образец иода, используемый для получения первичного стандартного раствора, подвергают дополнительной очистке. Очищаемый образец иода вначале растирают с KI (для удаления хлора и брома) и CaO (для удаления воды), а затем подвергают возгонке.

Если раствор иода готовится как вторичный стандартный раствор, то его необходимо подвергнуть стандартизации. В фармацевтической практике раствор иода обычно стандартизируют с помощью стандартного раствора $Na_2S_2O_3$.

Основными процессами, ведущими к изменению концентрации $[I_3]^-$ в стандартном растворе, являются улетучивание иода и окисление I^- до I_2 кислородом воздуха. Последний процесс ускоряется на свету и в присутствии катионов некоторых металлов. Из всего этого следует, что стандартный раствор иода следует хранить в прохладном и защищённом от света месте в сосудах тёмного стекла с притёртыми пробками. Кorkовые или резиновые пробки для укупорки сосудов использовать нельзя.

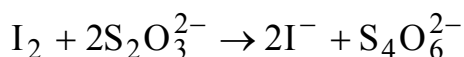
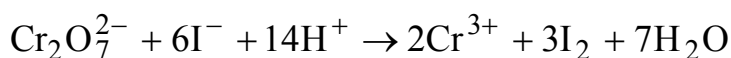
Для приготовления стандартного раствора тиосульфата натрия используют $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Это вещество является неустойчивым. Оно легко подвергается выветриванию, взаимодействует в растворе с CO_2 , может окисляться кислородом воздуха и разлагаться тиобактериями



Стандартный раствор тиосульфата натрия является вторичным. Для его приготовления навеску $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в свежепрокипячённой воде. Для увеличения pH в раствор добавляют немного безводного Na_2CO_3 . После приготовления раствор $Na_2S_2O_3$ выдерживают несколько суток в закрытом сосуде в защищённом от света мес-

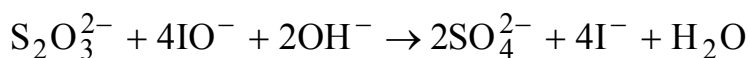
те, а затем подвергают стандартизации. Стандартный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ хранят в сосудах тёмного стекла с притёртыми пробками в защищённом от света месте. Для предотвращения взаимодействия данного вещества с CO_2 сосуды защищают хлоркальциевыми трубками. Для того чтобы в растворе не развивались тиобактерии, к нему можно добавить небольшое количество антисептика: фенола, бензоата натрия, хлороформа и др.

Для стандартизации растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ используют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ либо стандартный раствор иода. Реакции $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другими сильными окислителями протекают нестехиометрично, поэтому стандартизацию тиосульфата натрия проводят способом титрования заместителя:



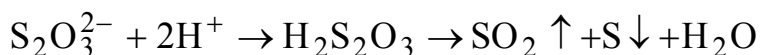
Первую из данных реакций проводят в кислой среде (H_2SO_4) и в присутствии 3-4-кратного избытка KI . Иодид-ионов должно хватить не только на реакцию с дихроматом калия, но и на растворение образующегося иода. Реакция взаимодействия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KI требует некоторого времени, поэтому после смешивания реагентов колбу закрывают стеклом и оставляют в защищённом от света месте на 5-10 минут. После этого раствор разбавляют водой (для уменьшения кислотности) и титруют выделившийся иод стандартизируемым раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Реакцию взаимодействия иода с тиосульфатом натрия **проводят при pH 0 – 7**. В щелочной среде иод превращается в иодид и гипоиодит, который окисляет тиосульфат не до тетраионата, как I_2 , а до сульфата.



Если титрование иода тиосульфатом натрия проводить в щелочной среде, то результаты определения концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе окажутся завышенными. Верхняя граница значений pH, допустимых для проведения реакции иода с тиосульфатом, зависит от концентрации взаимодействующих веществ. Для $1 \cdot 10^{-1}$ М растворов pH должен быть меньше 7,6, а для $1 \cdot 10^{-3}$ М – меньше 5.

В сильноокислой среде тиосульфат разрушается



Эта реакция протекает более медленно, чем реакция с иодом, поэтому титрование иода тиосульфатом натрия можно проводить и при доста-

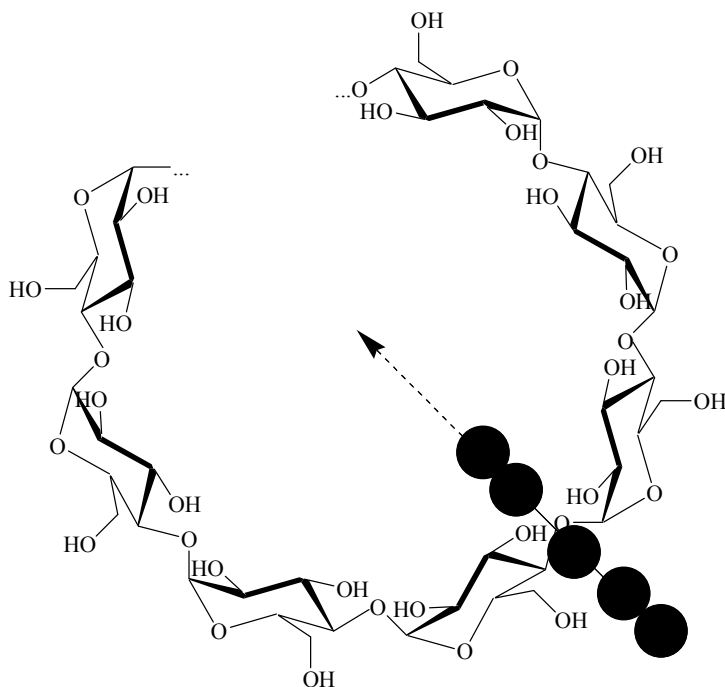
точно высокой кислотности раствора, если раствор тиосульфата прибавлять по каплям и реакционную смесь тщательно перемешивать.

Обнаружение конечной точки титрования

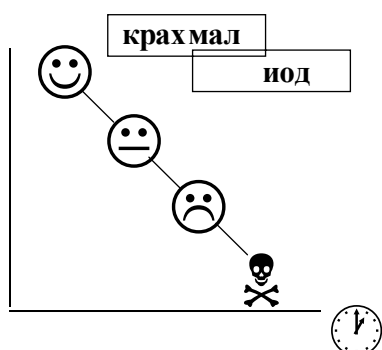
Конечную точку титрования в иодометрии обнаруживают по собственной окраске иода, по исчезновению или появлению окраски иодкрахмального комплекса либо инструментальными методами.

Предел обнаружения иода по собственной жёлто-оранжевой окраске равен приблизительно $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л $1/2I_2$. Конечную точку титрования возможно обнаруживать при работе с 0,02 М и более концентрированными растворами. Предел обнаружения иода можно понизить, если к раствору прибавить немного неполярного органического растворителя (CCl_4 , $CHCl_3$ и т.п.), экстрагирующего иод.

Специфическим индикатором, используемым в иодометрическом титровании, является крахмал, образующий с иодом соединение синего цвета. Предел обнаружения иода по реакции с крахмалом в 25-50 раз ниже, чем по собственной окраске. Появление синей окраски обусловлено взаимодействием иода с амилозой. Реакция между этими веществами требует обязательного присутствия иодид-ионов. Полиидиды (главным образом $[I_5]^-$), образующиеся при взаимодействии I_2 и I^- , проникают внутрь спирали амилозы, образуя окрашенный продукт. Иод может взаимодействовать и с амилопектином, но продукт реакции окрашен в красный цвет. Окрашенные соединения образуются также при взаимодействии иода с поливиниловым спиртом, циклодекстринами и другими веществами, в структуре которых имеются каналы или полости



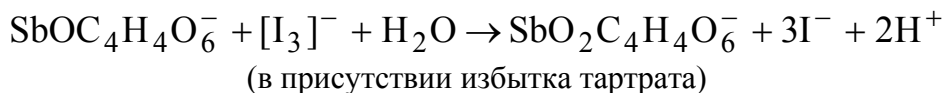
Чувствительность реакции иода с крахмалом уменьшается при нагревании раствора. Вследствие гидролиза крахмал нельзя применять для обнаружения иода в сильноокислых растворах.



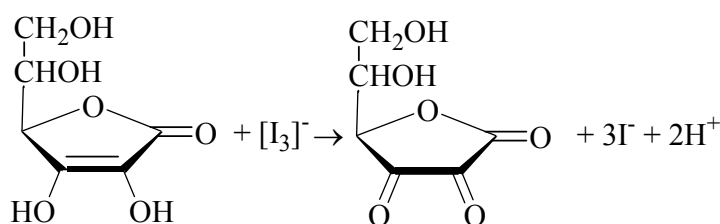
Крахмал следует добавлять к титруемому раствору с таким расчётом, чтобы время контакта его с иодом было минимальным, поскольку это может привести к нежелательным последствиям: окислению крахмала иодом, коагуляции крахмала в присутствии иода, выпадению осадка иодкрахмального комплекса. Поэтому **если в титруемом растворе содержится иод** (титрование избытка иода при обратном титровании или титрование иода, образовавшегося при окислении KI), **то крахмал следует добавлять незадолго до достижения конечной точки титрования**, когда окраска раствора станет бледно-жёлтой («соломенно-жёлтой»). Титрование в данном случае заканчивают при исчезновении синей окраски иодкрахмального комплекса. **В случае прямого титрования раствором иода крахмал добавляют в начале титрования.** О наступлении конечной точки титрования свидетельствует появление синей окраски соединения крахмала с иодом.

Способы иодометрического титрования и его применение в фармацевтическом анализе

Прямое титрование раствором иода используется для определения веществ, взаимодействие которых с иодом протекает стехиометрично и быстро. Таким образом можно определять, соединения As(III), Sb(V), SO₂ и другие сильные восстановители.

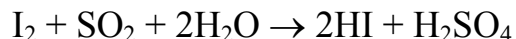


Из органических веществ прямым иодометрическим титрованием может быть определена, например, аскорбиновая кислота.



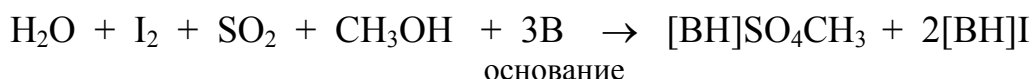
Определение аскорбиновой кислоты проводят в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде (в щелочной окисление протекает более глубоко – с разрывом лактонного цикла)

Реакция взаимодействия иода с SO₂



протекает только в присутствии воды. Методика определения небольших количеств гигроскопической и кристаллизационной воды, основанная на данной реакции, была предложена в 1935 году Карлом Фишером. **Реактив Карла Фишера** представляет собой смесь растворов I₂ в безводном метаноле и SO₂ в безводном пиридине (либо 2 отдельных раствора). Вместо метанола могут быть использованы диметилформамид, пропанол, *трет*-бутанол и другие высшие спирты. В качестве основного компонента, необходимого для связывания выделяющихся протонов, можно брать не только пиридин, но и этаноламин, имидазол, ацетат натрия.

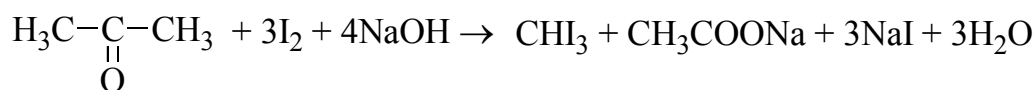
Суммарное уравнение реакции взаимодействия реактива Карла Фишера с водой имеет следующий вид



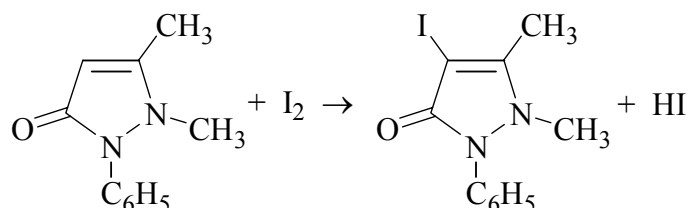
Реактив Карла Фишера готовится как вторичный стандартный раствор. Его стандартизацию проводят по навеске воды, раствору воды в метаноле, некоторым кристаллогидратам.

Реактив Карла Фишера имеет коричневую окраску. При взаимодействии с водой она переходит в бледно-жёлтую. Конечную точку титрования можно обнаружить по появлению коричневой окраски при добавлении лишней капли титранта, а также потенциометрически либо амперометрически.

Реакции окисления многих, особенно органических, веществ иодом протекают медленно, и могут быть применены лишь для обратного титрования. **Обратное иодометрическое титрование** используется для определения различных альдегидов, например, формальдегида, глюкозы; веществ, вступающих в иодоформную реакцию, например, ацетона; гидразидов, например, противотуберкулёзного лекарственного вещества изониазида; семикарбазидов, например, фурацилина; тиоэфиров, например, аминокислоты метионина; а также пенициллина, антипирина, кофеина и других веществ. Иод является достаточно слабым окислителем, поэтому во многих случаях окисление определяемого вещества проводится в щелочной среде и окислителем является, собственно, не иод, а гипоиодит. После завершения реакции раствор подкисляют серной кислотой и затем титруют избыток иода стандартным раствором Na₂S₂O₃.

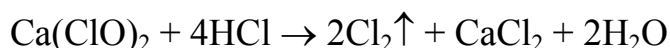


Иодометрическое титрование может быть основано не на обычном окислении иодом, а на других процессах. Например, иодометрическое определение антипирина основано на реакции электрофильного замещения и проводится в слабокислой среде (ацетатный буферный раствор).



Титрование иода, образовавшегося в результате взаимодействия вещества с KI, используется для определения различных окислителей, например, соединений, содержащих активный хлор, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr(VI) , MnO_4^- , H_2O_2 и органических пероксидов и др., а также для определения избытка титранта-окислителя в броматометрии, дихроматометрии, цериметрии и в других методах окислительно-восстановительного титрования. Окисление иодид-ионов до иода протекает медленно. По этой причине прямое титрование перечисленных веществ раствором KI невозможно и приходится прибегать к титрованию заместителя. Более подробно среди многочисленных случаев такого иодометрического титрования мы рассмотрим определение веществ, содержащих активный хлор, а также ионов Cu^{2+} .

Активным хлором называется такой хлор, который выделяется в свободном виде при взаимодействии вещества с хлороводородной кислотой. Массовая доля (%) активного хлора в веществе равна массе Cl_2 , который образуется при взаимодействии 100 г вещества с избытком HCl. Например, при взаимодействии 100 г Ca(ClO)_2 с избытком HCl

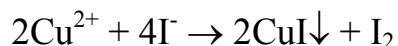


выделяется 99,2 г Cl_2 , поэтому массовая доля активного хлора в химически чистом гипохлорите кальция составляет 99,2%.

На практике активный хлор определяют как массу хлора, который способен выделить из раствора KI столько же иода, что и 100 г данного вещества. Выделившийся иод затем титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. Титр 0,1000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ по активному хлору равен $3,546 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Стандартизируют по содержанию актив-

ного хлора такие вещества как хлорная известь (содержание активного хлора не менее 32%), хлорамин Б (25-29%), пантоцид (не менее 50%) и др.

Определение ионов Cu^{2+} основано на реакции



Величина стандартного электродного потенциала для системы $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}\downarrow$ равна +0,86 В, поэтому данная окислительно-восстановительная реакция возможна. Выделившийся иод титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Определение проводят при pH 2-4 для предотвращения образования гидроксокомплексов меди и в присутствии избытка I^- .

Иодометрическое титрование используется не только для определения меди в различных объектах, но и для косвенного определения органических веществ, взаимодействующих с ионами Cu^{2+} . Например, так можно определять никотиновую кислоту, образующую с ионами меди малорастворимую комплексную соль.

18.2. Хлориодометрическое титрование

Хлориодометрическое титрование – *титриметрический метод анализа, в котором в качестве титранта используется монохлорид иода.*

В зависимости от условий монохлорид иода может восстанавливаться до I^- или I_2 :

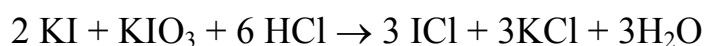


В фармацевтическом анализе обычно используется такое титрование, при котором продуктом восстановления ICl является I^- .

Хлориодометрическое титрование, в целом, похоже на иодометрическое. Хлорид иода является более сильным окислителем, чем иод и более сильным электрофилом, что позволяет использовать его в качестве реагента в реакциях иодирования органических соединений. Растворы ICl более устойчивы, чем растворы $[\text{I}_3]^-$.

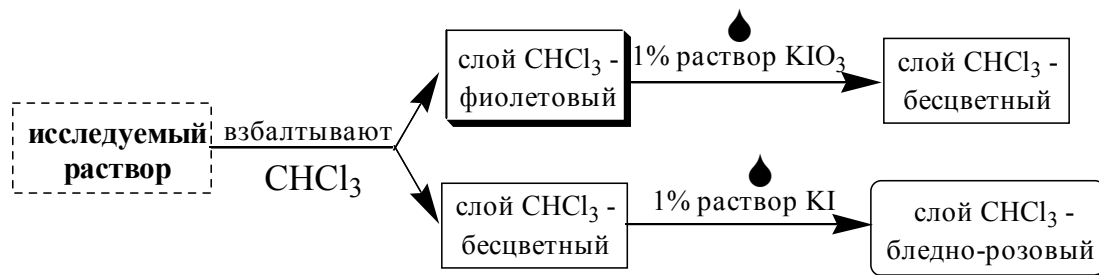
Монохлорид иода представляет собой ионное соединение и находится в растворе HCl в виде комплекса $\text{I}^+[\text{ICl}_2]^-$.

Стандартный раствор ICl является вторичным. Это вещество получают окислением иодида калия иодатом калия в присутствии HCl :



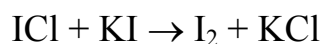
Раздел 2

Для того чтобы убедиться, что в растворе не осталось избытка иодида или иодата, поступают следующим образом



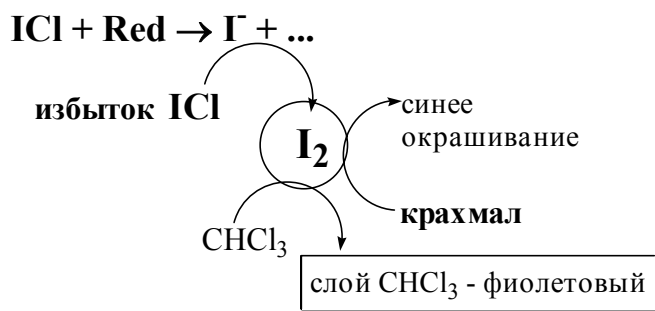
После проведения данных операций смеси дают некоторое время отстояться и затем водную фазу переносят в мерную колбу и доводят водой до метки. Растворы ICl при условии того, что они содержат достаточное количество HCl , довольно устойчивы. Их хранят в сосудах тёмного стекла в защищённом от света месте.

Стандартизацию раствора ICl обычно проводят способом иодометрического титрования. К стандартизируемому раствору прибавляют избыток KI и оставляют в защищённом от света месте на 15 минут.

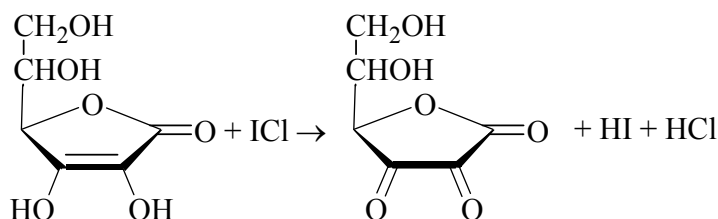


Выделившийся иод титруют стандартным раствором $Na_2S_2O_3$.

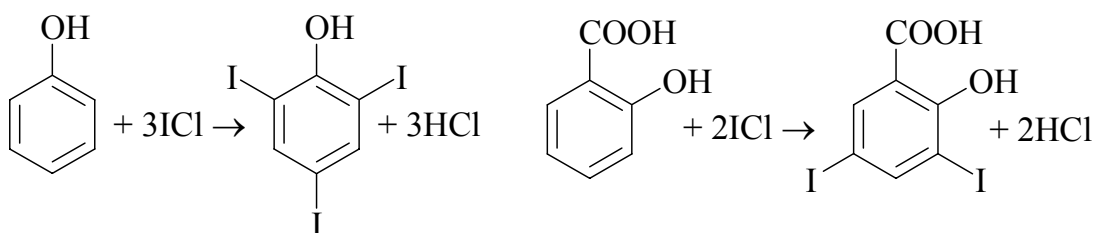
Конечную точку хлориодометрического титрования обнаруживают с помощью электрохимических методов (потенциометрия, амперометрия) либо визуально:



Хлориодометрическое титрование проводится в кислой, нейтральной или слабощелочной среде (но не щелочной или сильнощелочной из-за превращения I^+ в IO^-) и может быть прямым или обратным. В случае **прямого титрования** определяемое вещество титруют стандартным раствором ICl . Таким образом можно определять, например, аскорбиновую кислоту, а также $As(III)$, $Sb(III)$, $Sn(II)$ и т.д.



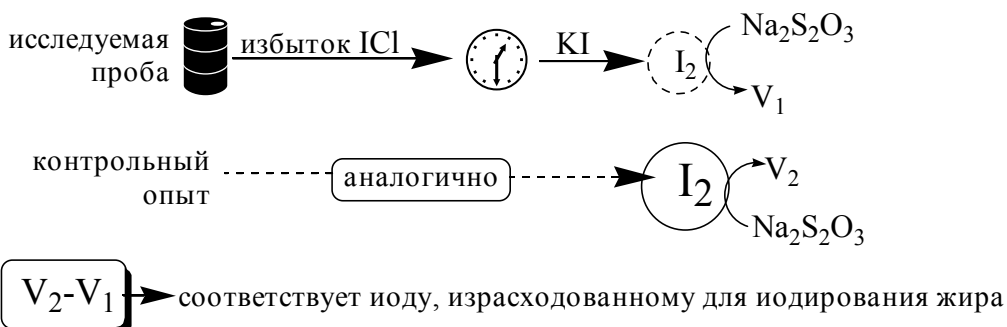
При обратном титровании к определяемому веществу добавляют точное количество взятого в избытке стандартного раствора ICl . После протекания реакции (если необходимо реакцию смесь нагревают) избыток ICl восстанавливают иодидом калия до I_2 , который титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Таким образом можно, определять различные органические вещества, способные вступать в реакцию S_E с I^+ : фенолы, сульфаниламиды, производные *n*-аминобензойной кислоты, гетероциклические соединения (этакридина лактат) и т.п.



Обратное хлориодометрическое титрование используется также для определения органических веществ, в молекулах которых имеются кратные связи, и которые способны вступать в реакцию A_E . Подобная реакция положена, например, в основу определения иодного числа. **Иодным числом** называют массу иода (г), присоединяющегося к 100 г органического вещества. Иодное число характеризует степень ненасыщенности органического соединения и используется для качественной характеристики различных жиров и масел.



Определение иодного числа проводят следующим образом:

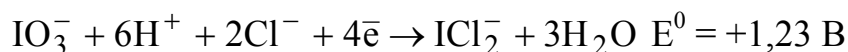
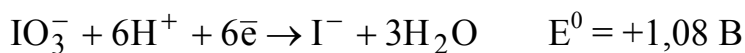


18.3. Иодатометрическое титрование

Иодатометрическое титрование - *титриметрический метод анализа, в котором в качестве титранта используется KIO_3 .*

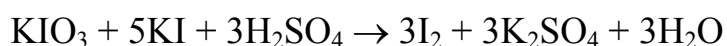
Раздел 2

В зависимости от условий проведения титрования иодат может восстанавливаться до различных продуктов: в кислой среде - до иодида, в 3 – 9 М HCl - до монохлорида иода:

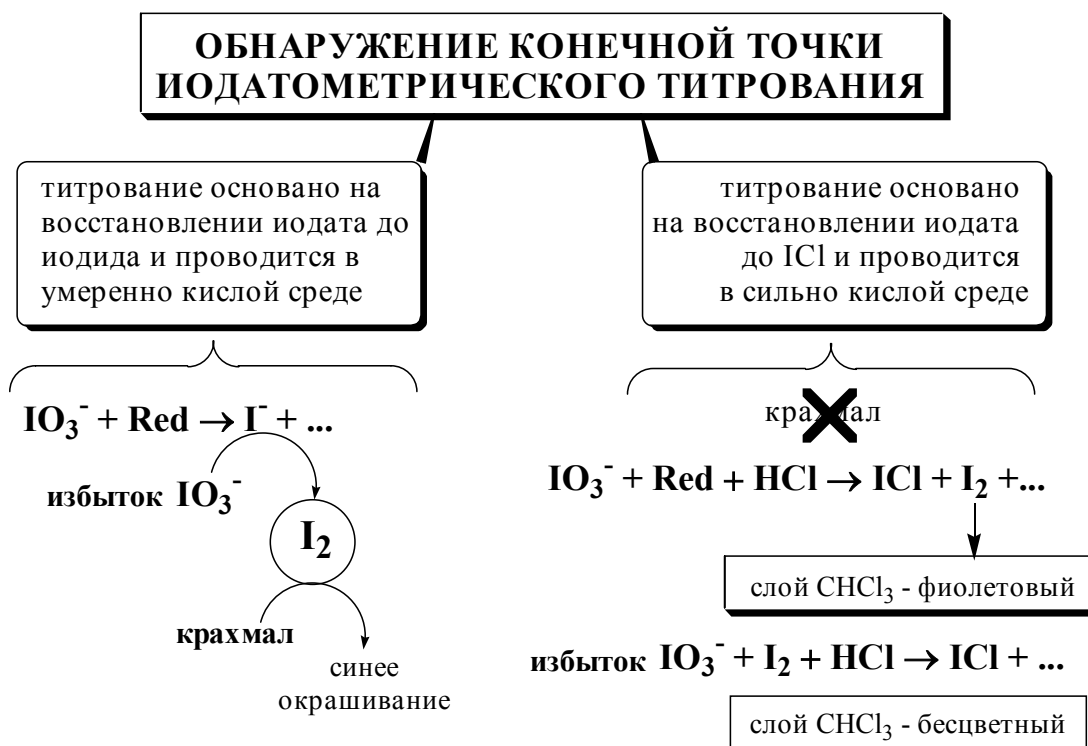


Обратите внимание, что факторы эквивалентности KIO_3 в первой и второй реакциях различны. «По умолчанию», согласно Государственной фармакопее СССР, величина $f_{\text{экв}}$ KIO_3 при приготовлении его стандартного раствора принимается равной 1/6. Если иодатометрическое определение основано на второй полуреакции, то эта величина утрачивает свой смысл и лишь усложняет расчёты.

Иодат калия обладает всеми свойствами первичного стандартного вещества, поэтому стандартные растворы этого вещества можно готовить по точной навеске KIO_3 . При необходимости стандартизацию растворов проводят иодометрически. Вначале проводят реакцию

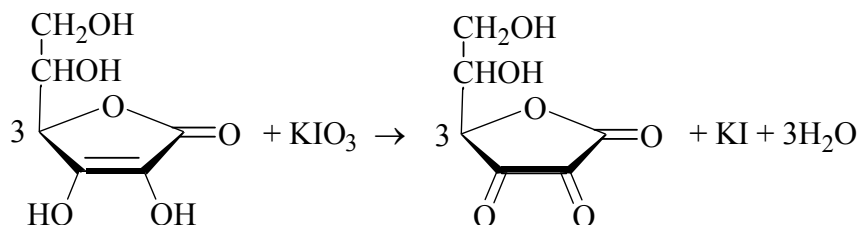


Затем выделившийся иод титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

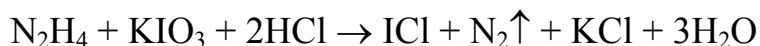


В качестве примера использования иодатометрического титрования в фармацевтическом анализе рассмотрим определение аскорбиновой кислоты и веществ, в молекуле которых содержится остаток гидразина.

Иодатометрическое определение аскорбиновой кислоты похоже на её хлориодометрическое определение. Оно проводится в умеренно кислой среде и сопровождается восстановлением иодата до иодида. Конечную точку титрования обнаруживают с помощью крахмала.



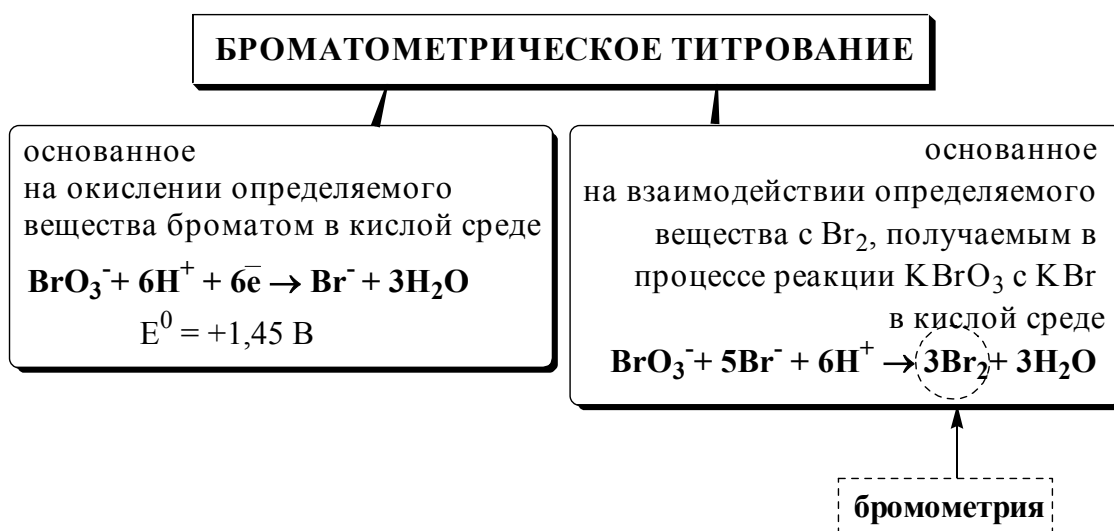
Иодатометрическое определение гидразина и его производных, а также соединений Sb(+3), As(+3), Tl(+1) и т.д. проводится при больших концентрациях HCl и сопровождается восстановлением титранта до монохлорида иода (или, точнее, до ICl_2^-). Например, определение гидразина основано на следующей реакции



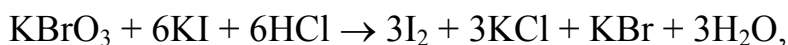
Конечную точку титрования при таких определениях обнаруживают по обесцвечиванию хлороформного слоя.

18.4. Броматометрическое титрование

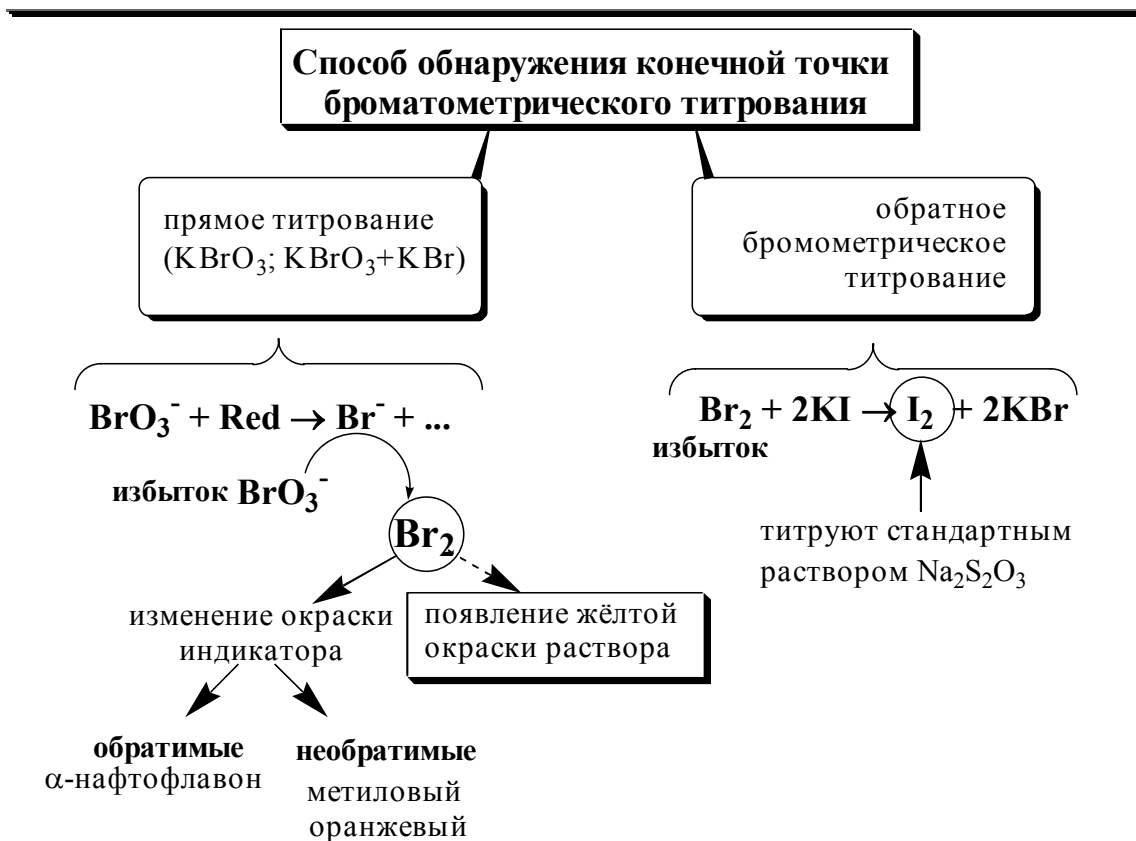
Броматометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на применении в качестве титранта KBrO_3 .



Стандартный раствор KBrO_3 можно готовить по точной навеске этого вещества. Стандартизацию раствора проводят иодометрически:



Выделившийся иод титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



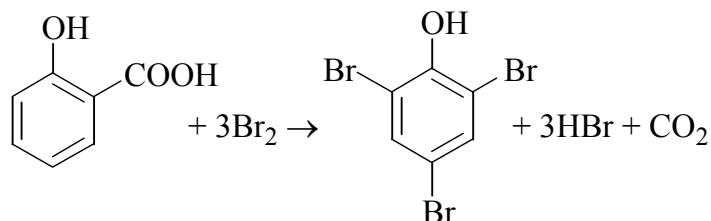
Прямое броматометрическое титрование может быть использовано для определения Sb(III), As(III), гидразина, аскорбиновой кислоты, щавелевой кислоты и др. Например:



Бромид калия в титруемый раствор не добавляют, бромид-ионы образуются в результате восстановления титранта. После того как всё определяемое вещество вступит в реакцию, избыточная порция титранта начнёт взаимодействовать с бромид-ионами. При этом образуется Br₂, что приводит к исчезновению окраски метилового оранжевого.

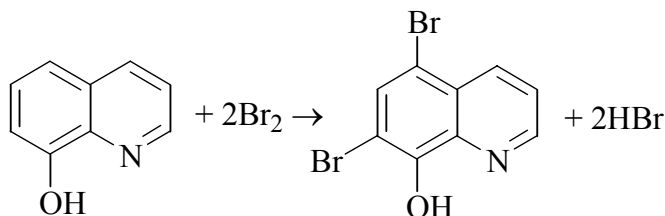
Броматометрические определения ведут в присутствии избытка KBr, который добавляют в раствор определяемого вещества или в раствор титранта. Нейтральный раствор, содержащий KBrO₃ и KBr (**бромид-броматная смесь**), устойчив, поскольку данные вещества взаимодействуют друг с другом только в кислой среде. Иногда броматометрические определения основаны на окислении определяемого вещества (например, таким образом определяют As(III), образующийся при восстановлении гидразином As(V), полученного при минерализации мышьяксодержащего лекарственного вещества осарсола), но чаще подобное титрование используется для определения органических веществ, вступающих в реакции S_E (фенолы, ароматические амины)

или A_E (органические вещества, содержащие в молекуле кратные связи) с бромом. Например, бромометрически можно определять фенол, тимол, салициловую кислоту, стрептоцид, хинин и другие вещества.



Бромометрическое определение органических веществ может быть прямым или обратным. Чаще используется обратное титрование, однако, если взаимодействие вещества с бромом протекает с приемлемой скоростью, можно применять и прямое титрование. Например, прямым бромометрическим титрованием определяют тимол, хинин и др.

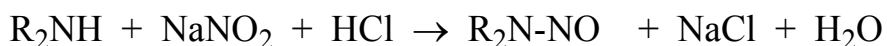
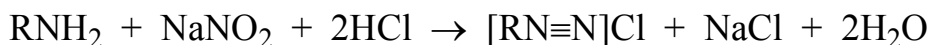
Бромометрическое титрование может быть использовано для **косвенного определения** катионов некоторых металлов. Вначале определяемый ион осаждают в виде малорастворимого комплекса с органическим лигандом, например, Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и др. в виде комплекса с 8-гидроксихинолином. Затем осадок отфильтровывают, растворяют в HCl и определяют лиганд, вошедший в его состав, бромометрически:



18.5. Нитритометрическое титрование

Нитритометрическое титрование - *титриметрический метод анализа, основанный на применении в качестве титранта NaNO_2 .*

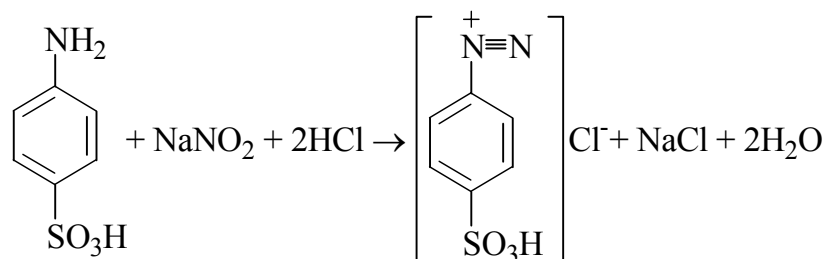
В фармацевтическом анализе данное титрование используется для количественного определения первичных и вторичных ароматических аминов, а также гидразидов. В основе определения первичных ароматических аминов лежит реакция диазотирования, вторичных аминов - образование N-нитрозопроизводных, гидразидов – образование азидов.



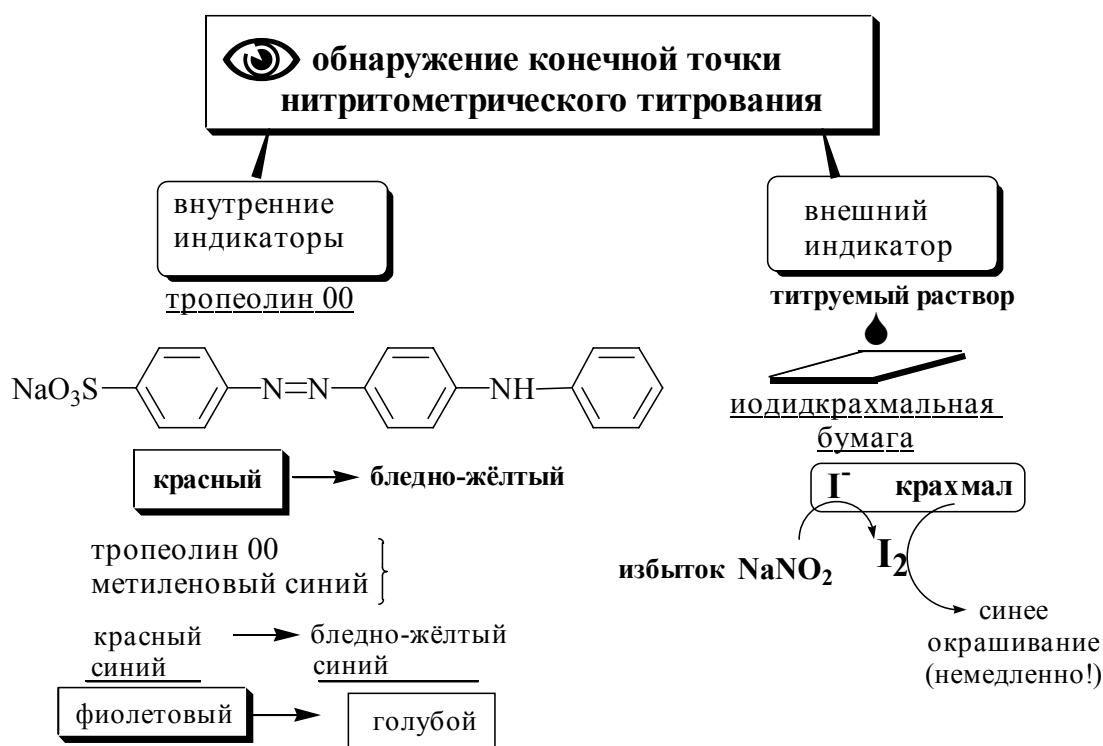
Раздел 2



Стандартный раствор NaNO_2 является вторичным. В качестве первичного стандартного вещества для его стандартизации обычно используют сульфаниловую кислоту.



Обнаружение конечной точки нитритометрического титрования проводят электрохимическими методами (например, потенциометрически) или визуально



Нитритометрические определения проводят **в кислой среде** (HCl) и **в присутствии катализатора** (KBr). Реакция взаимодействия NaNO_2 с титруемым органическим веществом протекает во времени, поэтому **добавление титранта следует проводить медленно**. Вначале стандартный раствор титранта прибавляют со скоростью 2 мл в минуту, а в конце титрования (примерно за 0,5 мл до эквивалентного количества) - 1 капля в минуту. Титрование проводят при температуре 15–20 °С (в некоторых случаях при охлаждении до 0–5 °С). Выбор та-

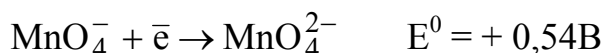
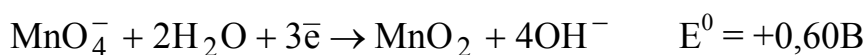
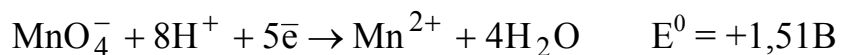
кого температурного интервала обусловлен тем, что при более высоких температурах может происходить разрушение образующихся продуктов реакции (солей диазония), а при более низких температурах – уменьшение скорости и без того медленного взаимодействия титранта с определяемым веществом.

Нитритометрическое титрование является фармакопейным методом определения первичных ароматических аминов, например, сульфаниламидов или производных *n*-аминобензойной кислоты (анестезина, новокаина). Нитритометрическому определению может предшествовать гидролиз определяемого вещества (парацетамол) или восстановление нитрогруппы (левомицетин). Кроме первичных ароматических аминов нитритометрически могут быть количественно определены вторичные ароматические амины (например, местный анестетик тетракаин, или дикаин) и гидразиды (например, изониазид).

18.6. Перманганатометрическое титрование

Перманганатометрическим титрованием называется *титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта $KMnO_4$.*

Перманганатометрическое титрование чаще всего проводят в кислой среде, реже - в нейтральной или щелочной. **Для создания кислой среды применяют серную кислоту.** Азотная кислота, в особенности содержащая оксиды азота, сама является сильным окислителем, а хлороводородная, наоборот, может окисляться титрантом.

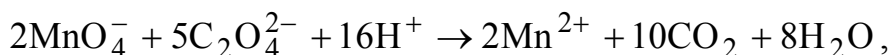


Стандартный раствор $KMnO_4$ является вторичным. **Приготовление и стандартизация данного раствора имеет ряд особенностей.** Свежеприготовленный раствор кипятят в течение 10 минут, а затем выдерживают несколько дней для того, чтобы прошли процессы окисления органических веществ, которые могут содержаться в воде. Образовавшийся осадок MnO_2 следует обязательно удалить, так как данное вещество катализирует восстановление перманганата. Диоксид марганца отфильтровывают с помощью стеклянного (но не бумажного!) фильтра.

Стандартные растворы $KMnO_4$ следует хранить в сосудах тёмного стекла с притёртыми пробками. Концентрация $KMnO_4$ в растворе с течением времени постепенно уменьшается. Особенно неустойчивы

разбавленные растворы KMnO_4 . При длительном хранении раствора KMnO_4 на стенках сосуда может образовываться коричневый налёт MnO_2 . **Сосуды, стенки которых покрыты таким налётом, использовать для дальнейшего хранения раствора KMnO_4 нельзя.**

Стандартизацию растворов KMnO_4 проводят каждый раз перед применением. В качестве первичного стандартного вещества используют $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а также $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fe , As_2O_3 и другие вещества. Оксалат натрия негигроскопичен, легко подвергается очистке, разрушается лишь при температуре больше 240°C . Реакция взаимодействия между перманганат- и оксалат-ионами



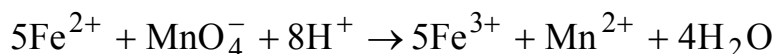
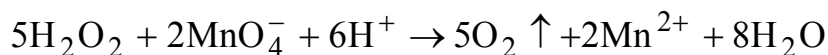
несмотря на большое значение ЭДС, протекает медленно, поэтому её проводят при нагревании (около 70°C). Данная реакция является автокаталитической - роль катализатора выполняют ионы Mn^{2+} , образующиеся в ходе реакции. Кипятить раствор нельзя, так как оксалаты и щавелевая кислота при этом разрушаются.



Индикаторы в перманганатометрическом титровании обычно не используют (если только используемые растворы не являются слишком разбавленными, исходная концентрация перманганата должна быть не меньше, чем $0,02\text{ M}$). Конечную точку титрования обнаруживают по появлению или исчезновению окраски KMnO_4 .

При титровании раствором KMnO_4 используют бюретки со стеклянным краном. В бюретках с резиновыми трубками концентрация KMnO_4 изменяется в результате окисления резины. Используемые в работе растворы KMnO_4 (например, $0,1\text{ M } 1/5 \text{ KMnO}_4$) интенсивно окрашены, поэтому отсчёты показаний по шкале бюретки делают по верхнему мениску жидкости.

В перманганатометрии используют различные приёмы титрования. **При прямом титровании** раствор определяемого вещества титруют стандартным раствором KMnO_4 , например:



При обратном перманганатометрическом титровании к раствору определяемого вещества добавляют избыток стандартного раствора KMnO_4 и после протекания реакции непрореагировавший KMnO_4 титруют стандартным раствором щавелевой кислоты, соли Мора или определяют его иодометрически. Обратное перманганато-

метрическое титрование используется, например, при определении нитритов. Прямое перманганатометрическое титрование раствора нитрита стандартным раствором KMnO_4 невозможно, поскольку при добавлении к раствору титруемого вещества серной кислоты протекает реакция

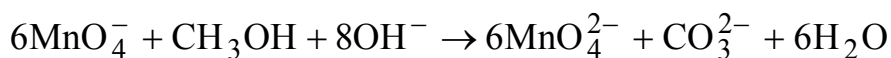


Поэтому к анализируемому раствору добавляют избыток стандартного раствора KMnO_4 и через некоторое время избыток KMnO_4 титруют стандартным раствором соли Мора или щавелевой кислоты.

Титрование заместителя используют при определении сильных восстановителей, окисляющихся кислородом воздуха. Например, для определения ионов Cr^{2+} к анализируемому раствору добавляют Fe^{3+} и титруют образовавшиеся ионы Fe^{2+} стандартным раствором KMnO_4 .

Косвенное перманганатометрическое титрование используется для определения ионов металлов, образующих малорастворимые оксалаты (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} и др.). Определяемый ион осаждают в виде оксалата, осадок отделяют, растворяют в растворе H_2SO_4 и титруют выделившуюся щавелевую кислоту стандартным раствором KMnO_4 .

Перманганатометрическое титрование сравнительно редко используется для определения органических веществ. Взаимодействие KMnO_4 с органическими веществами, особенно в кислой среде, протекает очень сложно, медленно и затрагивает не какую-то определённую функциональную группу, а всю молекулу в целом. Обычно перманганатометрическое определение органических веществ проводится в щелочной среде. Таким способом определяют спирты, альдегиды, карбоновые кислоты. Например

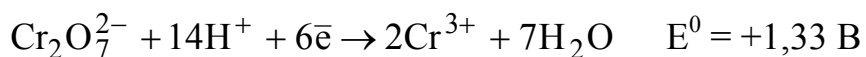


Определение проводят способом обратного титрования. К анализируемому раствору добавляют щёлочь и стандартный раствор KMnO_4 в избытке. После окончания реакции раствор подкисляют и избыток KMnO_4 титруют стандартным раствором соли Мора или щавелевой кислоты.

Перманганатометрическое титрование не имеет широкого применения в фармацевтическом анализе. Это связано, во-первых, с малым числом возможных определяемых веществ и, во-вторых, с неустойчивостью раствора KMnO_4 . Основными объектами, анализируемыми перманганатометрически, среди лекарственных средств являются растворы пероксида водорода.

18.8. Дихроматометрическое титрование

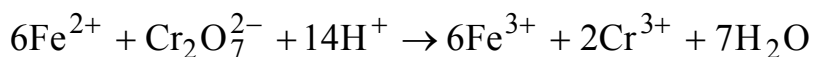
Дихроматометрическое титрование - *титриметрический метод анализа, основанный на применении в качестве титранта $K_2Cr_2O_7$.*



Стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$ является первичным. Он устойчив при хранении. В отличие от $KMnO_4$ дихромат не восстанавливается следами органических веществ и хлорид-ионов, содержащихся в воде. Для обнаружения конечной точки титрования обычно используют окислительно-восстановительные индикаторы: дифениламин, ферроин и др.

Дихроматометрическое титрование применяют для определения восстановителей, некоторых окислителей, а также ионов, образующих малорастворимые в воде хроматы или дихроматы. Как и перманганатометрическое титрование дихроматометрия используется, главным образом, для определения неорганических веществ и сравнительно редко используется в фармацевтическом анализе.

Прямое дихроматометрическое титрование заключается в том, что раствор определяемого восстановителя подкисляют серной кислотой и титруют стандартным раствором $K_2Cr_2O_7$, например:



Если реакция окисления протекает медленно, используют **обратное титрование**. Раствор определяемого вещества кипятят с избытком стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$, а затем избыток титранта, не вступивший в реакцию, титруют стандартным раствором Fe^{2+} (соли Мора). Подобное дихроматометрическое титрование используется, например, при определении «химического потребления кислорода» (ХПК) - величины, характеризующей содержание органических веществ в воде. **Химическим потреблением кислорода** называют массу кислорода (мг) или окислителя в расчёте на кислород, необходимого для полного окисления, содержащихся в 1л данного образца воды органических веществ. ХПК имеет размерность мг/л. Для определения ХПК к пробе воды добавляют необходимое количество $HgSO_4$ (для связывания хлорид-ионов, которые также могут окисляться дихроматом калия), H_2SO_4 , Ag_2SO_4 (катализатор) и взятое в заведомом избытке точное количество стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$. Полученную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2-х часов. Затем раствор разбавляют водой и титруют непрореагировавший дихромат калия стандартным раствором Fe^{2+} .

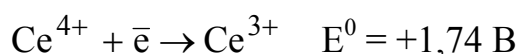
Дихроматометрическое титрование может быть использовано для определения некоторых необратимо восстанавливаемых окислителей, например, нитратов или хлоратов. К раствору, содержащему определяемое вещество, добавляется избыток стандартного раствора Fe^{2+} . После проведения реакции оставшееся количество Fe^{2+} титруют стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Дихроматометрическое титрование используется также как **осадительное титрование** для определения веществ, образующих малорастворимые в воде хроматы или дихроматы. К раствору, содержащему определяемый катион, добавляют избыток стандартного раствора дихромата калия. Выпавший осадок отфильтровывают, а в фильтрате определяют оставшееся количество $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ путём титрования стандартным раствором Fe^{2+} или иодометрически. Такой вариант титрования используется, например, для определения метиленового синего.





18.8. Цериметрическое титрование

Цериметрическое титрование - *титриметрический метод анализа, в котором титрантом является соль $\text{Ce}^{(+4)}$, обычно $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.*

В процессе титрования происходит восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} :



Гидратированные ионы церия, особенно Ce^{4+} , обладают выраженными кислотными свойствами и образуют малорастворимые гидроксокомплексы, поэтому **цериметрическое титрование проводится в сильноокислой среде**. Формальный электродный потенциал пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ зависит от природы кислоты.

$E^0, \text{ В}$	1 М НСl	H_2SO_4	HNO_3	HClO_4
				
	1,28	1,44	1,60	1,70

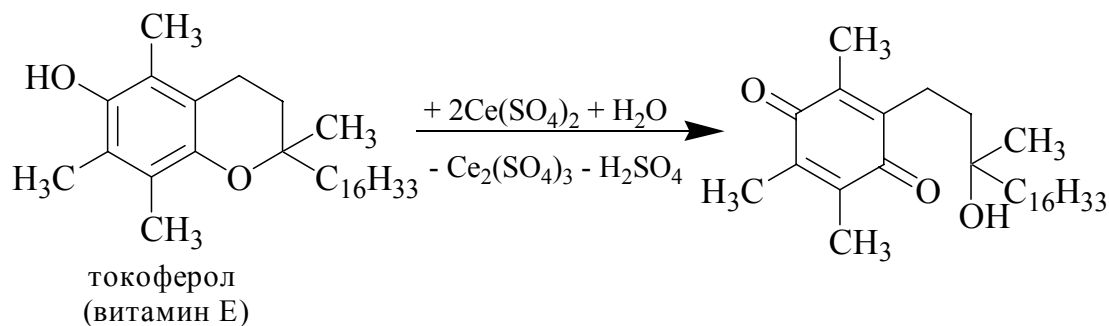
В цериметрическом титровании обычно **используют серную кислоту**. Растворы Ce^{4+} в HNO_3 и HClO_4 при хранении менее устойчивы, потому что Ce^{4+} в таких растворах является более сильным окислителем и может окислять воду. Растворы церия Ce^{4+} в HCl также недостаточно устойчивы вследствие возможного окисления хлорид-ионов.

Стандартный раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ готовят из $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ путём растворения навески в 1 М серной кислоте. Стандартный раствор $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ обычно является вторичным.

Для его стандартизации используют $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, соль Мора, заместительное иодометрическое титрование и т.д.

Обнаружение конечной точки цериметрического титрования может проводиться по собственной окраске титранта (гидратированный ион Ce^{4+} - жёлтый, а Ce^{3+} - бесцветный). Однако чаще для этой цели используют окислительно-восстановительные индикаторы - дифениламин, ферроин и др.

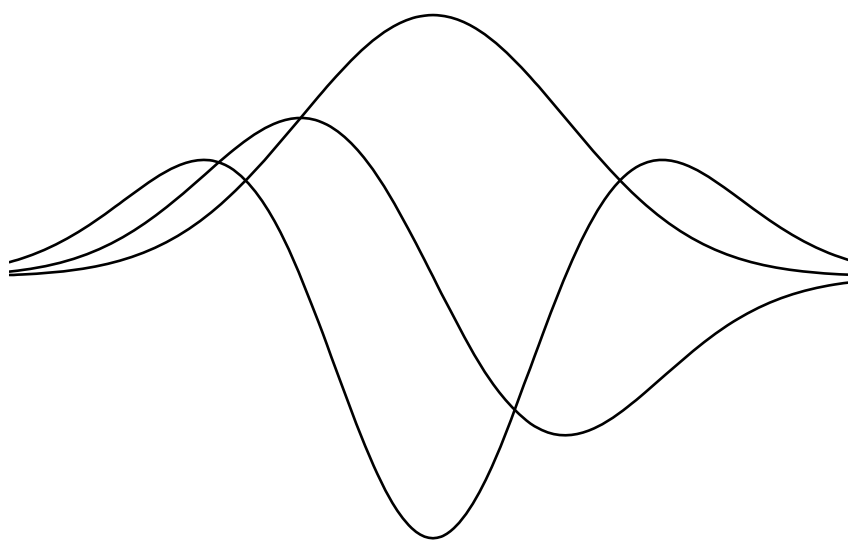
Прямое цериметрическое титрование используется для определения различных восстановителей: как неорганических (Fe^{2+} , H_2O_2 , SO_3^{2-} и др.), так и органических. В отличие от перманганатометрического или дихроматометрического титрования окисление органических веществ Ce^{4+} протекает более мягко и может быть использовано для определения конкретной функциональной группы. Например, цериметрическое титрование, основанное на окислении фенола до хинона, используется для определения витамина Е



В случае **обратного цериметрического титрования** вторым стандартным раствором обычно является раствор Fe^{2+} . Известны методики цериметрического титрования, в которых проводится **титрование заместителя**. Таким образом определяют сильные восстановители, легко окисляющиеся кислородом воздуха. Цериметрическое титрование может быть использовано и для определения некоторых окислителей, например, персульфат-ионов. К исследуемому раствору вначале добавляют избыток стандартного раствора Fe^{2+} , а затем титруют избыток Fe^{2+} стандартным раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

РАЗДЕЛ 3

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Спектроскопическими называются методы анализа, в которых качественно и количественно измеряется взаимодействие электромагнитного излучения с веществом.

19.1. Природа и свойства электромагнитного излучения

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу и обладает как волновыми, так и корпускулярными (дискретными) свойствами.

Электромагнитная волна состоит из двух компонентов - электрического и магнитного, которые перпендикулярны друг другу и к направлению движения волны (рис.19.1). В отличие от других волновых процессов, например, звуковых волн для распространения электромагнитного излучения не нужна проводящая среда

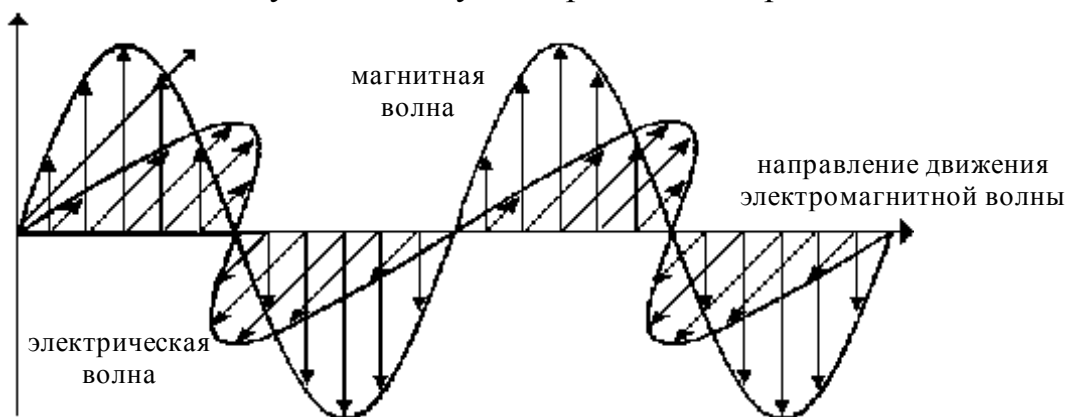
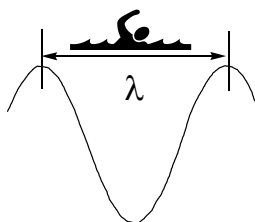


Рис. 19.1. Электромагнитная волна

Электромагнитная волна, как и любая волна, обладает следующими основными параметрами.



Длина волны (λ) - расстояние, которое проходит волна за один период её колебаний (расстояние между двумя последовательными максимумами).

Длина волны измеряется в метрах (м). На практике обычно используют кратные единицы - нанометр ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$) или микрометр ($1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$).

Частота (ν) - число колебаний в 1 секунду.

Частота измеряется в герцах ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$) или в кратных ему единицах, например, $1 \text{ МГц} = 1 \cdot 10^6 \text{ Гц}$. Длина волны и частота колебаний связаны между собой следующим уравнением

$$\lambda \cdot \nu = c,$$

где c - скорость распространения волны в данной среде.

Для электромагнитной волны

$$c = c_0 / n,$$

где c_0 - скорость света в вакууме ($2,99792 \cdot 10^8 \text{ м/с}$), n - показатель преломления среды.

Частота является более фундаментальной характеристикой, чем длина волны. Она зависит только от свойств источника излучения и не зависит от свойств среды. Длина волны зависит от природы среды, температуры и давления.

Волновое число ($\bar{\nu}$) - число волн, приходящихся на 1 см в вакууме.

$$\bar{\nu} = \lambda^{-1},$$

где λ - длина волны (см).

Размерность $\bar{\nu}$ - см^{-1} .

Электромагнитное излучение можно рассматривать как поток частиц энергии - фотонов. Связь между волновой и корпускулярной природой электромагнитного излучения устанавливает **уравнение Планка**:

$$E = h\nu = hc / \lambda = hc\bar{\nu}$$

где h - постоянная Планка ($h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$)

Единицей измерения энергии является Джоуль (Дж). В спектроскопии часто используют внесистемную единицу - электрон-вольт ($1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). **Чем больше длина волны электромагнитного излучения (меньше частота колебаний), тем меньше его энергия.**

Совокупность всех энергий (длин волн, частот) электромагнитного излучения называется **электромагнитным спектром**.



В спектроскопических методах анализа **спектром** (спектром поглощения, спектром испускания) называется *зависимость между энергией кванта и числом квантов, обладающих данной энергией* (рис 19.2).

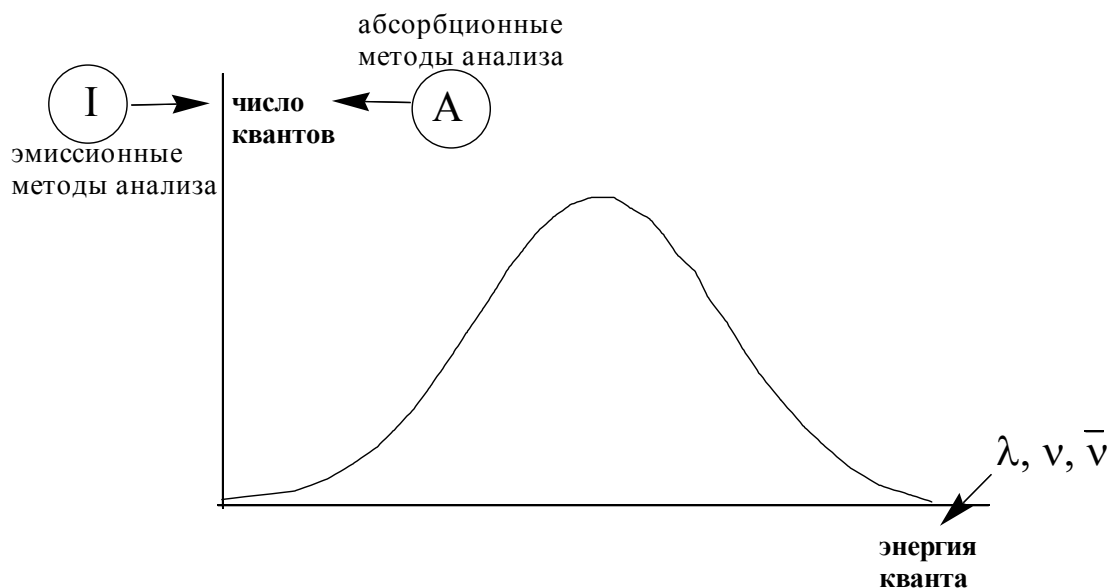


Рис. 19.2. Спектр (поглощения, испускания) в спектроскопических методах анализа

19.2. Классификация спектроскопических методов анализа

Существует несколько подходов к классификации спектроскопических методов анализа. Классификационным критерием может быть вид электромагнитного излучения, характер его взаимодействия с веществом, вид частиц, взаимодействующих с электромагнитным излучением.

Вид используемого электромагнитного излучения

В спектроскопических методах анализа используется практически весь диапазон электромагнитного излучения: от γ -излучения до радиоволн. Классификация спектроскопических методов анализа в зависимости от используемого электромагнитного излучения и вызываемых им процессов приведена в табл 19.1.

Табл. 19.1.

Классификация спектроскопических методов анализа в зависимости от используемого электромагнитного излучения

Используемая область ЭМИ	λ	Вызываемый процесс	Метод анализа
γ -излучение	10^{-4} -0,1 нм	ядерные реакции	нейтроно-активационный анализ
рентгеновское	0,1-10 нм	изменение энергии внутренних электронов	рентгеновская спектроскопия
УФ-излучение	200-400 нм	изменение энергии валентных электронов	УФ-спектроскопия
видимое	400-750 нм	то же	спектроскопия в видимой области
ИК-излучение	10^{-6} - 10^{-3} м	изменение колебательного состояния молекулы	ИК-спектроскопия
микроволновое	10^{-3} - 10^{-1} м	изменение вращательного состояния молекулы	микроволновая спектроскопия
радиоволны	10^{-1} - 10^1 м	электронно-спиновые переходы ядерно-спиновые переходы	спектроскопия ЭПР спектроскопия ЯМР

Все виды электромагнитного излучения имеют одинаковую природу, поэтому между различными спектроскопическими методами анализа имеется много общего. Вместе с тем, различные виды электромагнитного излучения по-разному взаимодействуют с веществом. Поэтому каждый спектроскопический метод анализа имеет свою область применения, свою аппаратуру, особенности получения аналитического сигнала и т.д.

Характер взаимодействия электромагнитного излучения с веществом

В зависимости от характера взаимодействия электромагнитного излучения с веществом различают следующие группы спектроскопических методов анализа:

- методы, основанные на поглощении электромагнитного излучения (абсорбционные методы);
- методы, основанные на испускании веществом электромагнитного излучения (эмиссионные методы);
- методы, основанные на рассеянии электромагнитного излучения, на отражении электромагнитного излучения и других процессах.

В **абсорбционных спектроскопических методах** через исследуемый образец пропускают электромагнитное излучение определённой длины волны. Если в данном образце имеются частицы, способные поглощать такое электромагнитное излучение, то интенсивность выходящего излучения будет меньше интенсивности излучения, попадающего на образец. Практически в абсорбционных методах анализа сравнивают интенсивность электромагнитного излучения, прошедшего через образец и не прошедшего через него (рис. 19.3).

В **эмиссионных спектроскопических методах** исследуемые частицы тем или иным образом переводят в возбуждённое состояние. При возвращении в основное состояние они испускают электромагнитное излучение, интенсивность которого и измеряется (рис 19.3). Переход частицы в возбуждённое состояние может происходить как в результате воздействия на неё энергии электромагнитного излучения (например, при фотолюминесценции), так и в результате воздействия других видов энергии (например, фотометрия пламени).

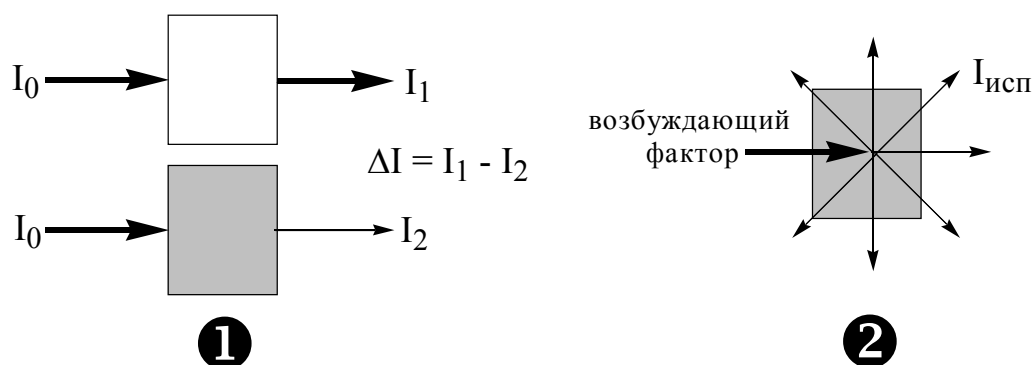


Рис. 19.3. Принципиальная схема абсорбционных (1) и эмиссионных (2) спектроскопических методов анализа

Вид частиц, взаимодействующих с электромагнитным излучением

В зависимости от вида частиц, взаимодействующих с электромагнитным излучением, спектроскопические методы анализа разделяют на **атомные** и **молекулярные**. Атомные и молекулярные спектроскопические методы отличаются друг от друга характером получаемых спектров (атомные - линейчатые, молекулярные состоят из широких полос поглощения или испускания), используемой аппаратурой и кругом решаемых задач.

АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

20.1. Основной закон поглощения электромагнитного излучения

Поглощение веществом электромагнитного излучения подчиняется определённым законам, которые справедливы для любых частиц (атомов, молекул) и любых видов электромагнитного излучения.

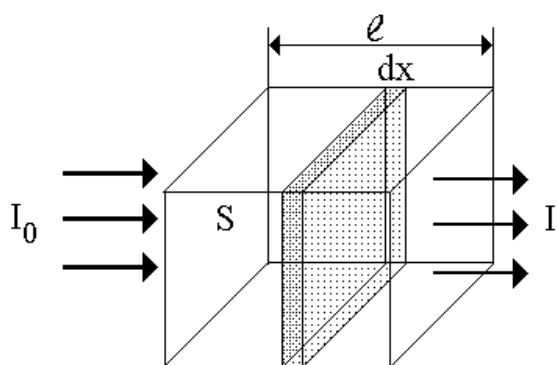


Рис. 20.1. К выводу основного закона светопоглощения

Рассмотрим однородный поглощающий объект, например, раствор поглощающего вещества, перпендикулярно поверхности которого направляется поток монохроматического излучения с интенсивностью I_0 . При прохождении через слой раствора с толщиной l интенсивность электромагнитного излучения уменьшается и становится равной I (рис. 20.1). Будем считать, что доля

рассеянного излучения мала и уменьшение интенсивности связано, главным образом, с поглощением электромагнитного излучения. Выделим слой раствора бесконечно малой величины dx и площадью сечения S . Внутри этого слоя находится некоторое количество частиц (n), способных поглощать электромагнитное излучение данной длины волны. Относительное уменьшение интенсивности электромагнитного излучения при прохождении его через выбранный слой раствора будет равно:

$$\frac{dI}{I} = -kdn,$$

где k - коэффициент, характеризующий вероятность поглощения частицей данного электромагнитного излучения.

Количество частиц $n \sim S$ и V_p . Поскольку $S = \text{const}$, то $n \sim Cdx$

$$\frac{dI}{I} = -k'Cdx \quad \int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\int_0^l k'Cdx \quad \ln \frac{I}{I_0} = -k'C\ell$$

Раздел 3

Перейдём от натуральных логарифмов к десятичным (изменится значение k) и избавимся от знака минус.

$$\lg \frac{I_0}{I} = kC\ell$$

Полученное уравнение является математическим выражением **основного закона светопоглощения** (закона Бугера-Ламберта-Бера, закона Бугера).

Количество электромагнитного излучения, поглощённого раствором, прямо пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя.

Отношение I/I_0 называется **пропусканием** и обозначается T (от англ. transmittance). Десятичный логарифм величины обратной пропусканию называется **оптической плотностью** (или светопоглощением) и обозначается A (от англ. absorbance) или, в старой литературе, D .

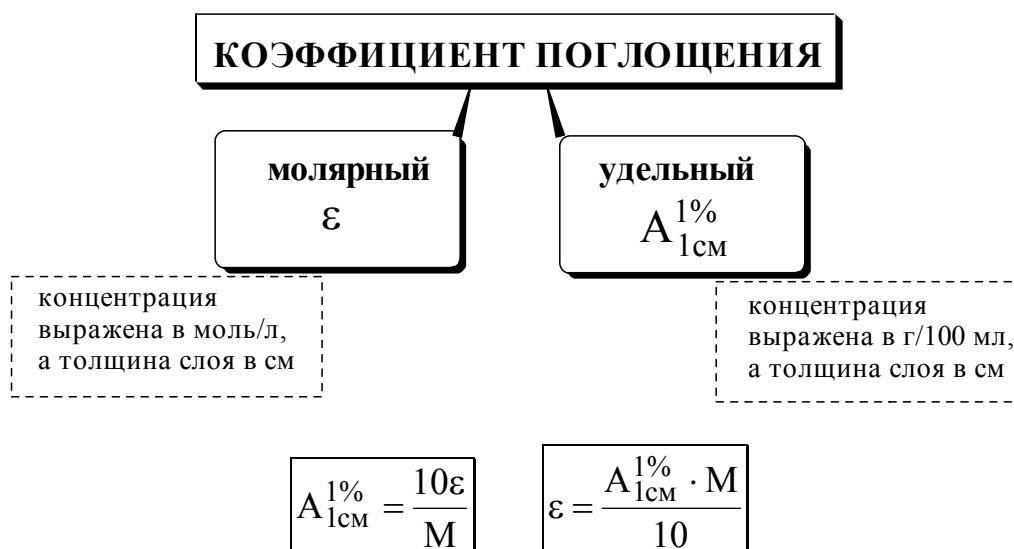
$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

$$T = 10^{-A}$$

$$A = -\lg T$$

Коэффициент k в математическом выражении закона Бугера-Ламберта-Бера называется коэффициентом поглощения.



где M - молярная масса вещества

Математическое выражение основного закона светопоглощения может быть записано следующим образом

$$A = \epsilon\ell C$$

Оптическая плотность, в отличие от пропускания, связана с концентрацией прямо пропорциональной зависимостью (рис 20.2), поэтому она обычно и используется в абсорбционных спектроскопических методах анализа в качестве аналитического сигнала.

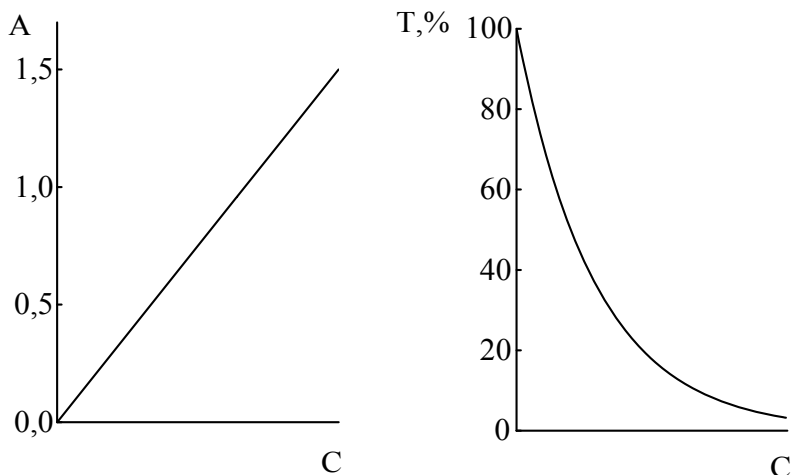


Рис. 20.2. Зависимость A и T от концентрации

Молярный (или удельный) коэффициент светопоглощения, представляющий собой угловой коэффициент прямолинейной зависимости A от C , может быть использован, наряду с другими способами расчёта, для определения концентрации поглощающего вещества в растворе. Для этого он должен быть достоверно известен и, кроме того, свободный член в уравнении зависимости A от C должен быть равен 0.

Пример 20.1. Раствор с концентрацией 20,0 мг/л антибиотика рифампицина ($M = 823,0$ г/моль), находящийся в кювете с толщиной слоя 1,00 см, имеет при 475 нм и рН 7,4 оптическую плотность 0,374. Рассчитать молярный и удельный коэффициенты поглощения рифампицина при данных условиях, а также концентрацию рифампицина в растворе, оптическая плотность которого равна 0,500.

$$A_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{0,374 \cdot 10^4}{20,0} = 187 \quad \varepsilon = \frac{187 \cdot 823,0}{10} = 1,54 \cdot 10^4$$

$$C = \frac{0,500}{1,54 \cdot 10^4 \cdot 1,00} = 3,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (26,7 мг/л)}$$

Если в растворе присутствует несколько соединений, поглощающих электромагнитное излучение с одной и той же длиной волны, то оптическая плотность раствора будет равна сумме оптических плотностей, создаваемых каждым соединением

$$A = A_1 + A_2 + \dots = (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots) \ell$$

20.2. Отклонения от основного закона светопоглощения

В реальных условиях зависимость оптической плотности от концентрации может отличаться от рассчитанной согласно основному закону светопоглощения (рис. 20.3).

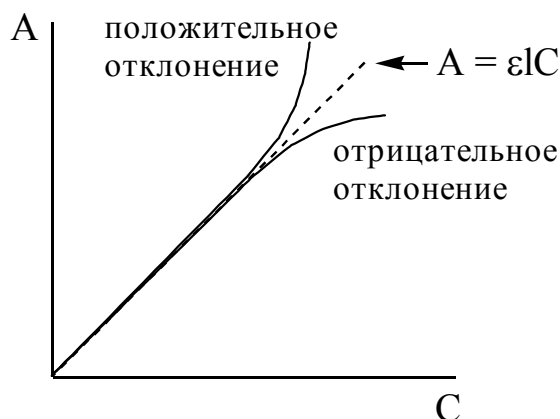


Рис. 20.3. Положительное и отрицательное отклонение от основного закона светопоглощения

В зависимости от причины отклонения могут быть



Истинные отклонения обусловлены тем, что на границе раздела фаз некоторая часть падающего света всегда отражается. Доля отражённого света зависит от показателя преломления раствора. Точная зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе имеет следующий вид

$$A = \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \epsilon' l C$$

При малых концентрациях поглощающего вещества в растворе ($\leq 0,01$ моль/л) значения n раствора и чистого растворителя можно считать не отличающимися друг от друга. При более высоких концентрациях изменение n вызывает уменьшение соотношения A/C при увеличении C . На практике такой вид отклонения от основного закона светопоглощения встречается редко, так как в абсорбционной спек-

троскопии обычно измеряют оптическую плотность сильно разбавленных растворов веществ, имеющих большие молярные коэффициенты поглощения.

Инструментальные отклонения могут быть связаны с:

- недостаточной монохроматичностью используемого излучения,
- влиянием рассеянного света,
- несовершенством прибора при измерении очень малых или очень больших оптических плотностей.

При использовании немонахроматического излучения

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_{01} + I_{02} + \dots + I_{0n}}{I_{01} \cdot 10^{-\varepsilon_1 \ell C} + I_{02} \cdot 10^{-\varepsilon_2 \ell C} + \dots + I_{0n} \cdot 10^{-\varepsilon_n \ell C}}$$

Если $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2 \neq \dots$, то при увеличении концентрации вещества среднее кажущееся значение ε начинает уменьшаться, что приводит к отрицательному отклонению от основного закона светопоглощения.

Влияние немонахроматичности излучения сказывается тем сильнее, чем сильнее отличаются друг от друга значения ε для различных λ , присутствующих в данном немонахроматическом свете (рис. 20.4).

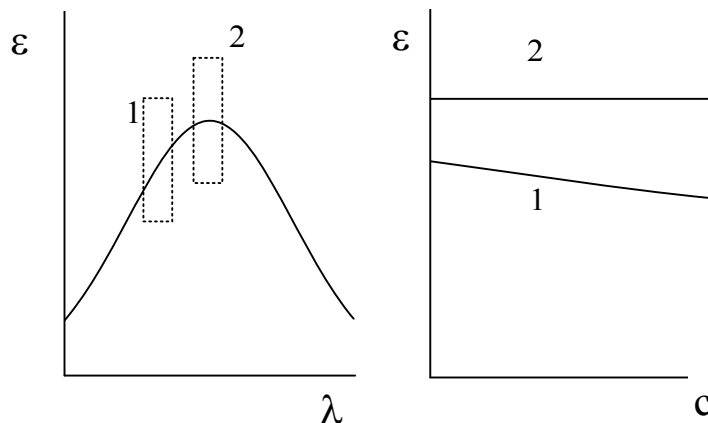


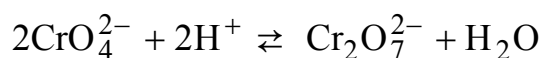
Рис. 20.4. Отклонение от основного закона светопоглощения вследствие использования немонахроматического излучения

Рассеянным светом называется постороннее излучение, возникающее в оптической системе прибора, вследствие отражения света от различных оптических деталей (линз, зеркал и т.п.). Наличие рассеянного света (I') вызывает отрицательные отклонения от основного закона светопоглощения, так как при этом

$$A_{\text{кажущ}} = \lg \frac{I_0 + I'}{I + I'}$$

Особенно сильно влияние рассеянного излучения заметно при работе в УФ-области. Рассеянный свет может не только вызывать отклонение оптической плотности от основного закона светопоглощения, но и вызвать смещение $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения или даже привести к появлению ложных максимумов в спектре поглощения.

Химические процессы могут приводить к отклонению от основного закона светопоглощения в тех случаях, когда участвующие в них формы вещества обладают разным поглощением и, кроме того, концентрация вещества оказывает влияние на процесс превращения одной формы в другую. Например, если в растворе присутствуют хромат и дихромат-ионы, то вследствие протекания реакции



при увеличении общей концентрации Cr(VI) и постоянном значении рН молярная доля хромат-ионов уменьшается, а дихромат-ионов увеличивается. Спектры поглощения данных ионов сильно отличаются. Если измерять оптическую плотность при таком значении рН, когда в растворе в соизмеримых количествах присутствуют хромат- и дихромат-ионы, то в случае измерения её при длине волны, соответствующей максимальному поглощению хромат-иона, будет наблюдаться отрицательное отклонение от основного закона светопоглощения, а при соответствующей максимальному поглощению дихромат-иона - положительное отклонение.

20.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) - спектроскопический метод анализа, основанный на измерении поглощения электромагнитного излучения оптического диапазона невозбуждёнными свободными атомами.

20.3.1. Процессы, приводящие к появлению аналитического сигнала

При поглощении атомом кванта электромагнитного излучения один из его электронов переходит на более высокий энергетический уровень - атом переходит из основного в возбуждённое состояние. Атом способен поглощать только такое электромагнитное излучение, энергия которого точно равна разности между энергией возбуждённого и основного состояния (рис. 20.5). Например, атом Na может поглощать электромагнитное излучение с длинами волн 589,0 нм ($3s \rightarrow 3p$), 330,23 нм ($3s \rightarrow 4p$), 285,28 нм ($3s \rightarrow 5p$) и некоторыми другими.

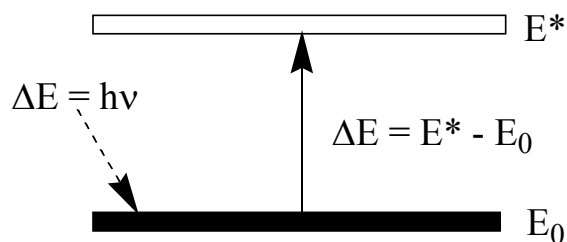


Рис. 20.5. Схема процесса, лежащего в основе ААС

Поскольку энергии переходов между различными энергетическими уровнями для атомов разных элементов отличаются, то атом каждого элемента будет иметь свой собственный атомный спектр поглощения. Поглощение электромагнитного излучения атомами происходит при строго определённых длинах волн, поэтому атомные спектры поглощения являются линейчатыми (рис. 20.6).



Рис. 20.6. Условный атомный спектр поглощения

20.3.2. Измерение аналитического сигнала

Принцип измерения аналитического сигнала в ААС такой же, как и в других абсорбционных спектроскопических методах анализа. В ААС измеряют относительную интенсивность двух потоков излучения, один из которых проходит через атомный пар, а другой является потоком сравнения. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра приведена на рис. 20.7.

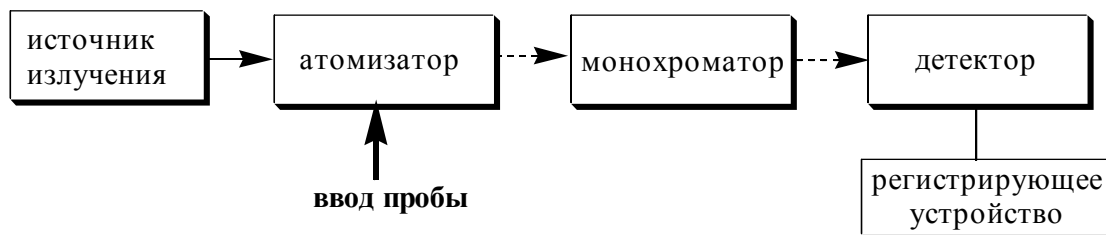


Рис. 20.7. Принципиальная схема прибора для ААС

Атомы поглощают излучение в очень узком диапазоне, который с помощью монохроматора выделить из спектра испускания непрерывного источника невозможно. Если же пропускать через атомный пар немонохроматическое излучение, то факт поглощения невозможно практически зарегистрировать

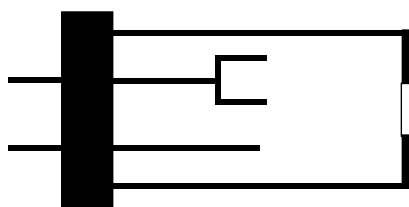
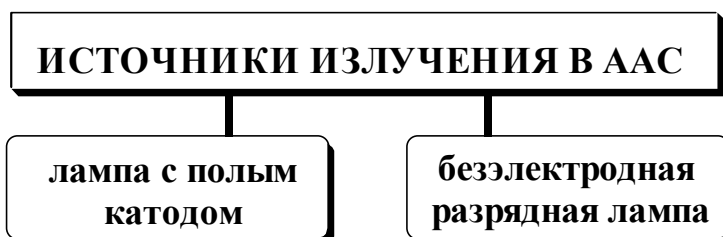


Рис. 20.8. Лампа с полым катодом

Лампа с полым катодом представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, заполненный находящимся под низким давлением инертным газом (рис. 20.8). Внутри баллона находятся катод и анод, к которым приложено высокое напряжение. Катод изготовлен из такого металла,

для определения которого используется данная лампа (легкоплавкий металл наносится в виде тонкого слоя на поверхность другого металла), и имеет цилиндрическую форму. Под действием высоковольтного разряда атомы инертного газа ионизируются с образованием положительно заряженных ионов, бомбардируют катод и «выбивают» из него атомы металла. Последние возбуждаются и испускают излучение характерное для свободных атомов данного металла. Из полученного линейчатого спектра выбирают с помощью обычного монохроматора одну определённую линию и затем используют её для определения соответствующего элемента. **Для определения каждого элемента нужна своя лампа.**

Атомизатор необходим для того, чтобы получить свободные атомы. Молекулы имеют другое строение электронных орбиталей и совершенно другой вид спектров поглощения. **Атомизация должна проводиться в таких условиях, чтобы атомы оставались невозбуждёнными.** Перед атомизацией анализируемый образец переводят в раствор. В ААС используется две группы атомизаторов: пламенные и электротермические.

Пламенный атомизатор представляет собой горелку, в которой пламя имеет форму узкой вытянутой щели. Такая форма пламени позволяет получить большую длину поглощающего слоя, что приво-

дит к повышению чувствительности определения. Для создания пламени используются горючие газовые смеси различного состава, например, ацетилен-воздух, ацетилен - кислород, пропан - воздух и др.

Электротермический атолизатор представляет собой трубку длиной несколько сантиметров и внутренним диаметром до 1 см, изготовленную обычно из плотных сортов графита. Трубка нагревается до высокой температуры электрическим током большой силы. Для предотвращения сгорания графита трубка заполнена инертным газом. Электротермическая атомизация обладает рядом преимуществ перед пламенной, например, более эффективной атомизацией и более высокой чувствительностью определения, меньшим объёмом анализируемой пробы, возможностью вести измерения в вакуумной УФ-области и т.д.

В качестве детектора в ААС обычно используют фотоумножители. Это связано с тем, что интенсивность излучения источника невысокая. Детектор связан через усилитель с соответствующим регистрирующим устройством.

20.3.3. Практическое применение

ААС используется для **количественного определения** более 70 элементов, главным образом, **металлов**.

Зависимость между степенью поглощения электромагнитного излучения и концентрацией поглощающего вещества в ААС такая же, как и в других абсорбционных методах анализа. Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации атомов соответствующего элемента в атолизаторе и, следовательно, в анализируемой пробе

$$A = k\ell C$$

Коэффициент k является эмпирической величиной. Определение концентрации в ААС проводят методом градуировочного графика или методом добавок.

В Республике Беларусь ААС используется для определения неорганических токсикантов («металлических ядов») в различных биологических объектах при судебно-химическом и химико-токсикологическом исследовании. Пределы обнаружения большинства элементов составляют при использовании пламени 1-100 мкг/л, при электротермической атомизации на несколько порядков меньше. Основные ограничения данного метода анализа связаны с необходимостью наличия большого набора соответствующих ламп, а также необходимостью переведения анализируемого объекта в раствор.

20.4. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой области



Молекулярную абсорбционную спектроскопию в УФ- и видимой областях спектра называют **спектрофотометрией** либо **фотометрией**.

20.4.1. Молекулярные спектры поглощения в УФ- и видимой области

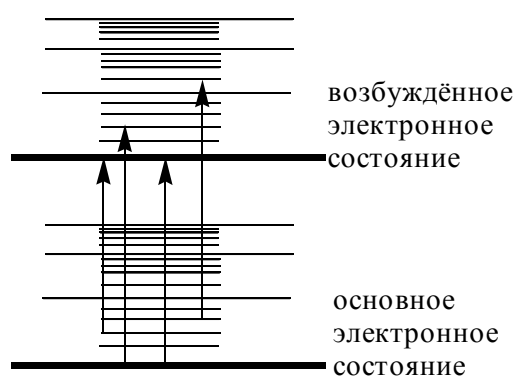


Рис. 20.9. Электронные переходы в гипотетической молекуле

Молекулярные абсорбционные спектры в УФ- и видимой области **состоят** не из отдельных чётко определённых линий, а из **широких полос**. Это вызвано следующими причинами. Как и атомы молекулы могут поглощать только такое электромагнитное излучение, энергия которого точно равна разности между энергиями основного и возбуждённого состояния. Однако, полная энергия молекулы является суммой энергии электронного состояния ($E_{эл}$), энергии колебания атомов, входящих в её состав ($E_{кол}$) и энергии вращения данной молекулы ($E_{вр}$), причём $E_{эл} > E_{кол} \gg E_{вр}$. Каждому электронному состоянию молекулы соответствует целая группа колебательных, а каждому колебательному, в свою очередь, большое число вращательных состояний. Энергия электромагнитного излучения **УФ- и видимого диапазона соответствует энергии возбуждения валентных электронов**. Для того чтобы произошёл переход молекулы из одного колебательного состояния в другое без изменения её электронного состояния, достаточно энергии ИК-излучения, а между двумя вращательными энергетическими уровнями в пределах одного и того же колебательного - энергии излучения микроволнового диапазона.

При поглощении электромагнитного излучения УФ- или видимого диапазона молекула переходит из некоторого колебательного и вращательного состояния основного электронного уровня в некоторое колебательное и вращательное состояние следующего электронного уровня (рис. 20.9). Каждый образец вещества содержит огромное число молекул. Даже если все они находятся в основном электронном состоянии, то при этом они могут находиться в разных колебательном и вращательном состояниях. Поэтому вещество будет поглощать не только электромагнитное излучение, соответствующее переходу между самыми низкими колебательными и вращательными состояниями основного и возбуждённого электронного уровней, но и излучение с близкими длинами волн. Кроме того, в многоатомных молекулах возможно много электронных переходов и они могут быть близки по энергии, поэтому в спектре поглощения отдельные полосы поглощения могут сливаться друг с другом. В качестве примера на рис. 20.10 приведен спектр поглощения алкалоида берберина.

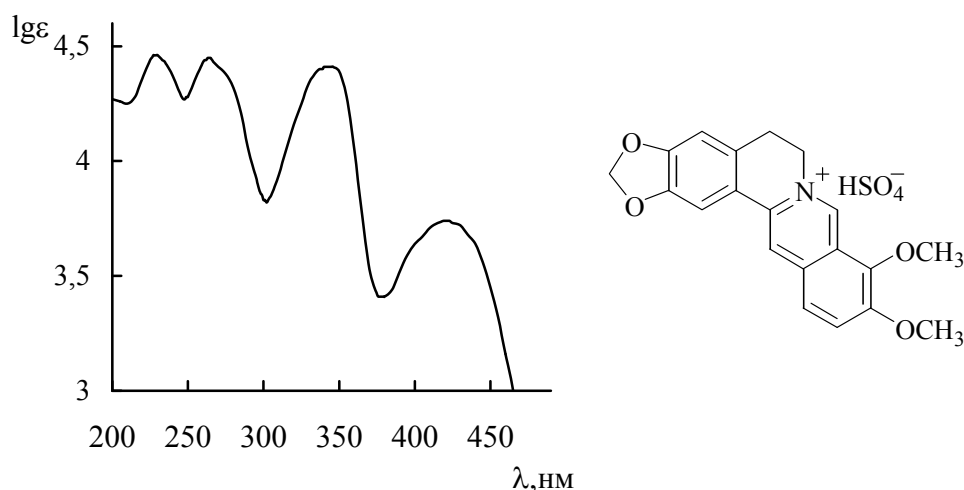


Рис. 20.10. Спектр поглощения берберина бисульфата (водный раствор)

Основными характеристиками полосы поглощения являются её положение и интенсивность (рис. 20.11).

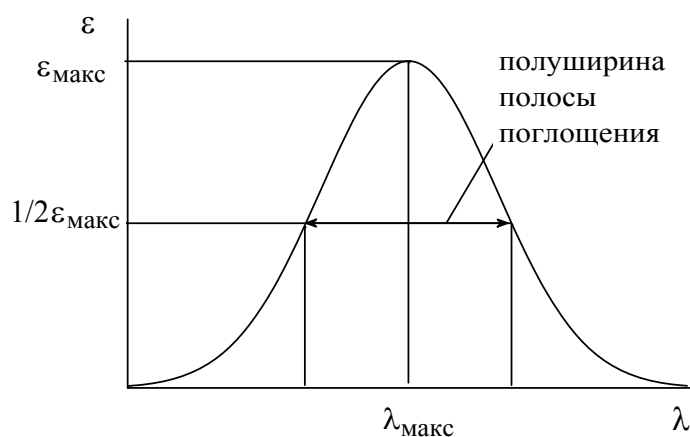
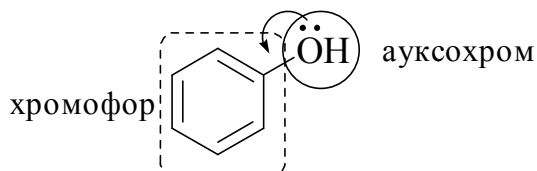


Рис. 20.11. Основные характеристики полосы поглощения

Положение максимума полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) соответствует длине волны такого электромагнитного излучения, энергия которого равна энергии необходимой для электронного перехода. Для характеристики ширины полосы поглощения используются величиной **полуширины полосы поглощения**. Интенсивность поглощения, которую можно охарактеризовать с помощью молярного коэффициента поглощения, зависит от вероятности данного электронного перехода. Поглощение с $\epsilon_{\text{макс}} > 10^4$ считается интенсивным (максимально возможное значение ϵ составляет примерно $2 \cdot 10^5$), поглощение с $\epsilon_{\text{макс}} < 10^3$ считается малоинтенсивным.

Объектами исследования в спектрофотометрии чаще всего являются органические вещества. Зависимость между строением органических соединений и их способностью поглощать электромагнитное излучение УФ- и видимого диапазона обычно изучается в курсе органической химии. Напомним лишь, что в органических соединениях могут происходить 4 типа электронных переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$. Энергия переходов первых двух типов соответствует энергии УФ-излучения вакуумного диапазона (например, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ в молекуле этана - 135 нм, $n \rightarrow \sigma^*$ в молекуле метанола - 183 нм). Энергия $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов изолированных π -связей соответствует ЭМИ с $\lambda < 200$ нм, например в молекуле этилена - 165 нм. При сопряжении нескольких π -связей полосы поглощения смещаются в более длинноволновую область спектра.

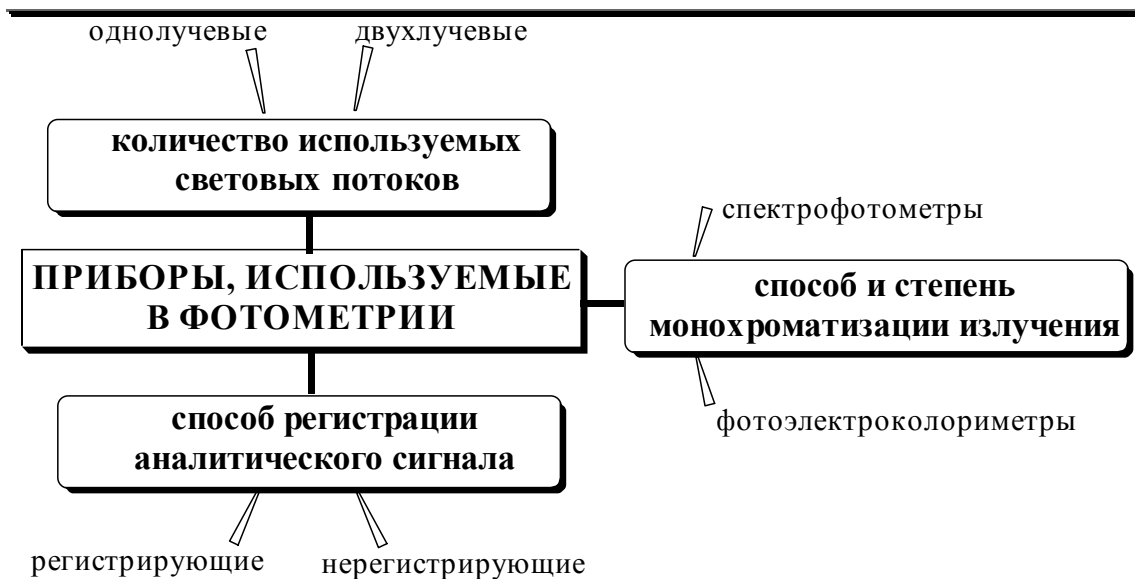
Группы, обуславливающие появление полос поглощения в молекулярных спектрах, называются **хромофорами**. Атомы или группы атомов, которые сами по себе не обуславливают появление полос поглощения, но влияют на характер поглощения хромофоров, называются **ауксохромами**.



Ауксохромы имеют неподелённые электронные пары, находящиеся в сопряжении с π -электронной системой хромофора, и могут сдвигать полосу поглощения хромофора в более длинноволновую область (**батохромный сдвиг**) или в более коротковолновую область (**гипсохромный сдвиг**), увеличивать её интенсивность (**гиперхромный эффект**) или уменьшать её (**гипохромный эффект**).

20.4.2. Измерение аналитического сигнала

Объектами исследования в фотометрии обычно являются растворы. Принцип измерения аналитического сигнала заключается в сравнении интенсивности двух световых потоков, один из которых проходит через исследуемый раствор, а второй - через раствор сравнения.



Принципиальная схема однолучевого прибора показана на рис. 20.12.

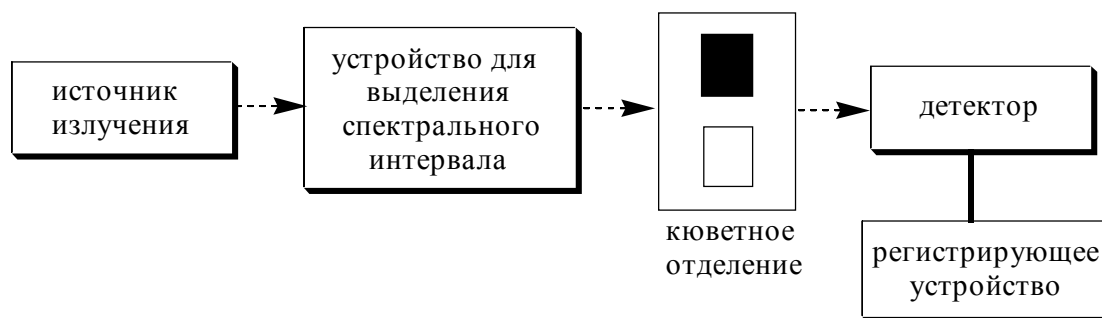


Рис. 20.12. Принципиальная схема однолучевого прибора для измерения светопоглощения в УФ- и видимой областях спектра



Для получения видимого и длинноволнового УФ-излучения применяют также **галогеновые лампы**.

Источники излучения, используемые в фотометрии, дают непрерывные спектры. В зависимости от того, каким образом происходит выделение из непрерывного спектра испускания источника нужного спектрального интервала, абсорбционные спектрометры можно разделить на 2 класса: фотоэлектроколориметры и спектрофотометры.

В фотоэлектроколориметрах для выделения нужного интервала длин волн применяют **набор светофильтров**. Величина полуширины пропускания используемых светофильтров составляет в среднем 25-45 нм. Нижняя граница рабочих длин волн составляет для большинства моделей фотоэлектроколориметров примерно 315 нм. Фотоэлектроколориметры используют обычно для проведения серийных измерений концентрации веществ, поглощающих в видимой или длинноволновой УФ-области электромагнитного спектра.

В спектрофотометрах для выделения из спектра испускания источника излучения с нужной длиной волны применяют монохроматоры: **дифракционные решётки** или **призмы**. Монохроматор позволяет получить электромагнитное излучение с гораздо более высокой степенью монохроматичности, чем светофильтр. Спектрофотометры имеют более сложное устройство, чем фотоэлектроколориметры и используются для получения спектров поглощения веществ, определения концентрации веществ, поглощающих при длинах волн менее 300 нм, имеющих узкие полосы поглощения и т.д.

Растворы веществ, поглощение которых измеряется, помещают в специальные сосуды прямоугольной или, реже, цилиндрической формы, называемые **кюветами**. Кювета, содержащая раствор исследуемого вещества, называется **рабочей**, а кювета, содержащая раствор сравнения - **кюветой сравнения**. Кюветы, применяемые для работы в видимой области спектра, могут быть сделаны из стекла. Для работы в области длин волн меньше 325 нм необходимы кварцевые кюветы. В качестве материала для изготовления кювет используются также органические полимеры. Как правило, каждый прибор для фотометрических измерений снабжён набором кювет (толщиной от 0,1 до 5 см). Чаще всего в работе, особенно для спектрофотометров, используются кюветы с толщиной 1 см. Кроме обычных кювет существуют кюветы специальной конструкции, например, термостатированные, проточные.

В однолучевых приборах в поток излучения вначале помещают кювету сравнения и настраивают по ней прибор на ноль оптической плотности. Затем в поток излучения помещают рабочую кювету. При изменении λ настройку прибора следует повторить. **В двухлучевых спектрометрах** поток, выходящий из монохроматора, с помощью зеркала специальной конструкции расщепляется на два одинаковых потока: один направляется на кювету сравнения, а второй - на рабочую кювету. Потoki, выходящие из кювет, затем направляются на один и тот же детектор. Двухлучевые приборы удобны при автоматической регистрации спектров поглощения, так как их не нужно перенастраивать при изменении длины волны.



20.4.3. Практическое применение и основные приёмы фотометрического анализа

Спектрофотометрия является одним из самых широко применяемых и наиболее разработанных инструментальных методов анализа. К её достоинствам относятся достаточно высокая чувствительность (НГОС для хорошо поглощающих веществ составляет примерно 10^{-6} - 10^{-7} моль/л), универсальность, простое аппаратное оформление, возможность автоматизации анализа и т.д.

В спектрофотометрии используют следующие приёмы анализа:

- **прямая фотометрия**, основанная на измерении собственного поглощения вещества;
- определение, основанное на проведении **фотометрических реакций**, в том числе **экстракционная фотометрия**;
- **дифференциальная фотометрия**;
- **многоволновая спектрофотометрия**;
- **производная спектрофотометрия**;
- **фотометрическое титрование**.

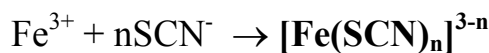
Прямая фотометрия

Используется для определения веществ, обладающих достаточно интенсивным собственным поглощением. В прямой фотометрии измеряют оптическую плотность раствора вещества при длине волны, соответствующей максимальному поглощению, и далее одним из способов определяют концентрацию вещества в этом растворе. Прямая фотометрия обычно используется для анализа матриц относительно простого состава, в которых отсутствуют вещества, обладающие таким же характером поглощения, что и определяемое вещество, либо мешающие компоненты можно легко отделить в процессе пробоподготовки.

Фотометрические реакции

Значительно чаще в фотометрии, особенно в случае определения неорганических веществ, обладающих незначительным собственным

поглощением, измерению оптической плотности предшествует проведение химической реакции, в которой образуется новое вещество, обладающее более интенсивным поглощением. Например

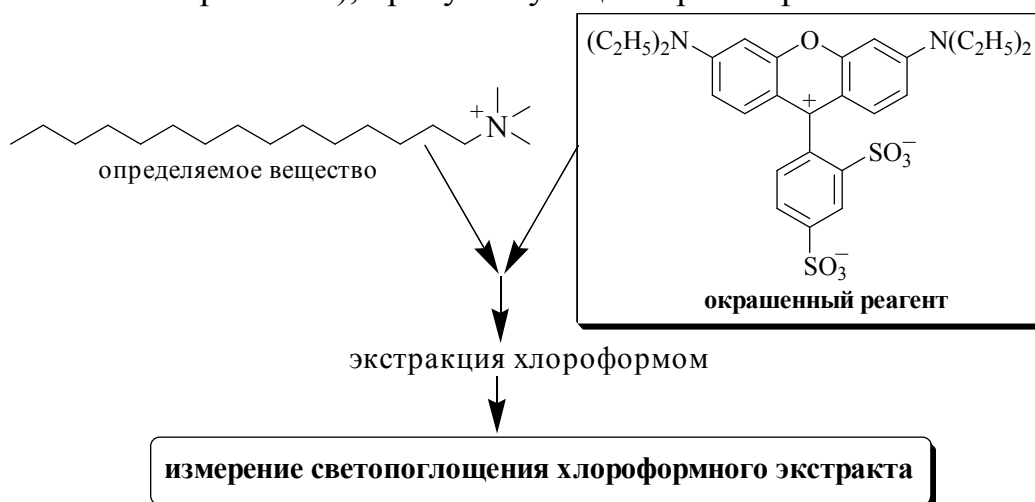


В основе получения окрашенных продуктов могут лежать реакции комплексообразования (в том числе и с органическими реагентами), окислительно-восстановительные реакции, различные реакции с участием функциональных групп органических соединений и т.д.

К фотометрическим реакциям предъявляются требования:

- **чувствительность** - реакция считается высокочувствительной, если величина кажущегося молярного коэффициента поглощения превышает $6 \cdot 10^4$
- **контрастность** - разность между длинами волн, соответствующим максимумам поглощения реагента и продукта реакции должна быть как можно больше; реакция считается высококонтрастной, если $\Delta\lambda > 80$ нм.
- **надёжность** - независимость протекания реакции от незначительных изменений условий её проведения, а также от присутствия в растворе других веществ
- **избирательность** - в реакцию должно вступать только определяемое вещество или, по крайней мере, незначительная группа веществ.

Иногда проведение фотометрической реакции совмещается с экстракцией образующегося продукта несмешивающимся с водой растворителем. Такой гибридный метод анализа называется **экстракционной фотометрией**. Экстракционную фотометрию используют в тех случаях, когда продукт фотометрической реакции оказывается мало растворимым в воде или определению мешают другие вещества (либо избыток реагента), присутствующие в растворе.



Дифференциальная (разностная) фотометрия

На воспроизводимость результатов фотометрических измерений влияют:

- погрешности приготовления раствора;
- мутность, флуоресценция раствора;
- кюветные погрешности (использование кювет разной толщины, невоспроизводимость положения кювет в кюветодержателе),
- сигнал фона;
- погрешности установки аналитической длины волны;
- погрешность спектрофотометрического измерения, включающая погрешности настройки прибора на 0 и 100% пропускания, нестабильность работы электронной схемы, погрешность отсчёта показаний прибора.

Не любые значения A и T можно измерить с одинаковой воспроизводимостью. Если принять, что ΔT (но не ΔA) является постоянной величиной во всём интервале значений T , то зависимость $\Delta C/C$ от A при этом будет иметь вид, показанный на рис. 20.13. Математически можно показать, что минимум зависимости $\Delta C/C$ от A находится при $A = 0,434$ ($T = 0,368$).

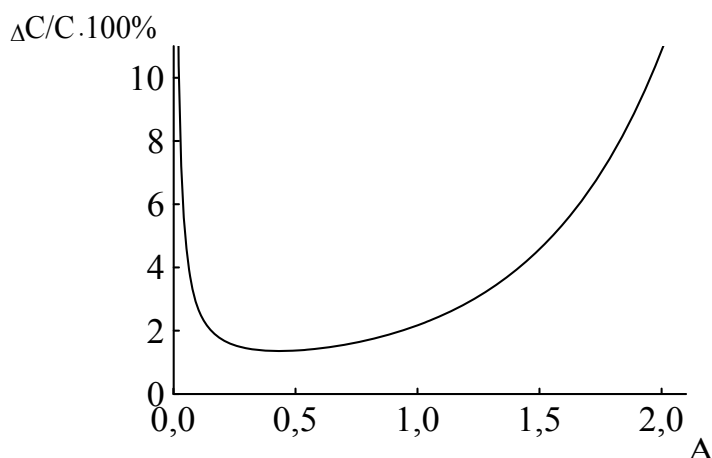


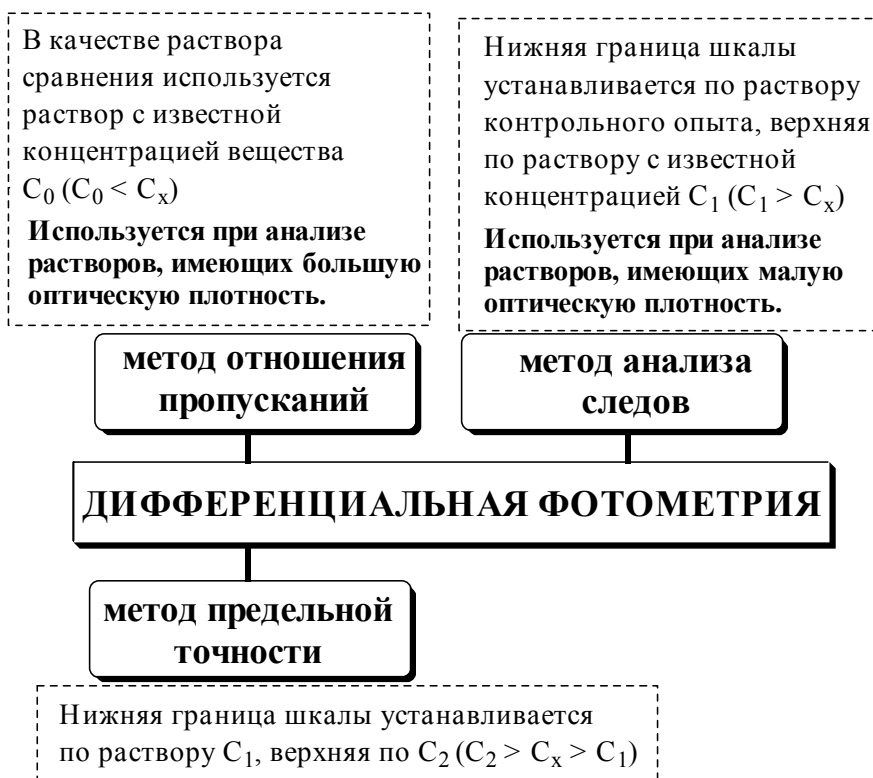
Рис. 20.13. Зависимость относительной погрешности фотометрических определений от A ($\Delta T = 0,5\%$)

Оптимальный интервал измерения A и T выбирают с таким расчётом, чтобы на всём его протяжении относительная погрешность измерения оптической плотности не превышала удвоенной минимальной относительной погрешности. Для условий, описанных выше, оптимальный интервал оптической плотности равен примерно 0,1-1,0. На самом деле погрешность отсчёта, например, у приборов с цифровой индикацией обычно не является основным фактором, вносящим вклад в общую воспроизводимость измерения A и T . Значение $A_{\text{опт}}$ зависит от условий измерения и для большинства используемых спек-

Раздел 3

трофотометров составляет 0,5-0,8, а рабочий интервал измерения распространяется от 0,2 до 1,7. При работе на фотоэлектроколориметре диапазон рабочих значений оптической плотности сужается до 0,1-0,7.

При измерении слишком малых или слишком больших значений оптической плотности или пропускания погрешность измерения значительно увеличивается. В спектрофотометрическом методе анализа существует целый ряд приёмов, которые были разработаны специально для того, чтобы расширить диапазон определяемых концентраций и уменьшить погрешности измерения слишком малых или слишком больших величин T и A . Эти приёмы спектрофотометрического анализа получили название дифференциальной («разностной») спектрофотометрии. Известно 3 разновидности дифференциальной фотометрии:



Зависимость между концентрацией вещества в анализируемом растворе и наблюдаемой оптической плотностью в методе отношения пропусканий описывается формулой

$$C_x = \frac{A_{\text{дифф}}}{\epsilon l} + C_0$$

В методе анализа следов и методе предельной точности наблюдаемая величина оптической плотности нелинейно зависит от концентрации определяемого вещества, поэтому определение концентрации проводится только методом градуировочного графика.

Многоволновая спектрофотометрия (метод Фирордта)

Данный приём спектрофотометрического анализа используется в том случае, если в растворе присутствуют несколько поглощающих веществ. В основе метода Фирордта лежит закон аддитивности оптических плотностей. Пусть в растворе присутствуют два компонента. Оптическая плотность этого раствора при длине волны λ_1 равна A^{λ_1} , а при длине волны λ_2 - A^{λ_2} . Составим систему из двух уравнений:

$$A^{\lambda_1} = (\varepsilon_1^{\lambda_1} C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} C_2) \cdot \ell$$

$$A^{\lambda_2} = (\varepsilon_1^{\lambda_2} C_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} C_2) \cdot \ell$$

где ε - молярные коэффициенты поглощения данных веществ при данных длинах волн (которые определяются заранее для растворов индивидуальных веществ).

Если решить данную систему уравнений, то можно найти неизвестные концентрации C_1 и C_2 .

Если в растворе присутствуют не два, а n поглощающих веществ, то для расчёта их концентраций необходимо иметь не менее n -уравнений, для чего требуется измерять оптическую плотность не менее, чем при n -длинах волн. Для обработки полученных сложных систем уравнений существуют специальные математические приёмы.

Метод Фирордта может быть использован лишь в том случае, если поглощение всех веществ, входящих в состав смеси, а также смеси в целом подчиняется основному закону светопоглощения.

Производная спектрофотометрия

Данный метод основан на тех же принципах, что и обычная спектрофотометрия, однако, аналитическим сигналом служит не оптическая плотность, а её производная n -го порядка (обычно по длине волны). Внешний вид спектральной полосы поглощения, а также её первой и второй производных представлен на рис. 20.14.

Первая производная полосы поглощения, описываемой законом нормального распределения, имеет два пика - положительный, соответствующий максимальной скорости увеличения оптической плотности, и отрицательный, соответствующий максимальной скорости уменьшения оптической плотности. Максимум A находится в точке пересечения первой производной с нулевой линией. Аналогичный вид имеют и другие производные нечётного порядка. Контур второй производной и других производных чётного порядка похож на исходный спектр, но имеет меньшую ширину. Полуширина пика второй производной в 3 раза меньше полуширины исходной полосы поглощения, полуширина пика четвёртой производной - в 5 раз.

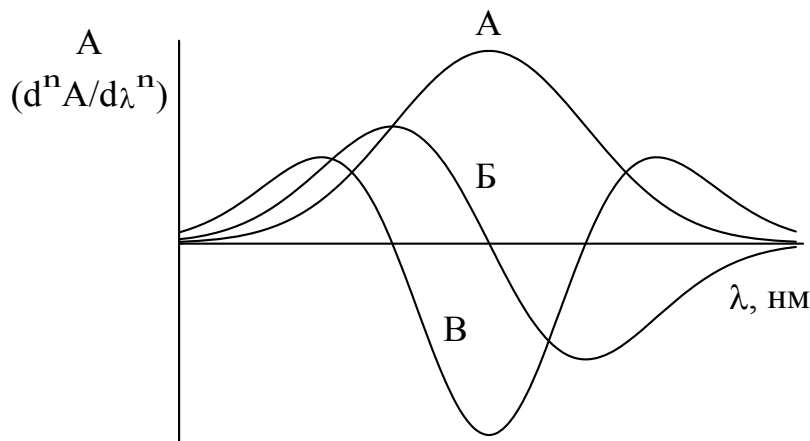


Рис. 20.14. Спектр поглощения (А), его первая (Б) и вторая (В) производные
Дифференцирование спектра:

- **позволяет более чётко определять положение $\lambda_{\text{макс}}$ поглощения;**
- **суживает полосы поглощения** и позволяет определять вещества, поглощающие при близких длинах волн, исходные спектры которых частично накладываются друг на друга;
- **уменьшает систематические погрешности определения, связанные с наличием неучитываемого фонового сигнала.**

Фотометрическое титрование

Фотометрическим титрованием называется группа титриметрических методов анализа, в которых конечную точку титрования обнаруживают по изменению оптической плотности раствора. В основе фотометрического титрования могут лежать любые реакции, применяемые в титриметрии. Определение может проводиться как без индикатора (если хотя бы один из компонентов используемой реакции способен поглощать электромагнитное излучение выбранного диапазона), так и в присутствии индикаторов. На рис. 20.15 показаны различные варианты кривых фотометрического титрования.

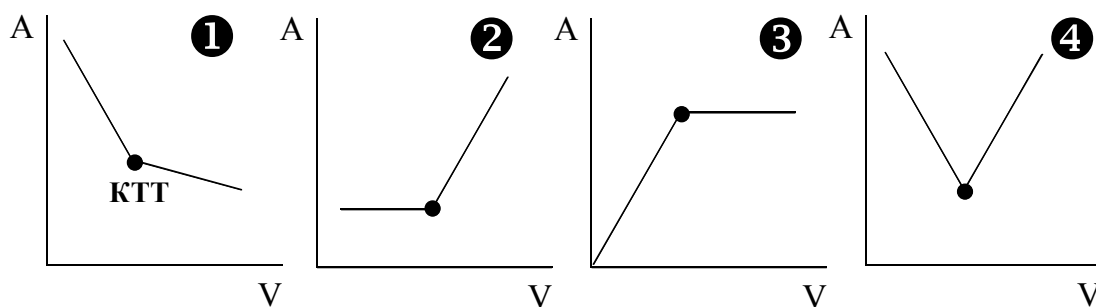
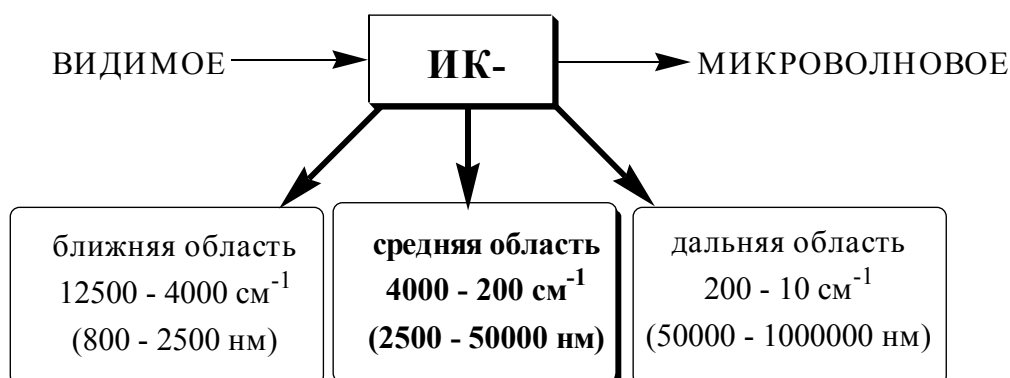


Рис. 20.15. Различные варианты кривых фотометрического титрования
1 - поглощает определяемое вещество, 2 - поглощает титрант,
3 - поглощает продукт реакции, 4 - поглощают и определяемое вещество и титрант

Фотометрическое титрование, в отличие от титрования с визуальным обнаружением конечной точки, может быть использовано для анализа разбавленных, окрашенных, мутных растворов, а также в том случае, когда изменение окраски раствора в конечной точке титрования плохо воспринимается глазом.

20.5. ИК-спектроскопия

К инфракрасному относят электромагнитное излучение с длиной волн примерно от 800 нм (0,8 мкм) до 10^3 мкм.



С точки зрения использования в анализе наиболее полезной является средняя область ИК-диапазона.

20.5.1. Процессы, приводящие к появлению аналитического сигнала

Если молекула поглощает ИК-излучение, то она переходит из одного колебательного состояния в другое. При обычной температуре химические связи в молекуле не являются жёсткими, а, в результате взаимодействия молекулы с другими молекулами, испытывают постоянные колебания.

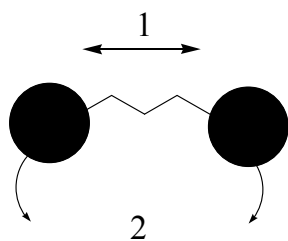
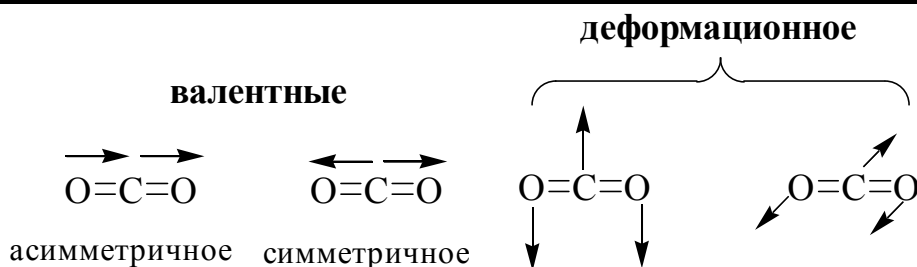


Рис. 20.16. Валентные (1) и деформационные (2) колебания

Представим себе молекулу, состоящую из двух атомов, соединённых одинарной связью, как систему, состоящую из двух сфер, соединённых пружиной, не имеющей массы (рис. 20.16). В такой системе могут происходить два вида колебаний: **валентные**, при которых происходит изменение длины связи и **деформационные**, которые сопровождаются изгибом связи. Молекула, состоящая из n -атомов ($n > 2$), теоретически может претерпевать $3n - 6$ видов колебаний (линейная молекула - $3n - 5$), из которых $n - 1$ являются валентными, в $2n - 5$ - деформационными. Например, молекула CO_2 имеет 2 вида валентных колебаний и 2 вида (но они являются равноценными) деформационных:



Частота колебаний связи зависит от

- **вида колебания;**
- **массы атомов**, участвующих в образовании связи;
- **прочности связи.**

Валентные колебания имеют большую частоту колебаний, чем деформационные колебания таких же связей. В идеальном случае частота валентного колебания описывается уравнением:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \text{ где } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

где K - постоянная, характеризующая прочность связи, μ - приведенная масса атомов, участвующих в образовании связи:

Таким образом, **частота колебания возрастает при повышении прочности и уменьшении приведённой массы.**

ИК-излучение способно влиять только на такие колебания, которые **приводят к изменению дипольного момента молекулы**. Если частота колебаний образующегося диполя и ИК-излучения, попадающего на него, близки, то взаимодействие между ними может усиливать амплитуду колебаний. Энергия, необходимая для увеличения амплитуды колебаний диполя, поглощается в виде кванта из проходящего потока ИК-излучения.

Колебания, приводящие к изменению дипольного момента молекулы и способные приводить к появлению полосы поглощения в ИК-спектре, называются **активными в ИК-спектре**. Если дипольный момент молекулы в процессе колебания не изменяется, то поглощения ИК-излучения не происходит. По этой причине такие вещества, как O_2 или N_2 не поглощают ИК-излучения.

20.5.2. Общая характеристика ИК-спектров

ИК-спектр поглощения представляет собой зависимость степени поглощения (A или T) электромагнитного излучения от его волновой характеристики (как правило, волнового числа). В качестве примера на рис. 20.17 приведён ИК-спектр циклогексана.

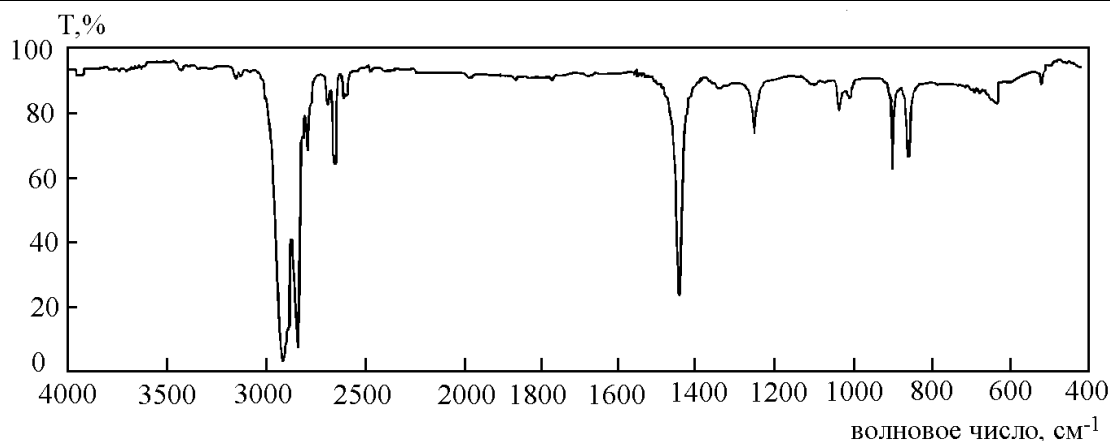


Рис. 20.17. ИК-спектр циклогексана

Область ИК спектра от 4000 до 1350 см^{-1} называется **областью функциональных групп**. Отсутствие полос поглощения в данной области, связанных с какой либо функциональной группой, может служить доказательством отсутствия данной группы в молекуле. Условно область функциональных групп можно разделить на:

- область валентных колебаний N-H и O-H ($3650 - 2500 \text{ см}^{-1}$);
- область валентных колебаний C-H ($3300 - 2800 \text{ см}^{-1}$): $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} - 3300 \text{ см}^{-1}$, C(аром)-H - 3100 см^{-1} , C(алиф)-H - $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$;
- область «прозрачности» ($2700-1850 \text{ см}^{-1}$) - валентные колебания $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ и т.п.;
- область двойной связи ($1950-1350 \text{ см}^{-1}$) - валентные колебания связей $\text{C}=\text{O}$ (сильное поглощение при $1850-1650 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{C}$ (слабое поглощение около 1650 см^{-1}) и т.п.

Обратимся ещё раз к ИК-спектру циклогексана. Две наиболее интенсивных полосы поглощения в нём принадлежат валентным колебаниям связи C-H ($3100-2990 \text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям этих связей (1450 см^{-1}). Полосы поглощения, соответствующие валентным ($1200 - 800 \text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям (меньше 500 см^{-1}) связей C-C, значительно менее информативны. Как того и следовало ожидать, в спектре нет полос поглощения, соответствующих, например, валентным колебаниям связей O-H или N-H, а также $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ и т.д.

Область ИК спектра от 1350 до 750 см^{-1} называется областью **«отпечатков пальцев»** (англ. *fingerprint*). Поглощение в этой области может иметь сложный вид, причём отдельные полосы очень трудно отнести к определённому колебанию. Каждое вещество (в том числе и стереоизомеры) имеет в области «отпечатков пальцев» свой индивидуальный характер колебаний.

20.5.3. Измерение аналитического сигнала



К диспергирующим приборам относятся, например, сканирующие ИК-спектрометры, а к недиспергирующим - ИК-спектрометры с Фурье преобразованием.

В ИК-спектрометрах (рис. 20.18) применяется двухлучевая схема: поток ИК-излучения расщепляется с помощью специального зеркала на два одинаковых потока, один из которых проходит через рабочую кювету, а второй является потоком сравнения. **В ИК-спектрометрах монохроматор**, для того чтобы уменьшить рассеяние ИК-излучения, **расположен не перед кюветой, а после неё**. Потоки излучения с помощью вращающегося сегментарного зеркала (прерывателя, модулятора) попеременно направляются то на рабочую кювету, то на кювету сравнения.

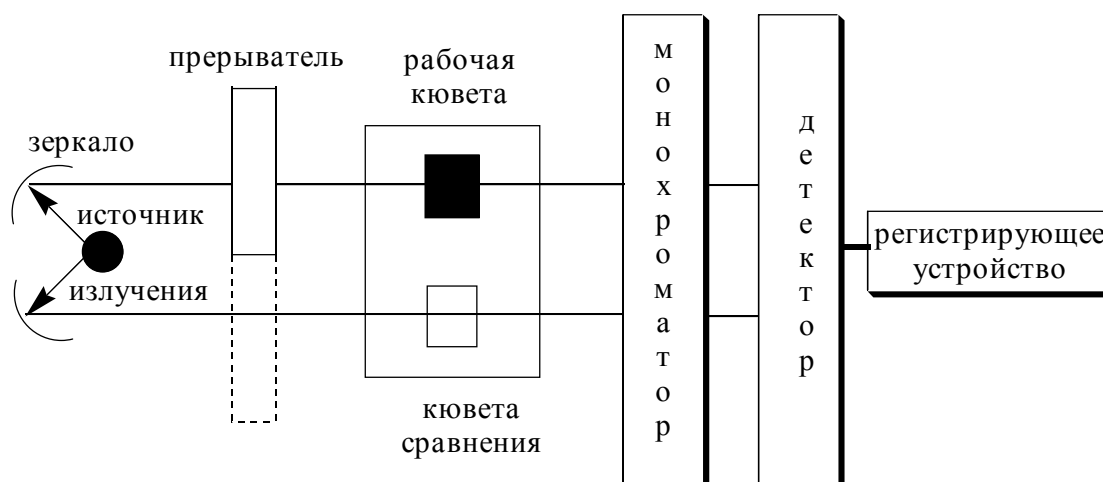


Рис. 20.18. Схема диспергирующего ИК-спектрометра



Штифт Нернста и глобар нагреваются электрическим током до температуры около 1500°C.

Типичная кювета в ИК-спектроскопии представляет собой 2 пластинки (2 окна), изготовленные из NaCl, AgCl, KBr, LiF и других материалов прозрачных в ИК-области. Пластинки закрепляются в металлическом держателе. Ширина кюветы регулируется с помощью тефлоновой прокладки или микрометрического винта. Исследуемую жидкую пробу вводят в пространство между пластинками с помощью шприца.

Исследуемыми объектами в ИК-спектроскопии могут быть газы, жидкости или твёрдые вещества. Спектры газов или жидкостей можно получить при введении образца в вакуумированную кювету. Жидкости (без растворителя) помещают в виде тонкой плёнки (0,01мм или меньше) между двумя солевыми пластинками без прокладки.

Растворы помещают в кюветы толщиной 0,1-1 мм. Наиболее часто используемыми растворителями являются CCl₄, CHCl₃, CS₂ и др. Воду и низкомолекулярные спирты нельзя применять в качестве растворителя при использовании кювет из NaCl и других водорастворимых материалов.

При исследовании твёрдых веществ обычно получают их суспензии или пасты в различных иммерсионных средах (вазелиновое масло, нуйол, перфторалканы и др.) либо смешивают твёрдое вещество с KBr и прессуют полученную смесь в тонкую прозрачную таблетку, которую помещают прямо в кюветное отделение.

Монохроматором в диспергирующем ИК спектрометре служит **дифракционная решётка** или **призма**. Материалом для их изготовления является NaCl, KBr и другие вещества прозрачные в ИК-области.

Принцип детектирования ИК-излучения заключается в измерении **изменения температуры зачернённого материала, расположенного на пути потока.**



20.5.4. Практическое применение

ИК-спектроскопия используется преимущественно для установления строения и идентификации органических (реже неорганических) соединений, в том числе и лекарственных веществ. В плане качественного анализа ИК-спектры являются значительно более информативными, чем спектры поглощения в УФ- или видимой области. Большинство функциональных групп (ОН-, NH₂ и т.п.) не обладают собственным поглощением в УФ- и видимой области. Напротив, в ИК-спектрах они имеют собственные полосы поглощения. Кроме того, в УФ-спектре отдельные полосы поглощения часто сливаются друг с другом, что затрудняет его интерпретацию.

Обнаружение и идентификация веществ методом ИК-спектроскопии может проводиться следующим образом:

- **обнаружение отдельных функциональных групп по характеристическим полосам поглощения,**
- **сравнение ИК-спектров исследуемого соединения и стандартного образца,**
- **идентификация неизвестного соединения с помощью атласа или компьютерной библиотеки ИК-спектров.**

В количественном анализе ИК-спектроскопия используется значительно реже, чем спектроскопия в УФ- и видимой области. Это связано с тем, что чувствительность данного метода анализа существенно ниже (величины ϵ обычно составляют $1-1 \cdot 10^3$), а воспроизводимость хуже. Количественный анализ, как и в других абсорбционных спектроскопических методах, основан на законе Бугера-Ламберта-Бера. Концентрацию вещества определяют методом градуировочного графика.

ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

21.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) - спектроскопический метод анализа, основанный на измерении электромагнитного излучения оптического диапазона, испускаемого термически возбуждёнными свободными атомами или одноатомными ионами.

21.1.1. Процессы, приводящие к появлению аналитического сигнала

При действии на атом тепловой энергии один из электронов переходит на более высокий энергетический уровень, а затем (через $\sim 10^{-8}$ с), возвращаясь в основное состояние, испускает поглощённую энергию в виде кванта электромагнитного излучения определённой длины волны либо отдаёт её в виде теплоты при столкновении с другими атомами (рис. 21.1).

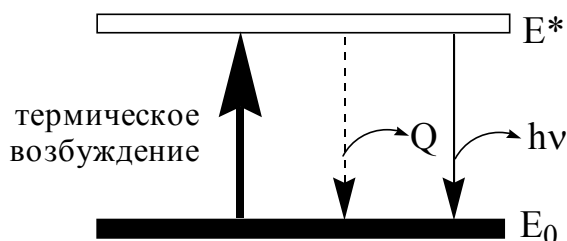


Рис. 21.1. Схема процессов, лежащих в основе АЭС

Атомный спектр испускания, также как и спектр поглощения, состоит из множества отдельных линий различной интенсивности, соответствующих различным возможным электронным переходам. Наиболее вероятными являются испускательные переходы с ближайшего к основному электронного уровня. Такие переходы называются **резонансными**. Соответствующие им линии в спектре имеют самую большую интенсивность и чаще всего используются для практических целей.

21.1.2. Измерение аналитического сигнала

Приборы, используемые в атомно-эмиссионной спектроскопии, имеют следующие основные узлы (рис. 21.2).

Раздел 3

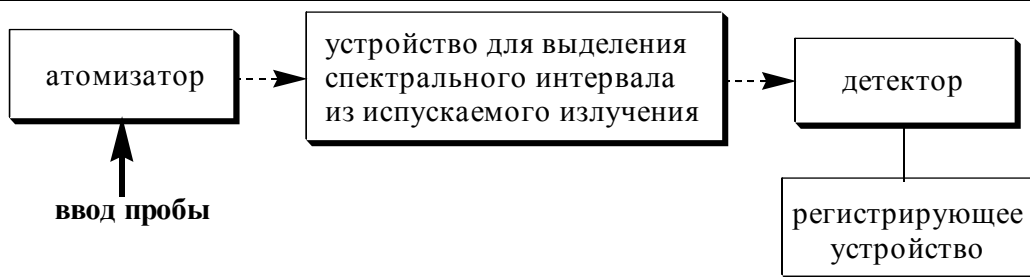
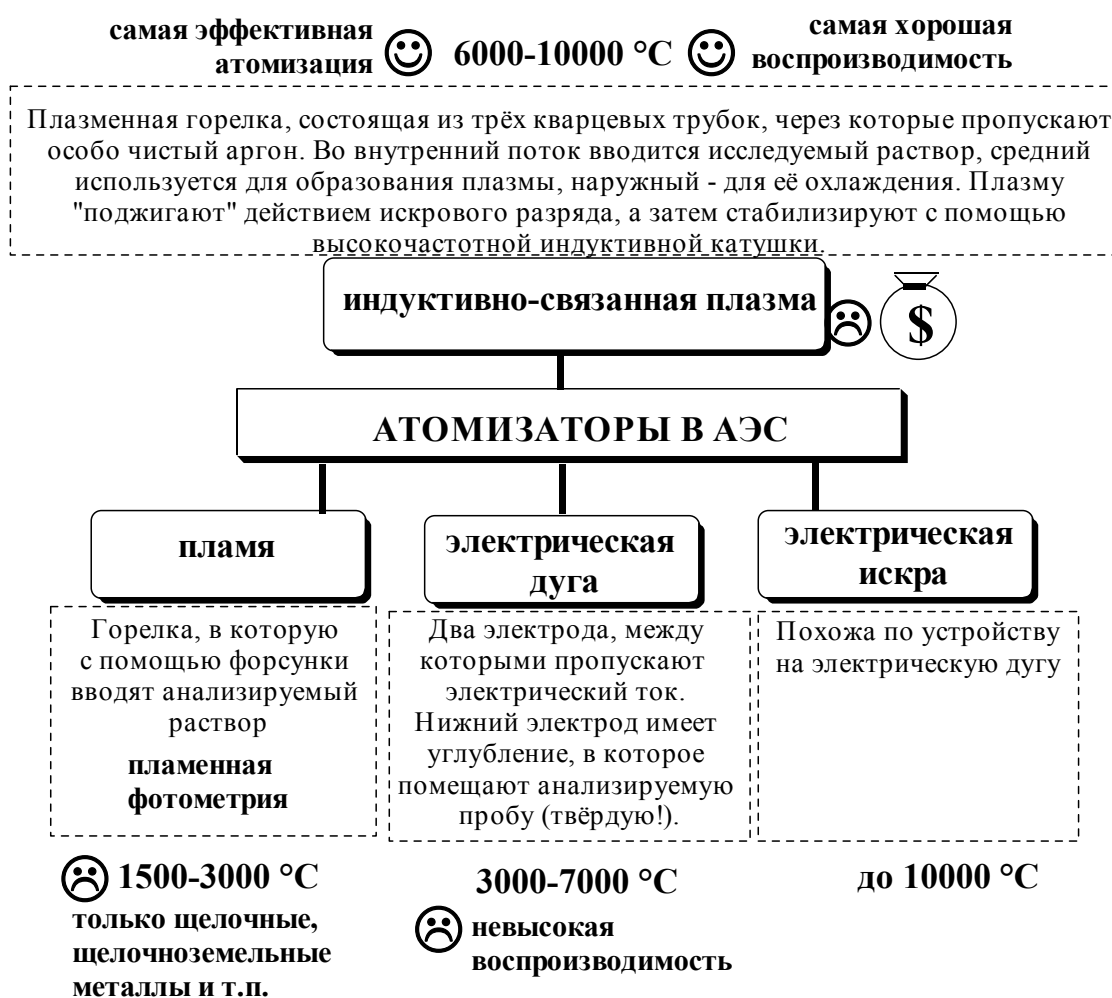
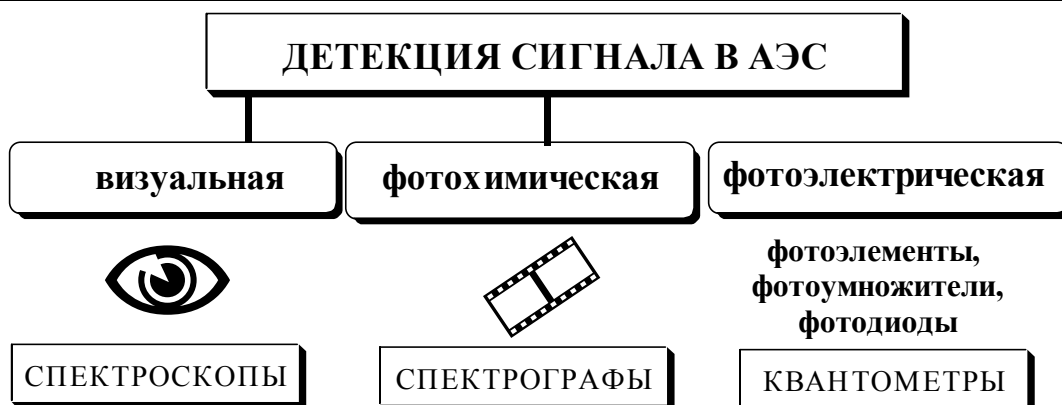


Рис. 21.2. Принципиальная схема прибора для АЭС

Роль атомизатора заключается не только в получении свободных атомов, но и в переводе атомов в возбуждённое состояние. Вследствие этого атомизация в АЭС проводится в более жёстких условиях, чем в ААС. В качестве атомизаторов используют:



В качестве устройства для выделения необходимого спектрального интервала из получаемого спектра испускания используют **монокроматоры**: дифракционные решётки или призмы. В пламенной фотометрии получаемые спектры содержат мало линий, поэтому для выделения требуемого спектрального интервала используют **светофильтры**.



21.1.3. Практическое применение

АЭС используется для **обнаружения и количественного определения** различных элементов, обычно **металлов**. В качественном анализе используется наличие характерных линий в получаемых спектрах испускания. Наиболее подходящий атомизатор для качественного анализа - дуговой разряд, так как пламя даёт спектры бедные спектральными линиями, атомизатор с ИСП - наоборот, очень сложные спектры, которые можно расшифровать только с помощью компьютера.

Количественный анализ в АЭС основан на зависимости интенсивности испускания от концентрации данного элемента в анализируемой пробе. Зависимость между интенсивностью спектральных линий и концентрацией элемента в пробе является более сложной, чем, например, в ААС, и описывается **уравнением Ломакина-Шайбе**

$$I = aC^b \text{ или } \lg I = b \lg C + \lg a$$

где a и b - эмпирические константы, которые характеризуют процессы, происходящие на поверхности электродов (a) и самопоглощение излучения (b).

Зависимость I от C не является линейной (в отличие от зависимости $\lg I$ от $\lg C$). Самый большой диапазон линейности наблюдается при использовании атомизатора с ИСП.

Для определения концентрации в АЭС применяют метод градуировочного графика и метод добавок. Для построения градуировочного графика часто используют внутренние стандарты.

Предел обнаружения в АЭС при определении хорошо атомизируемых и легковозбудимых элементов с использованием пламенного атомизатора составляет 10^{-7} - $10^{-2}\%$, других элементов (ИСП-атомизатор) - 10^{-8} - $10^{-2}\%$.

Воспроизводимость при использовании пламени и ИСП - $S_r = 0,01$ - $0,05$, при использовании искры и дуги $S_r = 0,05$ - $0,2$.

20.2. Люминесцентная спектроскопия

Люминесцентной спектроскопией называют группу эмиссионных спектроскопических методов анализа, основанных на явлении люминесценции.

Люминесценцией (в переводе с лат. - «слабое свечение») называется свечение атомов, молекул и других более сложных частиц, возникающее в результате электронного перехода при их возвращении из возбуждённого состояния в основное. Люминесценцию иногда называют холодным светом, так как обычно температура люминесцирующего тела не отличается от температуры окружающей среды.

20.2.1 Классификация видов люминесценции

Понятие “люминесценция” включает в себя множество различных явлений. Существует несколько систем их классификации.



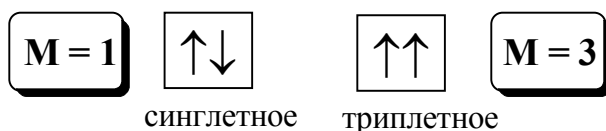
В аналитической химии чаще всего используется молекулярная фотолюминесценция. В зависимости от природы основного и возбуждённого состояния молекулы её подразделяют на флуоресценцию и фосфоресценцию.

21.2.2 Механизм молекулярной фотолюминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция

При поглощении кванта света молекула вещества переходит из основного электронного состояния в возбуждённое. Одной из характеристик электронного состояния является мультиплетность

$$M = |2S| + 1,$$

где S - суммарный спин данного электронного состояния.



Основное состояние молекулы обычно является синглетным. Возбуждённые состояния могут быть как синглетными, так и триплетными, причём возбуждённое триплетное состояние имеет немного меньшую энергию, чем соответствующее ему синглетное.

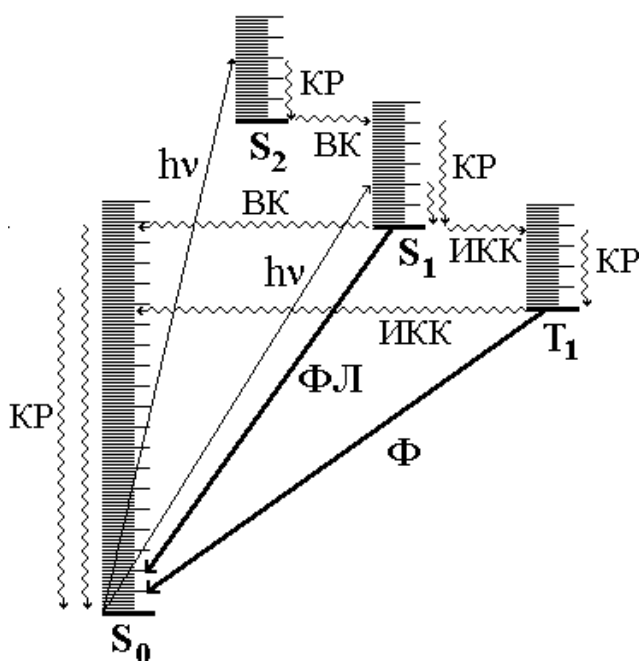


Рис. 21.3. Фотопроцессы в молекуле (диаграмма Яблонского)

КР - колебательная релаксация; ВК - внутренняя конверсия; ИКК - интеркомбинационная конверсия; ФЛ - флуоресценция; Ф - фосфоресценция.

Для описания физических процессов, которым подвергаются молекулы в возбуждённом состоянии, обычно используют энергетические диаграммы типа показанной на рис. 21.3.

Когда молекула поглощает свет, она за очень короткое время ($\sim 10^{-15}$ с) переходит на какой-то колебательный и вращательный уровень одного из возбуждённых синглетных состояний (обычно S_1 или S_2). Далее с возбуждённой молекулой могут происходить 2 типа процессов: безызлучательные (показаны на диа-

грамме Яблонского). Когда молекула поглощает свет, она за очень короткое время ($\sim 10^{-15}$ с) переходит на какой-то колебательный и вращательный уровень одного из возбуждённых синглетных состояний (обычно S_1 или S_2). Далее с возбуждённой молекулой могут происходить 2 типа процессов: безызлучательные (показаны на диа-

грамме волнистой линией) и излучательные (показаны на диаграмме прямой линией). Молекула может отдавать свою энергию небольшими порциями (например, при столкновении с другими молекулами). При этом электрон возвращается с более высоких колебательных уровней на более низкие в пределах данного электронного уровня. Такой процесс называется **колебательной релаксацией**. Безызлучательный переход между состояниями, имеющими одинаковую энергию и одинаковую мультиплетность, называется **внутренней конверсией**. Безызлучательный переход между состояниями, имеющими одинаковую энергию, но разную мультиплетность называется **интеркомбинационной конверсией**.

Флуоресценция - излучательный переход между состояниями, имеющими одинаковую мультиплетность.

В подавляющем большинстве случаев флуоресценция сложных органических молекул обусловлена переходом с нулевого колебательного уровня возбуждённого состояния S_1 на какой-то из колебательных уровней S_0 , реже $S_2 \rightarrow S_0$ (например, в молекуле азулена) и очень редко $S_k \rightarrow S_m$ или $T_m \rightarrow T_n$. Флуоресценция - быстрый процесс (10^{-9} - 10^{-6} с).

Фосфоресценция - излучательный переход между состояниями, имеющими разную мультиплетность.

Обычно фосфоресценции соответствует переход $T_1 \rightarrow S_0$. Переходы между состояниями с различной мультиплетностью имеют очень малую вероятность, то есть являются “запрещёнными”. Излучательный переход, обуславливающий фосфоресценцию, имеет \sim в 10^6 раз меньшую вероятность, чем переход, определяющий флуоресценцию, поэтому фосфоресценция имеет гораздо большую длительность (в среднем 10^{-3} - 10 с), чем флуоресценция.

21.2.3 Основные характеристики и закономерности люминесценции

Основными характеристиками люминесценции являются:

- **спектр возбуждения,**
- **спектр испускания** (спектр люминесценции),
- **квантовый и энергетический выходы,**
- **поляризация, время жизни** и т.д.

Спектр возбуждения люминесценции (флуоресценции, фосфоресценции) - зависимость интенсивности испускаемого света с фиксированной длиной волны от длины волны или другой волновой характеристики возбуждающего света.

Возбуждая молекулу вещества светом с длиной волны, соответствующей λ_{\max} спектра возбуждения, можно получить флуоресценцию с максимальной интенсивностью. В разбавленных растворах спектр возбуждения флуоресценции совпадает со спектром поглощения вещества.

Спектр люминесценции - зависимость интенсивности испускаемого света от его длины волны при фиксированной длине волны возбуждающего света.

В табл. 21.1 приведены основные свойства, присущие спектрам люминесценции.

Табл. 21.1.

Основные свойства спектров люминесценции

Свойство	Объяснение
Спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света (правило М.Каши)	Независимо от того, в какое возбуждённое состояние перешла молекула при поглощении фотона, испускание всегда происходит при переходе между первым возбуждённым и основным энергетическими уровнями
Как правило, спектр люминесценции в целом и его максимум всегда сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону больших длин волн (меньших энергий) - правило Стокса-Ломмеля	Часть поглощённой энергии теряется за счёт колебательной релаксации при столкновении с другими молекулами, кроме того, растворитель стабилизирует возбуждённое состояние и уменьшает его энергию
Для многих веществ нормированные спектры поглощения (только самая длинноволновая полоса) и флуоресценции, изображённые в функции частот или волновых чисел, симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярной оси абсцисс через точку пересечения этих спектров (правило В.Л. Лёвшина)	Поглощение (самая длинноволновая полоса) и испускание вызваны одними и теми же переходами ($S_0 \rightleftharpoons S_1$ для флуоресценции)

Квантовый выход (обозначение $V_{\text{кв}}$, Q , ϕ) - отношение числа испускаемых фотонов к числу поглощаемых

Энергетический выход ($V_{\text{эн}}$) - отношение энергии излучаемого света к энергии поглощаемого

$$V_{\text{эн}} = \frac{E_{\text{исп}}}{E_{\text{погл}}} \quad V_{\text{кв}} = \frac{N_{\text{исп}}}{N_{\text{погл}}}$$

Между $V_{\text{кв}}$ и $V_{\text{эн}}$ существует следующая взаимосвязь

$$B_{\text{эн}} = \frac{E_{\text{исп}}}{E_{\text{погл}}} = \frac{h\nu_{\text{исп}} N_{\text{исп}}}{h\nu_{\text{погл}} N_{\text{погл}}} = \frac{\nu_{\text{исп}}}{\nu_{\text{погл}}} B_{\text{кв}}$$

Поскольку обычно $\nu_{\text{исп}} < \nu_{\text{погл}}$, то $B_{\text{эн}} < B_{\text{кв}}$

Квантовый выход люминесценции не зависит от $\lambda_{\text{возб}}$ вплоть до некоторой λ , находящейся в области наложения спектров поглощения и испускания, после чего резко уменьшается. Энергетический выход зависит от $\lambda_{\text{возб}}$: вначале он увеличивается прямо пропорционально $\lambda_{\text{возб}}$, затем на некотором интервале не изменяет своей величины, после чего резко уменьшается (закон Вавилова).

21.2.4. Влияние различных факторов на интенсивность флуоресценции растворов

Люминесценция и, в частности, флуоресценция в гораздо большей степени подвержена влиянию различных факторов, чем поглощение света. Интенсивность флуоресценции зависит от:

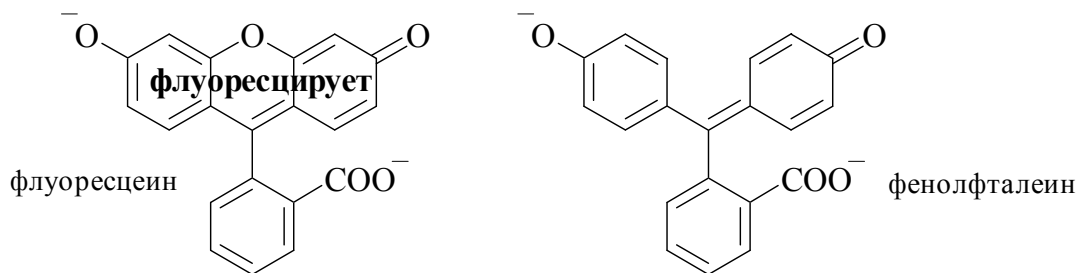
- природы вещества;
- концентрации вещества в растворе;
- условий, в которых находится флуоресцирующее вещество (температура, растворитель, pH, наличие в растворе других веществ, способных влиять на флуоресценцию).

Природа вещества

Неорганические соединения (за исключением некоторых соединений урана, лантанидов) обычно не способны флуоресцировать в растворе. В то же время среди органических соединений флуоресцирующих веществ достаточно много.

Необходимым (но не достаточным!) **условием для фотолюминесценции является способность вещества поглощать электромагнитное излучение УФ- или видимого диапазона.** Обычно вещества, обладающие интенсивной флуоресценцией, имеют длинную систему сопряжённых связей. Наиболее часто флуоресцирующие вещества встречаются среди ароматических соединений. **Введение в бензольное кольцо электронодонорных заместителей увеличивает способность вещества флуоресцировать.** Например, многие фенолы и ароматические амины обладают интенсивной флуоресценцией. **Введение электроноакцепторных заместителей, за некоторым исключением, уменьшает флуоресценцию.** **Атомы тяжёлых галогенов (Br, I) увеличивают скорость интеркомбинационной конверсии и, тем самым, уменьшают квантовый выход флуоресценции.** Однако введение тяжёлых галогенов увеличивает способность вещества фосфоресцировать. **Способность вещества к флуоресценции в растворе**

увеличивается при конденсации ароматических колец и увеличении «жѐсткости» молекулы. Например



Концентрация вещества

Зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией флуоресцирующего вещества в растворе более сложная, чем между поглощением света и концентрацией. Это связано с тем, что процесс излучения является вторичным и зависит от предшествующего ему процесса поглощения света.

Рассмотрим простейший случай, когда в растворе находится только одно флуоресцирующее вещество.

$$I_f = kN_f = kQN_{\text{погл}} \quad N_{\text{погл}} = k'\Delta l = k'(I_0 - I) \quad I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C}$$

Таким образом:

$$I_f = kk'QI_0(1 - 10^{-\varepsilon l C})$$

Следовательно, зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией флуоресцирующего вещества не является линейной.

Функцию $10^{-\varepsilon l C}$ можно разложить в ряд Маклорена

$$10^{-\varepsilon l C} = 1 - 2,3\varepsilon l C + \frac{(2,3\varepsilon l C)^2}{2!} - \frac{(2,3\varepsilon l C)^3}{3!} + \dots$$

Если произведение $\varepsilon l C$ (оптическая плотность раствора) невелико, то $10^{-\varepsilon l C} \approx 1 - 2,3\varepsilon l C$ и тогда

$$I_f = 2,3kk'QI_0\varepsilon l C = KC$$

Таким образом, при малых значениях оптической плотности (при $\lambda_{\text{возб}}$) зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации можно считать линейной, что и используется в количественном анализе. При более высоких значениях А зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации становится более сложной и отклоняется от линейной. При $A = 0,01$ отклонение от линейности составляет 1%, 0,05 - 5%; 0,5 - около 35% (рис. 21.4).

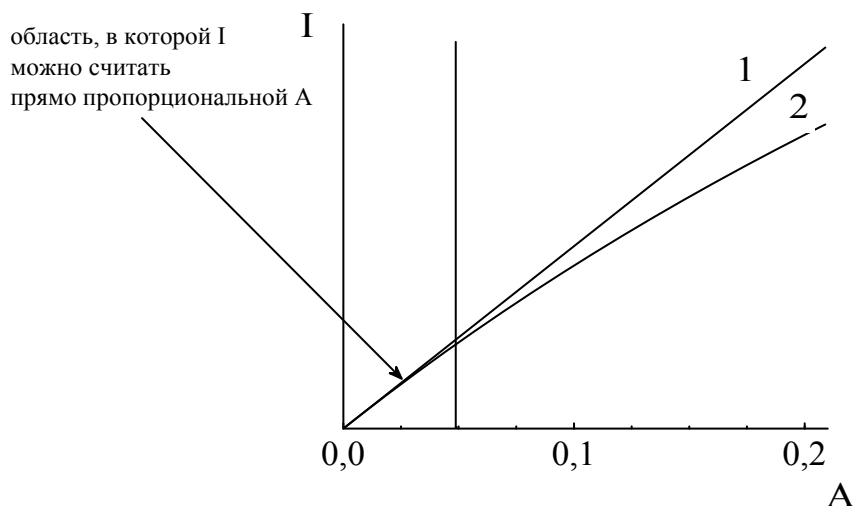


Рис. 21.4. Зависимость между интенсивностью флуоресценции и оптической плотностью раствора

1) рассчитанная по упрощённой формуле $I = KC$; 2) реальная

Влияние оптической плотности раствора на интенсивность флуоресценции называется «**эффектом внутреннего фильтра**». Этот эффект обусловлен двумя причинами:

- **поглощением возбуждающего света**, вследствие чего частицы, находящиеся дальше от источника излучения, будут получать меньше возбуждающего излучения;
- **поглощением** одними частицами вещества **излучения**, испускаемого другими частицами этого же вещества.

Условия, в которых находится флуоресцирующее вещество

Растворитель может оказывать влияние на величину разности между λ_{\max} спектра поглощения вещества (или спектра возбуждения флуоресценции) и спектра испускания. При увеличении диэлектрической проницаемости растворителя эта разность, называемая **Стоксовым сдвигом**, увеличивается. Растворитель влияет также и на величину квантового выхода флуоресценции, увеличивая её или уменьшая. Например, квантовый выход флуоресценции эозина в воде равен 0,2, а в ацетоне - близок к 1.

Влияние pH сказывается на флуоресценции тех веществ, в молекулах которых имеются функциональные группы, склонные к кислотно-основному взаимодействию. Например, фенол и его производные флуоресцируют в кислой среде, при ионизации фенольного гидроксильной группы флуоресценция исчезает. Органические вещества, цвет и интенсивность флуоресценции которых изменяется при изменении pH, могут быть использованы в качестве кислотно-основных индикаторов (флуоресцеин, хинин и т.п.).

При повышении температуры увеличивается вероятность безызлучательных переходов, поэтому интенсивность флуоресценции уменьшается. Однако, у некоторых веществ свечение прекращается уже при -100°C , другие продолжают слабо флуоресцировать даже при $>100^{\circ}\text{C}$. Если поместить флуоресцирующее вещество в специальную среду и охладить до температуры кипения жидкого азота (или даже жидкого гелия), то можно добиться того, что спектр флуоресценции органического вещества станет линейчатым. Такое явление называется **эффектом Шпольского**. Использование данного эффекта значительно повышает избирательность анализа и снижает предел обнаружения.

Интенсивность флуоресценции вещества и её квантовый выход могут снижаться в присутствии в растворе других веществ, называемых **тушителями**. Существуют, так называемые, универсальные тушители (например, O_2), которые уменьшают флуоресценцию большинства веществ. Однако, чаще тушитель влияет на флуоресценцию одного вещества и не влияет на флуоресценцию другого (например, хлориды уменьшают интенсивность флуоресценции хинина), поскольку эффект тушения в разных случаях имеет различный механизм. Влияние концентрации тушителя на интенсивность флуоресценции вещества описывается **уравнением Штерна-Фольмера**

$$\frac{I}{I_q} = 1 + kC_q$$

где I_q - интенсивность флуоресценции в присутствии тушителя, C_q - концентрация тушителя, k - константа тушения.

21.2.5. Измерение аналитического сигнала

Для измерения интенсивности флуоресценции используют спектрофлуориметры и флуориметры (на рис. 21.5).

В качестве источника излучения используют ртутную, ксеноновую и другие лампы. В последнее время для возбуждения флуоресценции применяют лазеры.

Для выделения нужного спектрального интервала в флуориметрах, как и в фотоэлектроколориметрах, используют светофильтры, а в спектрофлуориметрах, также как и в спектрофотометрах - монохроматоры (дифракционные решётки или призмы). Светофильтр (монохроматор), используемый для выделения необходимого возбуждающего излучения, называется **первичным**, а для выделения наиболее интенсивного излучения из спектра испускания - **вторичным**.

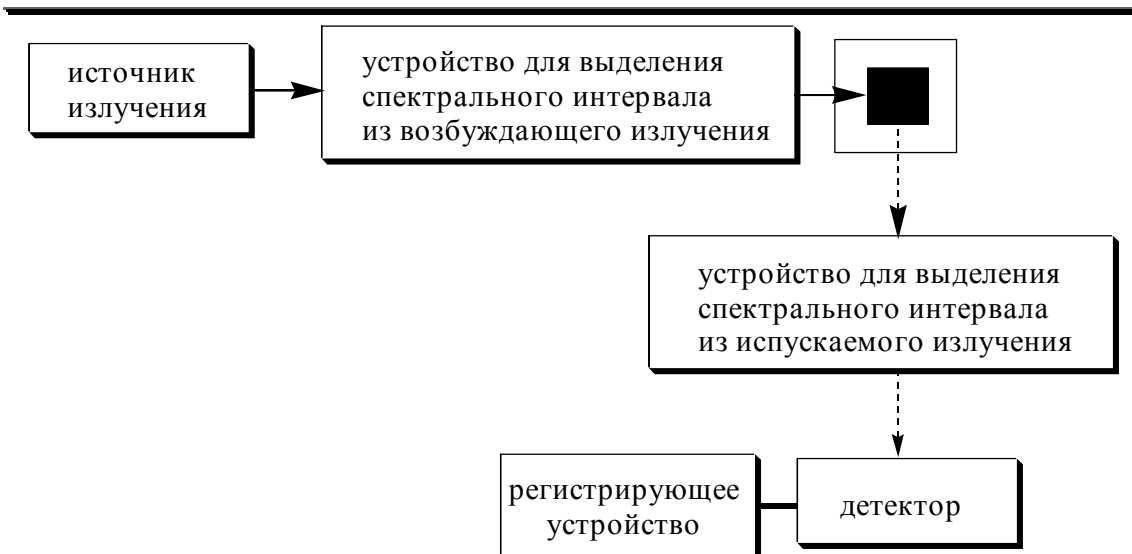


Рис. 21.5. Принципиальная схема прибора для измерения интенсивности флуоресценции

Измерение флуоресценции, в отличие от измерения поглощения, **чаще всего проводят под прямым углом к направлению возбуждающего света**. Такой приём позволяет избежать наложения возбуждающего света на излучаемый. При измерении интенсивности фосфоресценции, либо при большом Стоксовом сдвиге, можно использовать схему, при которой источник возбуждения, образец и детектор находятся на одной оптической оси. В данном случае возбуждающий свет не мешает определению, так как при измерении интенсивности фосфоресценции измерение проводят после прекращения действия возбуждающего света, а при большом Стоксовом сдвиге $\lambda_{\text{возб}}$ и $\lambda_{\text{исп}}$ настолько различаются, что возбуждающий свет задерживается монохроматором и не попадает на детектор. В случае сильно поглощающих растворов, полупрозрачных и твёрдых образцов используют фронтальный способ, при котором измерение флуоресценции проводится под углом 45° относительно возбуждающего излучения.

При измерении флуоресценции имеют дело со слабым излучением, поэтому в качестве детектора используют не фотоэлементы, как в спектрофотометрии, а фотоумножители.

21.2.6. Практическое применение и основные приёмы люминесцентного анализа

К люминесцентной спектроскопии относят:

- флуоресцентный метод анализа (**флуориметрия**),
- фосфоресцентный метод анализа (**фосфориметрия**),
- хеми- и биолюминесцентный метод анализа (**люминометрия**) и др.

Наиболее широкое применение среди перечисленных люминесцентных методов анализа имеет флуориметрия. По сравнению со спектрофотометрией флуориметрия обладает:

- **большой избирательностью** (не все вещества, поглощающие УФ- и видимое излучение, способны флуоресцировать);
- **более низким пределом обнаружения** (измерить абсолютную величину малого сигнала всегда легче, чем разность между двумя большими сигналами);
- **удобным временным диапазоном**.

Поглощение света - это практически мгновенный процесс (10^{-15} - 10^{-16} с), флуоресценция длится около 10 нс (а фосфоресценция значительно дольше). За это время с молекулой могут произойти различные процессы, которые влияют на характеристики флуоресценции. Данное свойство широко используется в биохимии для изучения строения мембран, диффузии биомолекул, динамики связывания антигенов и антител. Влияние вращения молекул антигенов (лекарств, ядов), меченых флуоресцеином, на поляризацию флуоресценции последнего лежит в основе **поляризационного флуороиммуноанализа**, одного из современных методов анализа биологических объектов.

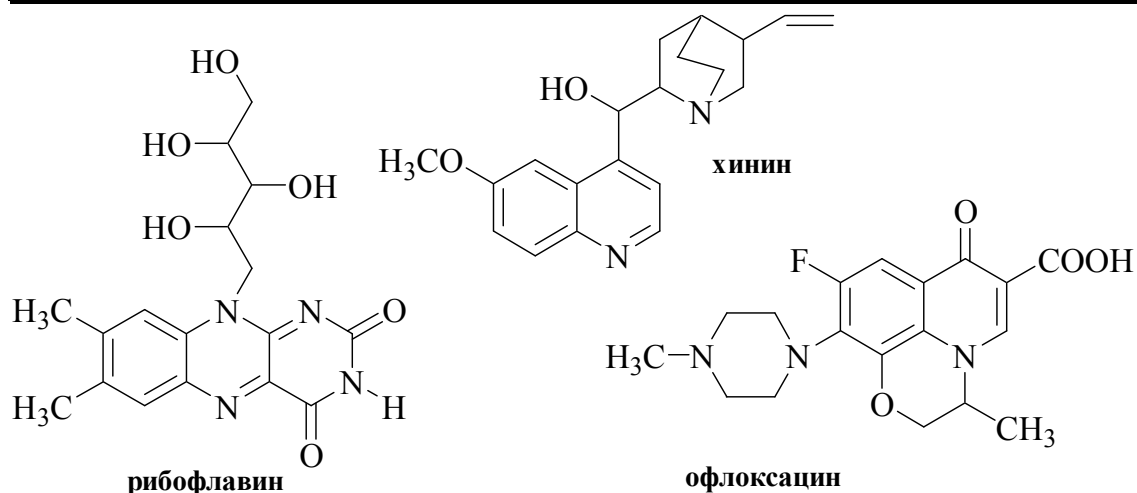
Флуоресцентный анализ используют для обнаружения и для количественного определения веществ. В качественном анализе чаще всего используется способность вещества флуоресцировать тем или иным цветом. При этом в качестве источника возбуждения обычно используют УФ-лампу, а наличие или отсутствие флуоресценции определяют визуально. Таким образом, например, обнаруживают флуоресцирующие вещества на плоскостных хроматограммах.

В количественном анализе используют зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества либо, реже, зависимость уменьшения интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя, в роли которого выступает вещество, концентрацию которого необходимо определить.

В флуоресцентном анализе используется:

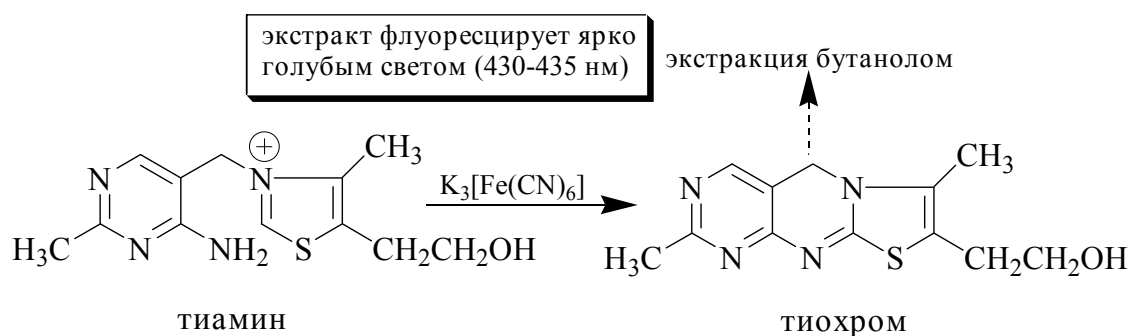
- **измерение собственной флуоресценции вещества;**
- **получение флуоресцирующих продуктов, в том числе и экстракционная флуориметрия;**
- **определения, основанные на тушении флуоресценции;**
- **титрование с флуоресцентными индикаторами и др.**

Флуориметрическое определение, основанное на собственной флуоресценции, используется для определения хинина, берберина, рибофлавина, фторхинолонов, флуоресцеина и т.д.



Обратите внимание на особенности структуры флуоресцирующих веществ – наличие в составе их молекул конденсированных ароматических систем.

В основе реакций получения флуоресцирующих продуктов могут лежать различные процессы: окисления, конденсации, образование комплексных соединений, ионных ассоциатов и др. Если образующийся продукт мало растворим в воде, неустойчив в водном растворе, либо избыток реагента мешает определению или влияет на устойчивость продукта, применяют **экстракционную флуориметрию**. Иногда вещество не флуоресцирует или слабо флуоресцирует в водной среде, но интенсивно флуоресцирует в среде органического растворителя.



Флуориметрическое определение, основанное на тушении флуоресценции, применяют для определения сульфаниламидов (тушат флуоресценцию 9-хлоракридина), β-лактамовых антибиотиков (тушат флуоресценцию меркурохрома) и т.д.

К новым подходам в люминесцентной спектроскопии относятся:

- **производная спектрофлуориметрия;**
- **синхронная спектрофлуориметрия;**
- **спектроскопия, основанная на эффекте Шпольского;**
- **флуоресцентная спектроскопия узких линий,**
- **фосфориметрия при комнатной температуре и др.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

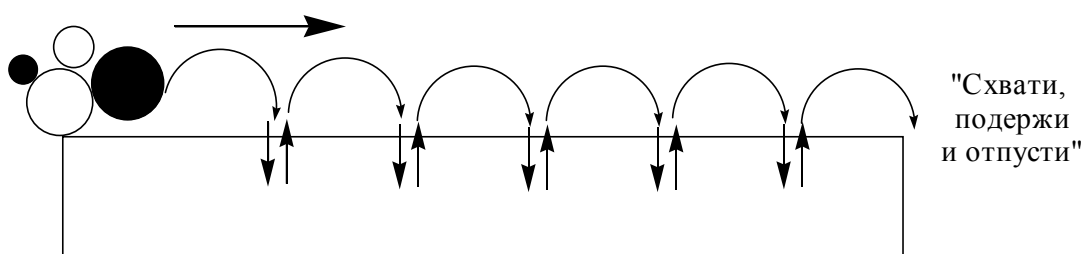
22.1. Общая характеристика

Хроматография - метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе, состоящей из несмешивающихся и движущихся друг относительно друга фаз.

Хроматография - гибридный метод анализа, включающий разделение веществ и их последующее определение при помощи специальных устройств - детекторов.

В качестве неподвижной фазы в хроматографическом процессе выступает твёрдое вещество (сорбент) или плёнка жидкости, нанесённая на твёрдый носитель, а в качестве подвижной фазы - жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

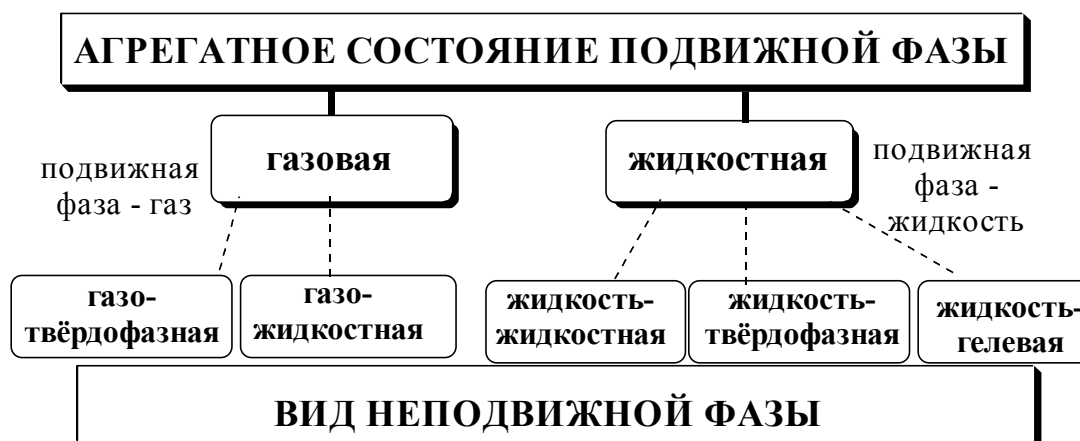
В отличие от статических методов разделения - сорбции и экстракции **хроматография является динамическим процессом**. При перемещении через неподвижную фазу подвижная фаза встречает на своём пути всё новые и новые слои сорбента, что сопровождается многократными повторениями актов сорбции и десорбции разделяемых веществ. Хроматографическое разделение обладает большей эффективностью по сравнению со статическими методами.



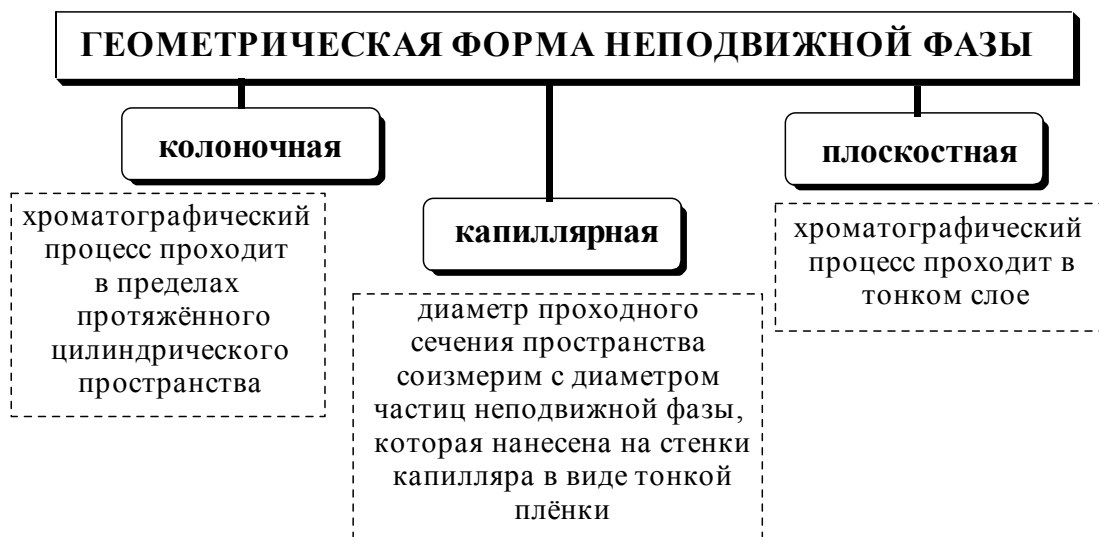
22.2. Классификация хроматографических методов

Существует более 50 различных хроматографических методов и вариантов. В основу их классификации могут быть положены:

- агрегатное состояние подвижной и неподвижной фазы,
- геометрическая форма неподвижной фазы,
- преобладающий механизм разделения,
- цель проведения,
- способ получения хроматограммы и т.д.



В названии хроматографического метода первым указывается агрегатное состояние подвижной фазы, а вторым - неподвижной



Колоночный вариант используется как в жидкостной, так и в газовой хроматографии, а плоскостной - только в жидкостной.

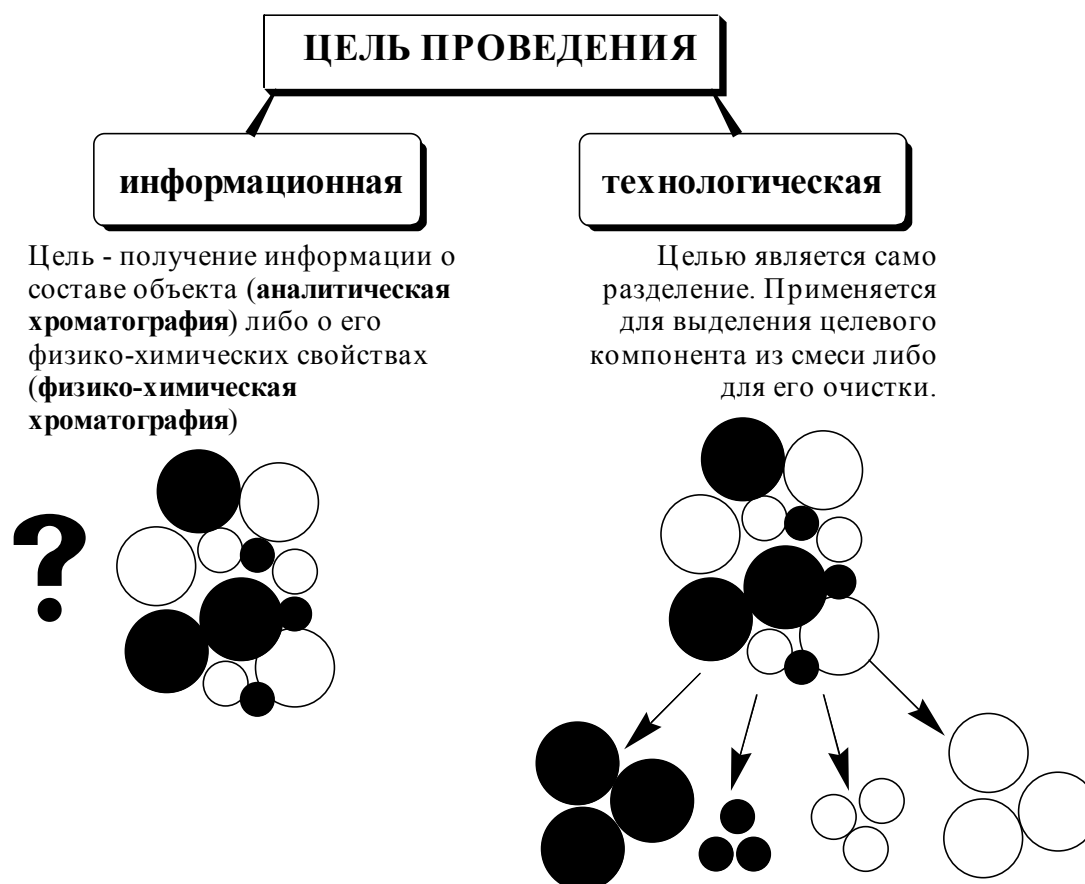
Классификация хроматографических методов **в зависимости от преобладающего механизма разделения**, приведена в табл. 22.1.

Реальный процесс обычно включает в себя несколько механизмов, обуславливающих разделение веществ, поэтому данная классификация условна.

Табл. 22.1.

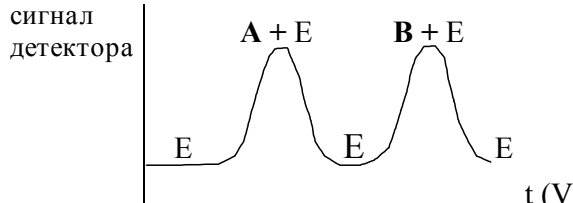
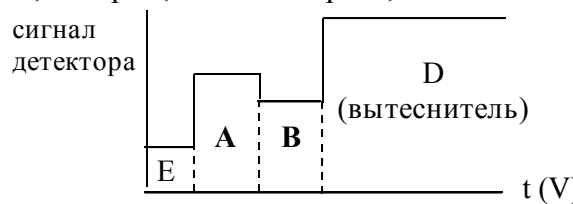
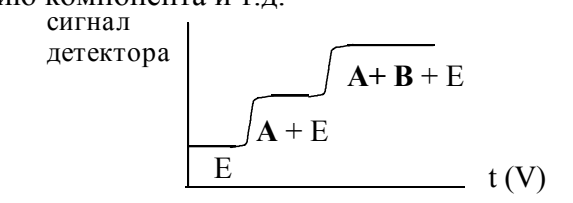
Классификация хроматографических методов в зависимости от преобладающего процесса, лежащего в основе разделения веществ

Вид хроматографии	Преобладающий механизм разделения
адсорбционная	различная адсорбируемость разделяемых веществ неподвижной фазой
адсорбционно-комплексобразовательная	образование (в подвижной фазе или на поверхности неподвижной фазы) различных по устойчивости комплексных соединений
аффинная	различная способность разделяемых веществ к биоспецифическим взаимодействиям
ионообменная	различная способность разделяемых веществ к ионному обмену
осадочная	образование осадков, различающихся по растворимости
распределительная	различная растворимость разделяемых веществ в неподвижной фазе или в подвижной и неподвижной фазах
эксклюзионная	различия в размерах и форме молекул разделяемых веществ



По способу получения хроматограммы хроматография бывает элюентной, фронтальной и вытеснительной (табл 22.2).

Способы получения хроматограммы

Вид хроматографии	Получение хроматограммы
<p>Элюентная (проявительная)</p>	<p>Сорбент, находящийся в хроматографической колонке, вначале промывают подвижной фазой (элюентом), обладающей меньшим сродством к неподвижной фазе, чем любое из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят исследуемую смесь веществ и продолжают непрерывно пропускать элюент.</p>  <p>Самый эффективный и в настоящее время практически единственный способ получения хроматограммы в количественном анализе</p>
<p>Вытеснительная</p>	<p>Вначале в колонку вводят некоторое количество разделяемых веществ, которые распределяются в ней в порядке их сродства к неподвижной фазе. Затем в поток подвижной фазы вводят вещество-вытеснитель, которое имеет большее сродство к неподвижной фазе, чем любой из компонентов разделяемой смеси. Фронт вытеснителя движется по колонке, вытесняя ранее сорбированные вещества, которые, в свою очередь, вытесняют друг друга.</p>  <p>Используется, в основном, для разделения макроколичеств веществ в препаративных целях.</p>
<p>Фронтальная</p>	<p>В колонку непрерывно вводят раствор разделяемых веществ. Из колонки вначале будет выходить чистый растворитель, затем растворитель вместе с компонентом смеси, наименее прочно удерживаемым неподвижной фазой, затем смесь растворителя, наименее прочно удерживаемого компонента и следующего по удерживанию компонента и т.д.</p>  <p>Метод использовался на ранних стадиях развития хроматографии.</p>

22.3. Хроматографические параметры

Расположение разделяемых веществ в виде отдельных зон вдоль колонки называют **внутренней хроматограммой**, а графическое изображение состава **элюата** (подвижной фазы, содержащей разделённые вещества), выходящего из колонки, получаемое, например, с помощью самописца - **внешней хроматограммой**.

Основные характеристики внешней хроматограммы, получаемой при элюентном хроматографическом анализе

Часть хроматограммы, соответствующая выходу из колонки чистого элюента (например, газа-носителя), называется **нулевой линией**. Часть хроматограммы, соответствующая выходу из колонки элюента вместе с компонентом разделяемой смеси, называется **пиком**. Для описания хроматографического пика используются следующие характеристики (рис. 22.1).

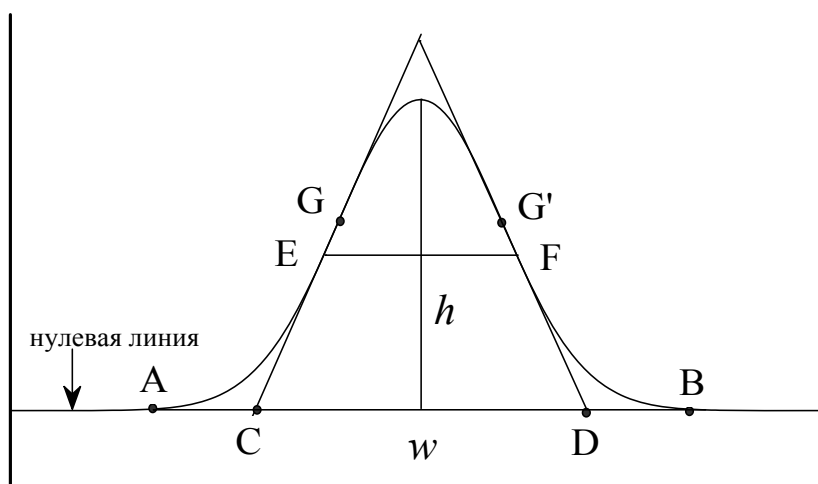


Рис. 22.1. Характеристики хроматографического пика

Отрезок нулевой линии, заключенный между крайними точками пика (в данном случае A и B), называется **основанием пика**. Часть основания пика, заключённая между точками пересечения касательных, проведённых к точкам перегиба на сторонах пика (G и G'), с нулевой линией (точки C и D), называется **шириной пика** (w - от англ. width). Расстояние от вершины пика до его основания, измеренное параллельно оси ординат, называется **высотой пика** (h - от англ. height). Отрезок прямой, проведённой параллельно нулевой линии на половине высоты пика, заключённый между точками её пересечения с касательными (в данном случае точками E и F), называется **шириной пика на половине высоты** ($w_{0,5}$).

Хроматографические характеристики, используемые для идентификации веществ (характеристики удерживания)

Время от момента ввода пробы до момента регистрации максимума пика называется **временем удерживания** (t_R).

$$t_R = t_m + t_s \quad \text{mobile} \longrightarrow t_m$$

stationary t_s

В идеальном случае время удерживания не зависит от концентрации вещества, но зависит от его природы, а также от природы подвижной и неподвижной фазы и условий хроматографирования. Время удерживания вещества зависит от упаковки сорбента и поэтому может изменяться при переходе от одной колонки к другой. Более надёжной характеристикой является **исправленное время удерживания** (t'_R), которое равно разности между временем удерживания данного вещества и несорбируемого компонента (t_0). Поскольку $t_0 = t_m$, то $t'_R = t_s$.

Объём подвижной фазы, который необходимо пропустить через колонку с определённой скоростью для того, чтобы элюировать вещество, называется **удерживаемым объёмом** (V_R). Аналогично понятию исправленное время удерживания существует понятие **исправленный удерживаемый объём** (V'_R)

$$\boxed{V_R = t_R \cdot F} \quad \boxed{V'_R = (t_R - t_m)F = V_R - V_m}$$

где F - объёмная скорость подвижной фазы (см³/мин)

Отношение равновесной концентрации вещества в неподвижной фазе (C_s) к его равновесной концентрации в подвижной фазе (C_m) называется **коэффициентом распределения** (D).

$$\boxed{D = \frac{C_s}{C_m}}$$

Удерживаемый объём связан с коэффициентом распределения уравнением, называемым **основным уравнением хроматографии**:

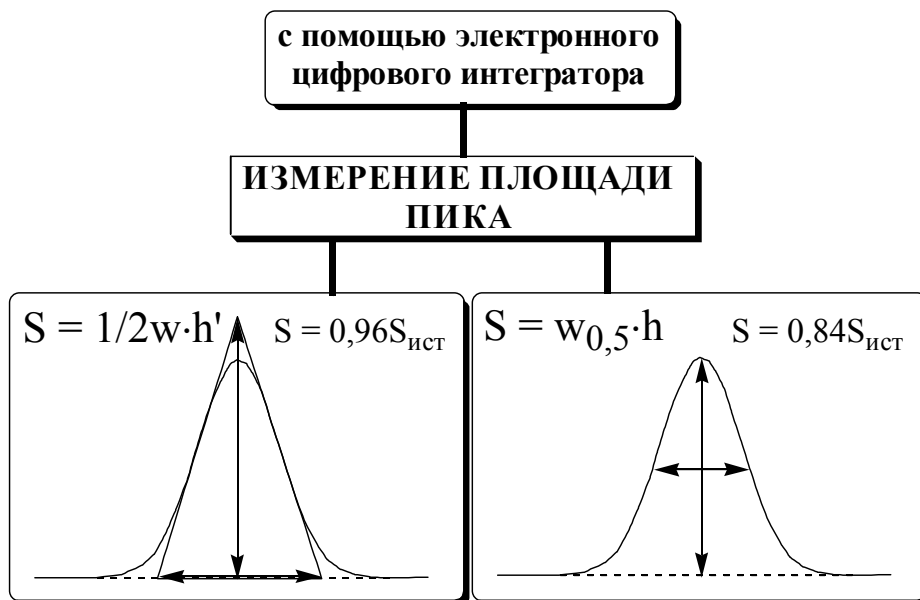
$$\boxed{V_R = V_m + DV_s} \quad (\text{либо} \quad \boxed{V'_R = DV_s})$$

Произведение коэффициента распределения на соотношение объёмов неподвижной и подвижной фазы называется **коэффициентом ёмкости колонки** (k')

$$\boxed{k' = D \frac{V_s}{V_m}} \quad \boxed{k' = \frac{t_R - t_m}{t_m} = \frac{t'_R}{t_m}}$$

Хроматографические характеристики, используемые для количественного определения веществ

В качестве аналитического сигнала в хроматографии используют **высоту** или **площадь хроматографического пика**, которые пропорциональны содержанию вещества в хроматографической зоне.



Приёмы количественного определения, используемые в хроматографических методах, приведены в табл. 22.3.

Табл. 22.3.

Приёмы количественного определения в хроматографии

Метод	Принцип метода
нормировки	Используется для определения относительного содержания компонентов в анализируемой смеси. Может быть применён лишь в том случае, когда на хроматограмме присутствуют пики всех компонентов смеси. $\omega_i = \frac{S_x}{\Sigma S} \text{ или } \omega_x = \frac{f_x S_x}{\Sigma f_i S_i},$ где f – поправочные коэффициенты, учитывающие неодинаковую чувствительность детектора к различным компонентам смеси
внешнего стандарта	Аналитическим сигналом является высота (площадь) пика определяемого вещества
внутреннего стандарта	Аналитическим сигналом является отношение высот (площадей) пиков определяемого вещества и внутреннего стандарта.

Внутренний стандарт представляет собой специально добавляемое к анализируемой пробе в точно измеренном количестве вещество, свойства которого близки к свойствам определяемого вещества. Вещество, взятое в качестве внутреннего стандарта:

- не должно химически взаимодействовать с компонентами анализируемой смеси, с неподвижной или подвижной фазой;
- должно отсутствовать в исходной анализируемой смеси;
- давать пик, находящийся на хроматограмме в непосредственной близости от пиков определяемых веществ, но не накладывающийся на них и на пики других соединений.

Концентрацию внутреннего стандарта выбирают таким образом, чтобы высота (площадь) пика внутреннего стандарта была соизмерима с высотой (площадью) пика определяемого вещества (рис. 22.3).

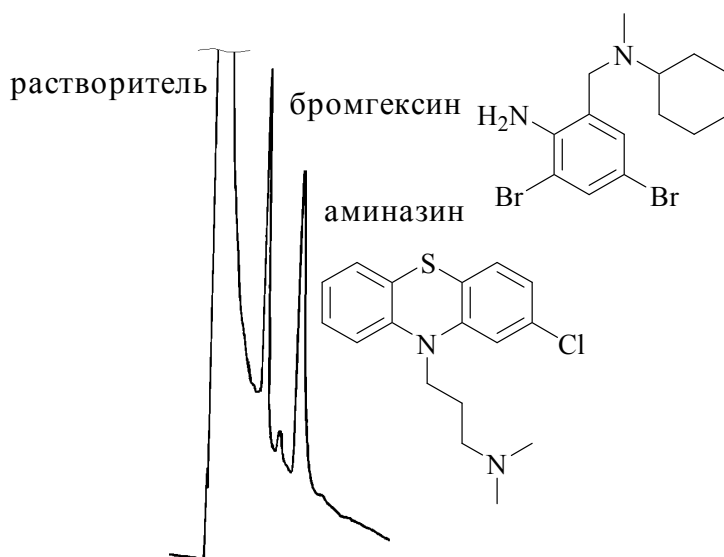


Рис. 22.3. Хроматограмма, полученная при ГЖХ-определении аминазина в печени (внутренний стандарт – бромгексин)

В методе внешнего и внутреннего стандарта используются одни и те же приёмы расчёта содержания вещества (метод градуировочного графика и др.). Основное различие заключается в характере используемого аналитического сигнала. Метод внутреннего стандарта обладает большей надёжностью и даёт более воспроизводимые результаты, особенно в случае сложной пробоподготовки.

22.4. Теории хроматографического разделения

При хроматографировании происходят два процесса: разделение веществ и размывание хроматографических зон разделяемых веществ. Хроматографический процесс заключается в многократном повторении актов сорбции и десорбции. Поскольку скорость сорбции и де-

сорбции для молекул различных веществ различна, то после повторения большого числа элементарных актов хроматографического разделения при прохождении смеси веществ через слой сорбента происходит разделение её на отдельные компоненты. Положение и вид хроматографических зон разделяемых веществ зависят от формы изотермы сорбции, скорости установления равновесия, степени диффузии вещества в подвижной фазе.

Изотермой сорбции называется зависимость концентрации вещества, сорбированного неподвижной фазой, от его концентрации в подвижной фазе при постоянной температуре. Если изотерма сорбции линейна, установление равновесия происходит мгновенно и степень диффузии вещества в подвижной фазе пренебрежимо мала, идеальный хроматографический пик описывается кривой нормального распределения.

Для объяснения причин размывания хроматографических зон используются две теории: теоретических тарелок и кинетическая теория.

Теория теоретических тарелок предполагает, что:

- каждая хроматографическая колонка состоит из некоторого количества одинаковых по величине абстрактных узких слоёв, называемых теоретическими тарелками, на каждой тарелке происходит один элементарный акт сорбции-десорбции;
- на каждой тарелке происходит мгновенное установление равновесия между веществом, находящимся в подвижной и неподвижной фазе;
- переход вещества с одной тарелки на другую происходит дискретно - при попадании на тарелку новой порции элюента равновесие нарушается, и часть вещества мгновенно переносится на следующую тарелку, где вновь мгновенно наступает равновесие и т.д.;
- на любой тарелке в любой момент времени число сорбируемых частиц вещества значительно больше числа сорбируемых частиц растворителя, изотерма сорбции является линейной.

Количественной характеристикой хроматографической колонки являются: **высота эквивалентная теоретической тарелке (H)** и **число теоретических тарелок (N)**.

$$H = \frac{L}{N}$$

$$N = \frac{L}{H}$$

Высота эквивалентная теоретической тарелке представляет собой дисперсию, приходящуюся на единицу длины колонки. Чем

Раздел 3

меньше N и больше N , тем в меньшей степени происходит размывание пика и тем эффективнее хроматографическое разделение (рис. 22.4).

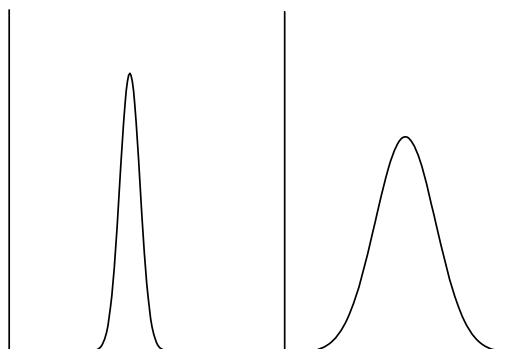


Рис. 22.4. Хроматограммы вещества X , полученные на колонках с различной эффективностью (размерность оси абсцисс одинакова)

Число теоретических тарелок можно рассчитать:

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 = k_x \left(\frac{t_R}{w_x} \right)^2$$

где t_R - время удерживания, k_x - коэффициент, величина которого зависит от того, на каком уровне измеряется ширина пика w_x .

Если пик представляет собой кривую нормального распределения, то ширина пика у основания равна 4σ , на половине высоты - $2,35\sigma$, на 60,7% высоты (между точками перегиба) - 2σ (рис. 22.5) и т.д. При измерении ширины пика у основания коэффициент k_x будет равен $16 (4^2)$, на половине высоты - $5,54 (2,35^2)$ и т.д.

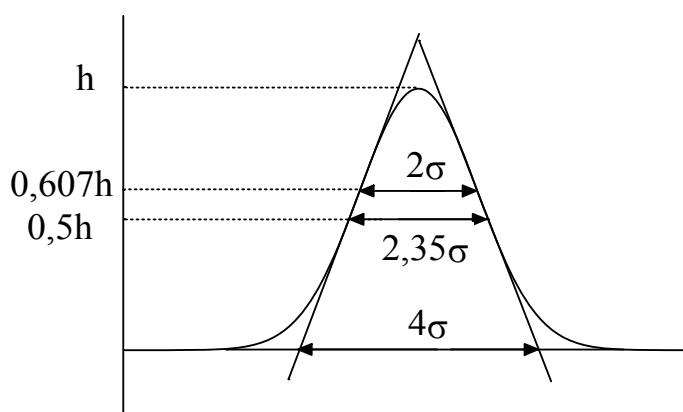
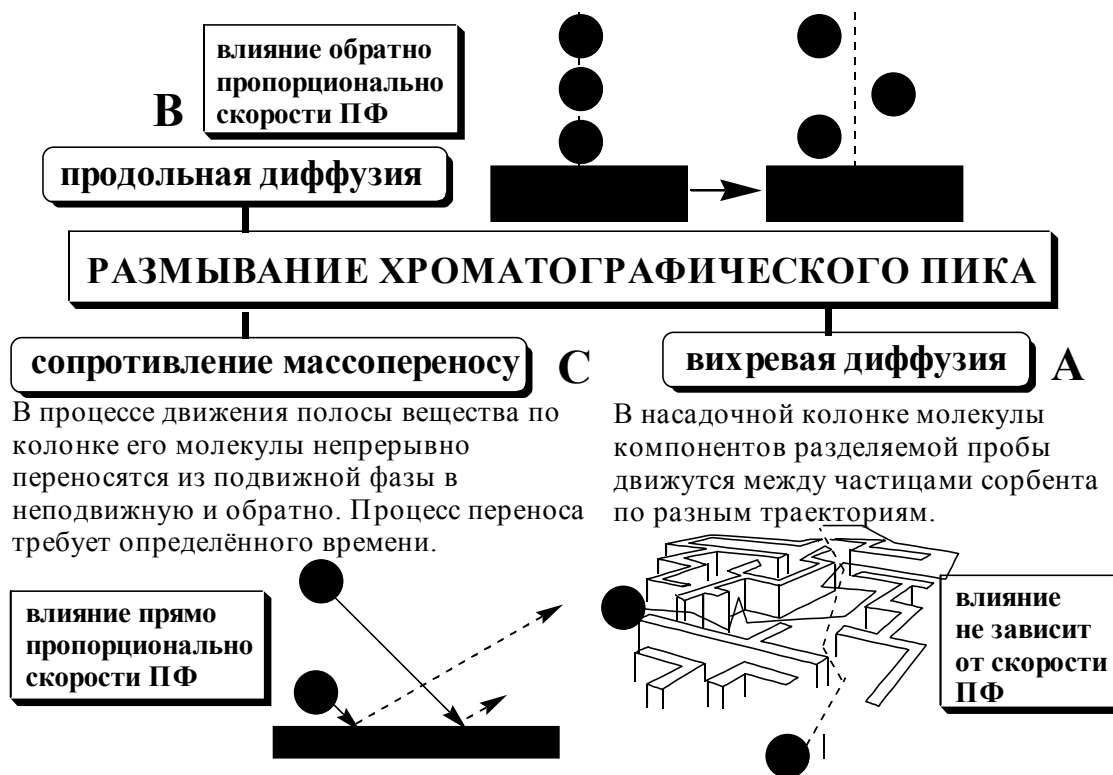


Рис. 22.5. Свойства идеального хроматографического пика

Число теоретических тарелок является мерой эффективности колонки и обычно постоянно для всех пиков на хроматограмме. Так как N является постоянной величиной, то **при увеличении времени удерживания ширина пика увеличивается.**

Согласно кинетической теории хроматографии размывание хроматографических пиков обусловлено одновременным действием трёх независимых друг от друга процессов:



Суммарное влияние вихревой диффузии, продольной диффузии и сопротивления массопереносу на величину высоты эквивалентной теоретической тарелки описывается **уравнением Ван-Деемтера**.

$$H = A + \frac{B}{U} + CU$$

где U - линейная скорость подвижной фазы

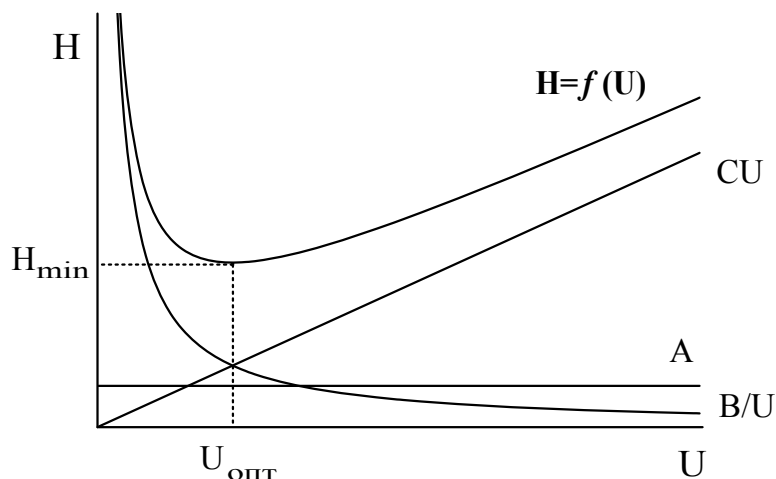


Рис. 22.6. Зависимость H от линейной скорости газа-носителя

Раздел 3

Зависимость H от U для газовой хроматографии (насадочная колонка) показана на рис. 22.6. Оптимальную скорость газа-носителя, при которой величина H минимальна, можно рассчитать по формуле:

$$U_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

В жидкостной хроматографии величина B практически не вносит вклад в размывание хроматографического пика (вязкость жидкости значительно больше вязкости газа), поэтому зависимость H от U выглядит по-другому (как?).

Для характеристики эффективности разделения компонентов смеси, используют коэффициент разделения (α) и разрешение (R_S).

Коэффициент разделения равен отношению исправленных времён удерживания (а также V'_R , k' , D) веществ:

$$\alpha = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{V'_{R_2}}{V'_{R_1}} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{D_2}{D_1}$$

Если $\alpha = 1$, то разделение невозможно.

Разрешение рассчитывается по следующей формуле:

$$R_S = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{w_1 + w_2}$$

Разделение двух пиков считается полным, если $R_S \geq 1,5$ (при $R_S = 1,5$ расстояние между максимумами пиков составляет 6σ , степень перекрытия пиков 0,13%) - рис. 22.6.

$$R_S = \frac{2 \cdot 6\sigma}{4\sigma + 4\sigma} = 1,5$$

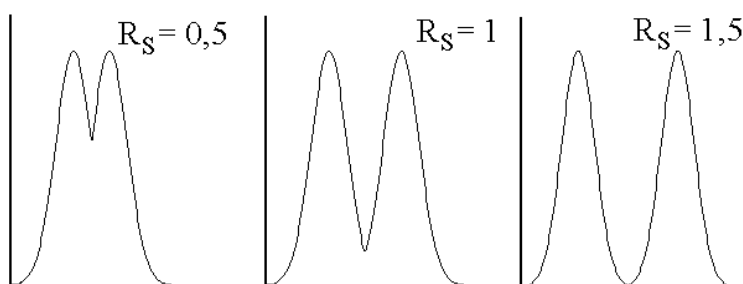


Рис. 22.6. Перекрытие пиков при различной величине R_S

Число теоретических тарелок, необходимое для разделения с заданным разрешением, равно:

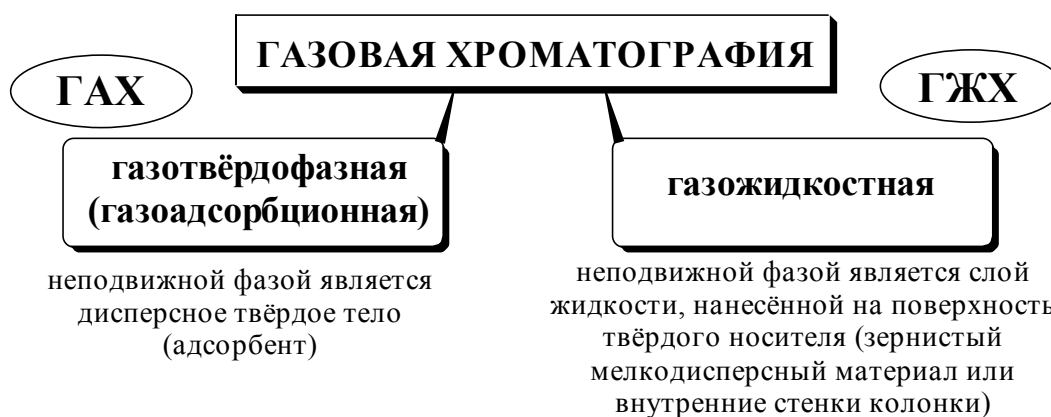
$$N = 16R_S^2 \left(\frac{k'_2 + 1}{k'_2} \right)^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2$$

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

23.1. Общая характеристика

Газовая хроматография - группа хроматографических методов, в которых подвижная фаза газообразна (находится в состоянии газа или пара).

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы:



23.2. Устройство газового хроматографа

Газохроматографические определения проводятся с помощью прибора, называемого **газовым хроматографом**. Принципиальная схема такого прибора приведена на рис. 23.1.

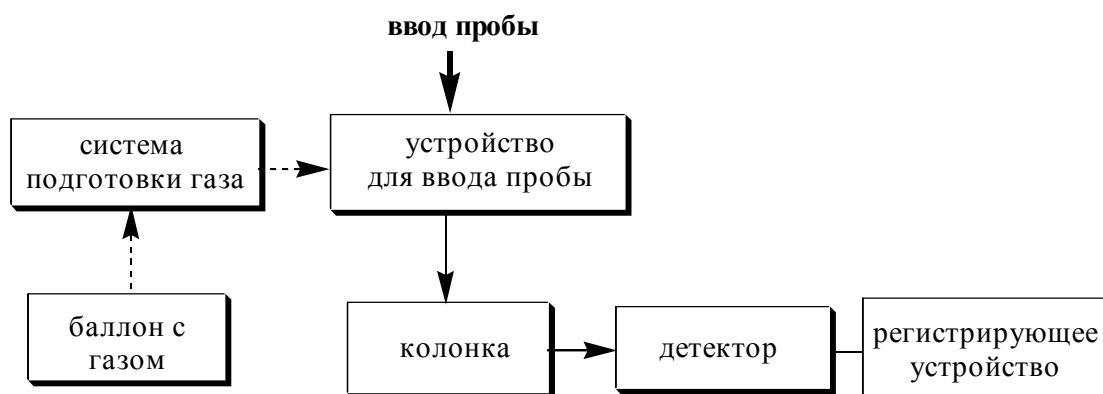


Рис. 23.1. Принципиальная схема газового хроматографа

В ГАХ и ГЖХ используется один и тот же прибор. Различие между данными вариантами газовой хроматографии заключается лишь в содержимом хроматографической колонки.

Газожидкостного хроматографа не существует!

Подвижная фаза (газ-носитель)

В качестве подвижной фазы в газовой хроматографии применяют азот, гелий, водород, аргон и другие вещества. Газ-носитель должен:

- **быть инертен по отношению к определяемым веществам и сорбенту;**
- **иметь как можно меньшую вязкость;**
- **обеспечивать высокую чувствительность детектора;**
- **быть доступным, взрывобезопасным, достаточно чистым и т.д.**

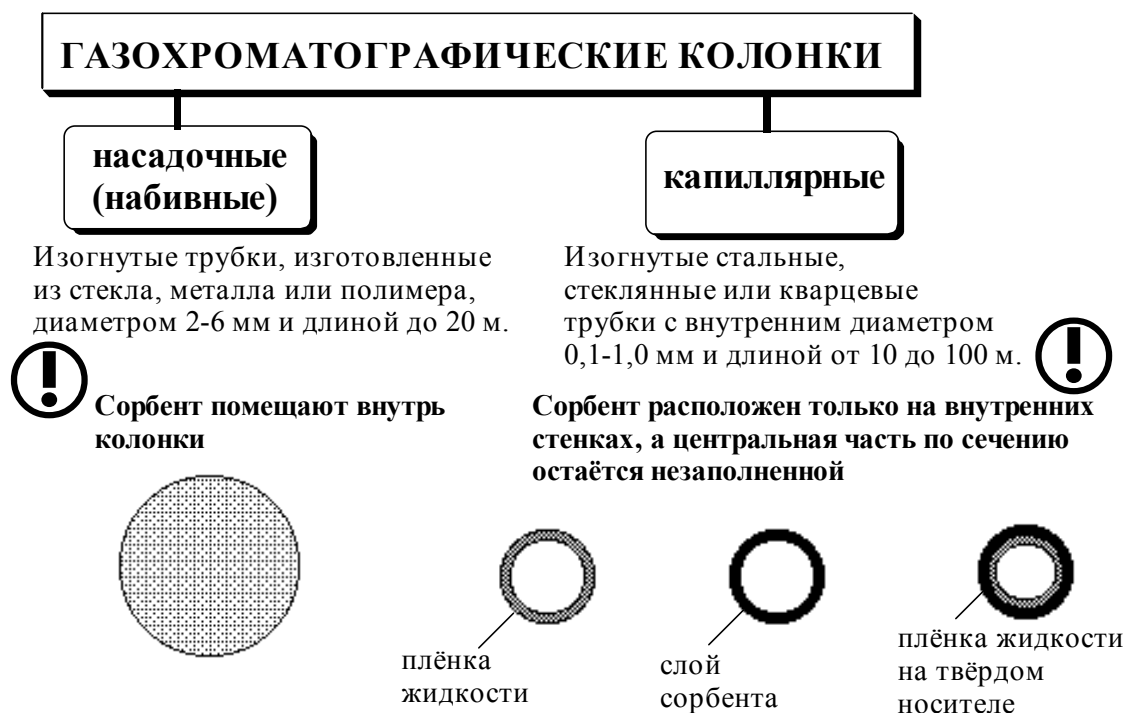
Газы-носители хранятся в стальных баллонах под давлением (до 150 атм). Газ отбирается из баллона с помощью редуктора (устройства, позволяющего отбирать газ из баллона при давлении намного меньшем, чем давление в баллоне). Система подготовки газа необходима для установки, стабилизации, очистки газовых потоков, а также измерения их скорости. Она включает в себя регулятор давления, регулятор расхода газа, фильтры для очистки газа и т.д.

Способы ввода пробы

Устройство для ввода пробы (дозатор) предназначено для ввода в колонку определённого количества анализируемой пробы. Для дозирования газообразных веществ применяют **газовые краны-дозаторы**. Если анализируемая проба является жидкостью, её вводят с помощью специального микрошприца в испаритель. **Испаритель** представляет собой металлический блок, нагреваемый до определённой температуры, имеющий канал для ввода и испарения жидкой пробы. С одной стороны канал закрыт пробкой из самоуплотняющейся термостойкой силиконовой резины, а с другой стороны к нему присоединена хроматографическая колонка. В канал подаётся поток предварительно нагретого газа-носителя. Проба, введённая в канал испарителя, быстро испаряется и переносится потоком газа-носителя в колонку. Температура испарителя обычно выбирается равной или на 30-50 °С более высокой, чем температура кипения наиболее высококипящего компонента анализируемой смеси и, как правило, на 20-30 °С превышает температуру колонки.

Хроматографическая колонка

В газовой хроматографии применяют колонки двух типов:



Капиллярные колонки обеспечивают более высокую эффективность хроматографического разделения, чем насадочные. Вариант газовой хроматографии, в котором используются капиллярные колонки, называется **капиллярной газовой хроматографией**.

Детекторы

Детектор представляет собой устройство, предназначенное для обнаружения и количественного определения компонентов анализируемой смеси, выходящих из колонки в потоке газа-носителя. Работа детектора основана на преобразовании в электрический сигнал изменений физических, химических или физико-химических свойств газового потока, выходящего из колонки.

Основными характеристиками хроматографических детекторов являются:

- **чувствительность,**
- **предел обнаружения,**
- **величина линейного динамического диапазона,**
- **быстродействие,**
- **селективность.**

Для газовой хроматографии предложено более 50 различных детекторов. Однако обычно комплект современного универсального хроматографа включает в себя не более 4 - 6 детекторов. Основные

характеристики некоторых детекторов, применяемых в газовой хроматографии, приведены в табл. 23.1.

Табл. 23.1

Характеристика некоторых газохроматографических детекторов

Детектор	ПрО, г	Линейность	Область применения
катарометр	10^{-7}	10^4	универсальный - любые вещества, отличающиеся по теплопроводности от газ-носителя
пламенно-ионизационный	10^{-12}	10^7	селективный – вещества (органические), способные ионизироваться в водородном пламени
электронного захвата	$5 \cdot 10^{-14}$	10^2	селективный - вещества электрофильные в газовой среде: полигалогеносодержащие, полиароматические, серусодержащие, нитрилы и т.д.
термоионный	$10^{-13} - 10^{-14}$	10^5	селективный - Р-, N-содержащие и некоторые другие соединения
масс-спектрометр	10^{-12}	$10^5 - 10^6$	универсальный - исследование сложных смесей неизвестного состава; в режиме масс-фрагментографии - специфический

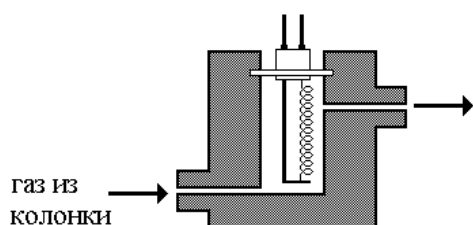


Рис. 23.2. Схема катарометра

Детектор по теплопроводности (катарометр) представляет собой металлический блок, в полости которого находится тонкая спираль, изготовленная из материала (W, Pt), электрическое сопротивление которого **сильно зависит от температуры**. Обычно катарометр имеет две ячейки. Через ячейку сравнения пропускают газ-носитель, а через ячейку измерения - элюат.

Если через обе ячейки катарометра протекает чистый газ-носитель, теплопроводность среды в них одинакова. Обе спирали имеют одинаковую температуру и одинаковое сопротивление. Если из хроматографической колонки выходит вещество, теплопроводность которого отличается от теплопроводности газа-носителя, то температура и сопротивление спирали, находящейся в измерительной ячейке, изменяются. Различие сопротивлений спиралей определяется с помощью моста Уитстона (рис. 23.3).

При использовании катарометра в хроматографе должны быть две колонки, через одну пропускают газовую смесь, содержащую разделяемые вещества, а через вторую - чистый газ-носитель

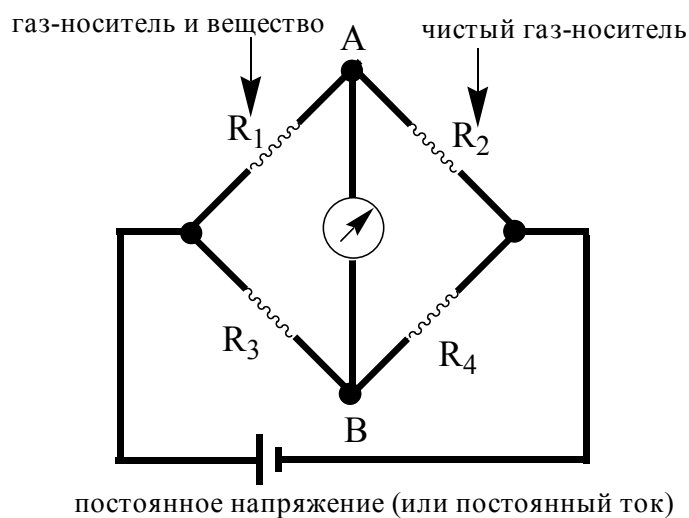


Рис. 23.3. Мост Уитстона для катарометра

При использовании катарометра газом-носителем должен быть гелий или водород, обладающие большой теплоёмкостью. Этим достигается высокая чувствительность определения, так как разность между теплопроводностью газа-носителя и любого другого соединения всегда оказывается большой.

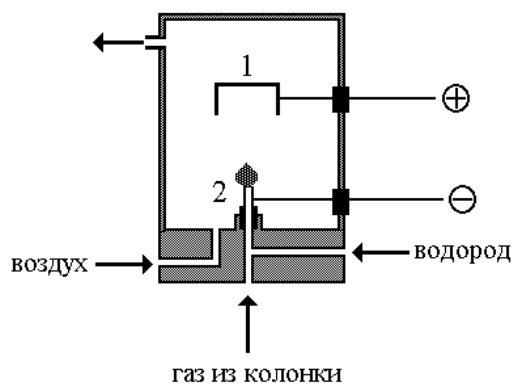


Рис. 23.4. Схема пламенно-ионизационного детектора

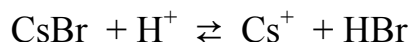
1 - собирающий электрод; 2 - горелка

Пламенно-ионизационный детектор представляет собой металлическую камеру, в корпус которой снизу введена горелка (рис. 23.4). Для работы данного детектора необходимы водород, который смешивается с элюатом и сгорает при выходе из горелки, и воздух - для обеспечения горения водорода. В детекторе имеются два электрода. Одним из них является сама горелка, второй электрод расположен над ней.

Пламя чистого водорода практически не содержит ионов, поэтому фоновое сопротивление пространства между электродами очень велико, а сила тока очень мала. Если в пламя из колонки попадает органическое вещество, то оно ионизируется. Поскольку в пламени появляются носители электрического заряда, сопротивление межэлектродного пространства резко уменьшается, а сила тока возрастает.

Термоионный детектор внешне похож на пламенно-ионизационный. Он имеет кварцевую горелку, на конце которой находится таблетка из соли щелочного металла (например, CsBr). При

нагревании эта соль испаряется и в газовой фазе устанавливается равновесие:



При попадании в пламя соединения, содержащего в составе молекулы атомы фосфора и некоторые другие гетероатомы, скорость образования ионов резко увеличивается и сила тока возрастает. Термоионный детектор наиболее чувствителен к фосфорсодержащим соединениям. В меньшей степени он реагирует на соединения азота, серы, галогенов (кроме фтора), мышьяка, олова.

Детектор электронного захвата представляет собой ионизационную камеру, в которой находится источник β -излучения, например, ^{63}Ni или титановая фольга, содержащая адсорбированный тритий (рис. 23.5). В качестве газа-носителя при работе с детектором электронного захвата применяют азот, гелий, аргон и другие газы, способные ионизироваться с освобождением электрона. Фоновый ток детектора обусловлен, в основном, электронами. Молекулы анализируемых веществ, обладающие большим сродством к электрону, при попадании в детектор захватывают электроны и превращаются в анионы. Число носителей заряда при этом не изменяется, но сила тока уменьшается, так как анионы обладают на несколько порядков меньшей подвижностью, чем свободные электроны. Кроме того, образовавшиеся анионы вступают во взаимодействие с катионами газа-носителя, что вносит дополнительный вклад в уменьшение силы тока.

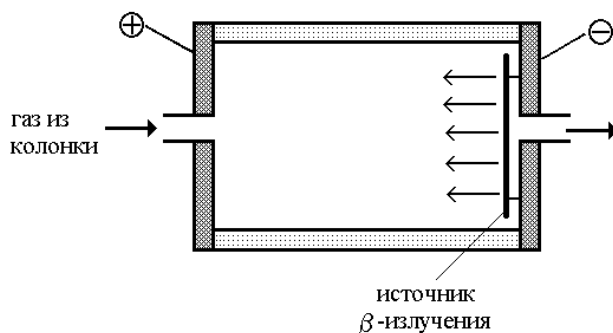
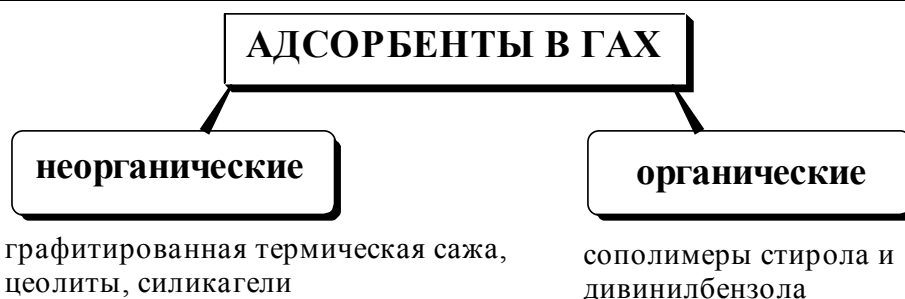


Рис. 23.5. Схема детектора электронного захвата

23.3. Особенности газотвёрдофазной хроматографии

В газотвёрдофазной хроматографии неподвижной фазой является твёрдое вещество с большой площадью поверхности. Разделение веществ основано на их различной способности к адсорбции на поверхности твёрдого вещества. В качестве неподвижной фазы в ГАХ используются адсорбенты различной химической природы:



Графитированная сажа является неполярным адсорбентом, сополимеры стирола и дивинилбензола имеют среднюю полярность, силикагели относятся к полярным адсорбентам.

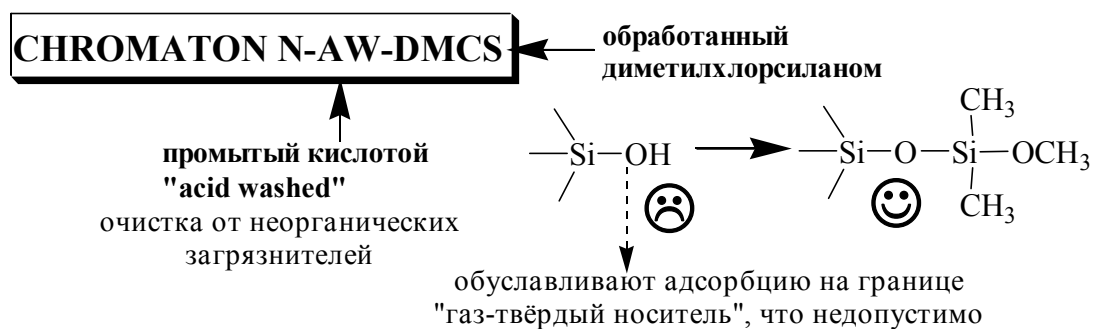
Газотвёрдофазная хроматография используется, главным образом, для анализа смесей газов, низкокипящих углеводородов и т.п. В фармацевтическом анализе она используется значительно реже, чем газожидкостная хроматография.

23.4. Особенности газожидкостной хроматографии

В ГЖХ неподвижной фазой является тонкая плёнка жидкости, нанесённая на твёрдый носитель. Твёрдый носитель должен:

- эффективно удерживать требуемое количество неподвижной жидкой фазы (от 1-2 до 20-30% от массы носителя);
- быть однородным, иметь сферическую форму частиц;
- быть термически и механически прочным;
- не взаимодействовать с разделяемыми веществами, адсорбция веществ на поверхности раздела газ-твёрдый-носитель должна быть минимальной.

В качестве твёрдых носителей в ГЖХ используются, главным образом, **диатомитовые носители** (хроматон N, хромосорб W, хезасорб N, инертон N и др.), получаемые путём обработки (прокаливание, обработка кислотами, щелочами, силанизирующими реагентами) диатомита - микроаморфной формы диоксида кремния.

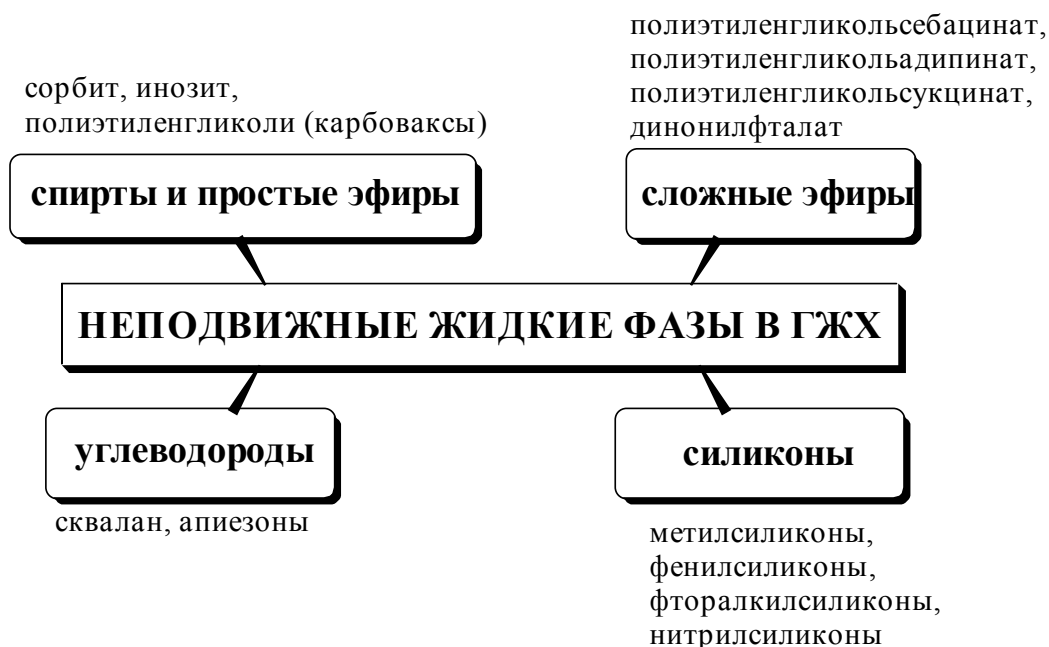


Реже в качестве твёрдых носителей применяют синтетические полимеры (например, тефлон), стеклянные шарики и т.д.

Вещества, используемые в качестве неподвижной жидкой фазы, должны

- обладать хорошей разделительной способностью для компонентов анализируемой пробы;
- хорошо растворять определяемые компоненты;
- обладать небольшой вязкостью;
- химически не взаимодействовать с разделяемыми веществами, твёрдым носителем, подвижной фазой;
- быть нелетучими и химически стабильными при рабочей температуре;
- при нанесении на твёрдый носитель прочно связываться с ним, образуя тонкую равномерную плёнку.

В качестве неподвижных жидких фаз в ГЖХ используют:



Сквалан, апиезоны, метилсиликоны являются **неполярными жидкими фазами**. Среднюю полярность имеют фенилсиликоны, фторалкилсиликоны, сложные эфиры фталевой кислоты, фосфорной кислоты и т.д. К **полярным жидким фазам** относят карбоваксы, полиэтиленгликольадипинат, полиэтиленгликольсебацинат, полиэтиленгликольсукцинат (ДЭГС), сорбит, инозит и т.д. неполярные жидкие фазы используют для разделения неполярных веществ, например, углеводородов, галогенпроизводных углеводородов, сложных эфиров и др. Полярные неподвижные фазы, наоборот, применяют, в основном, для разделения полярных веществ: спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов и т.д.

23.5. Индексы удерживания Ковача

Для идентификации веществ в хроматографии наряду с временем удерживания и удерживаемым объёмом используется параметр, называемый **индексом удерживания**. В газовой хроматографии для определения индекса удерживания в качестве стандартов берут два соседних *n*-алкана, один из которых элюируется до исследуемого соединения, а второй после (рис. 23.6).

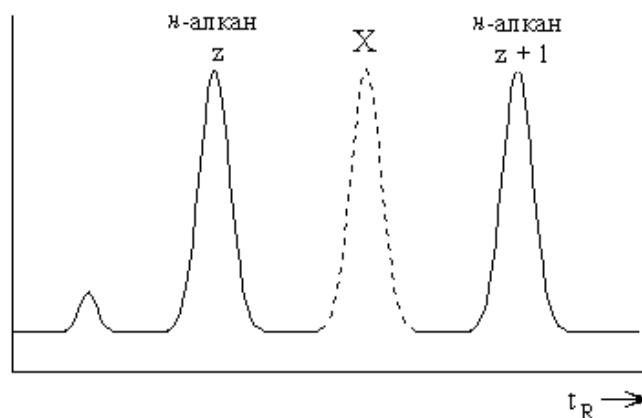


Рис. 23.6. Определение индекса удерживания Ковача

Логарифмический индекс удерживания равен:

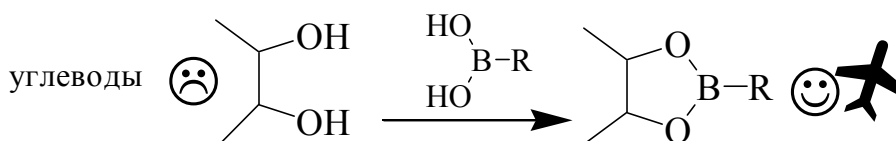
$$I = 100 \frac{\lg t'_{R_x} - \lg t'_{R_z}}{\lg t'_{R_{(z+1)}} - \lg t'_{R_z}} + 100z$$

где *z* - число атомов углерода в молекуле *n*-алкана, который элюируется первым

Затем по справочным таблицам можно определить круг веществ, которые имеют близкую к рассчитанной величину индекса Ковача

23.6. Практическое применение

Газовую хроматографию используют для разделения, идентификации и количественного определения различных соединений, в том числе и лекарственных веществ, которые обладают достаточной летучестью (перегоняются без разложения в интервале температур до 400 °С). Методом ГХ можно определять и малолетучие вещества, если известен способ их перевода в летучие производные.

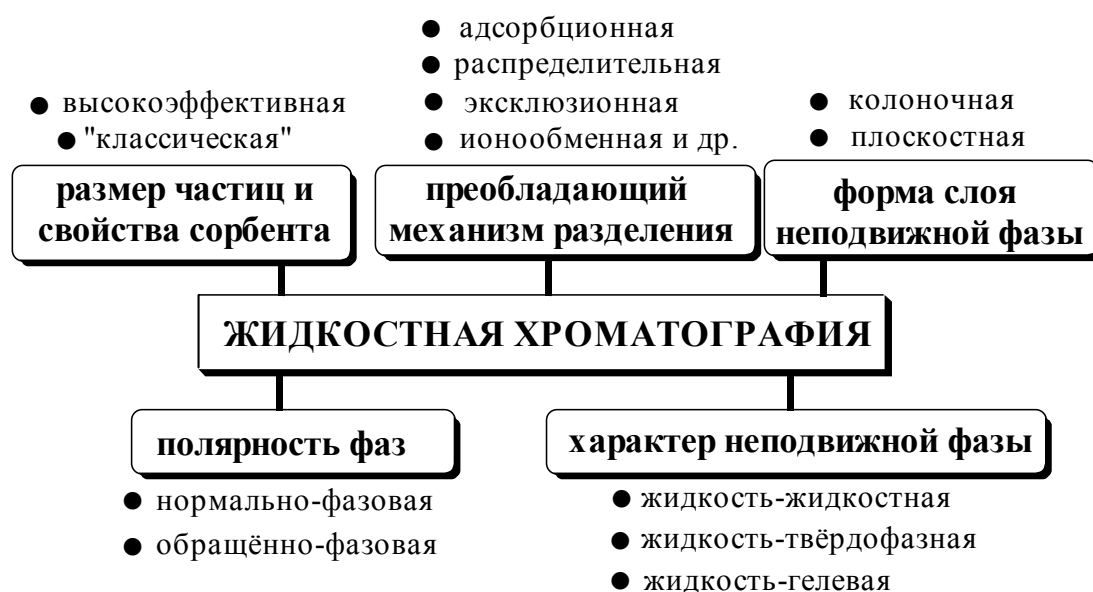


Газовая хроматография может быть использована для определения веществ, разрушающихся при нагревании, если процесс термического разрушения вещества хорошо воспроизводим.

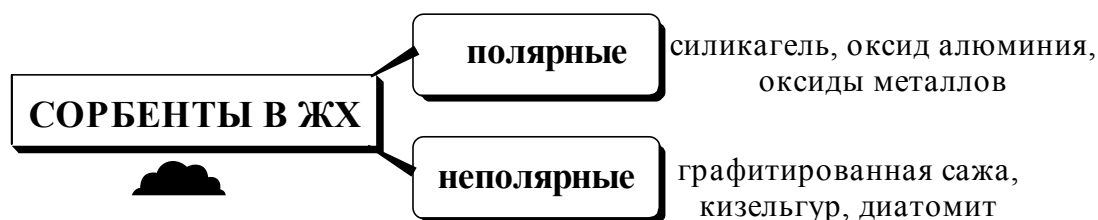
ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

24.1. Общая характеристика

Жидкостная хроматография - группа хроматографических методов, в которых подвижной фазой является жидкость.



В качестве сорбентов в жидкостной хроматографии применяют:



К неполярным относят также сорбенты с привитыми неполярными группами, например, химически модифицированные кремнезёмы с привитыми алкильными группами, содержащими от 2 до 18 углеродных атомов (рис. 24.1).

В качестве подвижной фазы в жидкостной хроматографии используют воду, водные растворы различных веществ (сильные кислоты, кислотнo-основные буферы и т.д.), органические растворители (спирты, ацетонитрил, тетрагидрофуран, диоксан, диэтиловый эфир, алканы и т.д.), а также водно-органические смеси.



Рис. 24.1. Кремнезём с привитыми октадецильными группами

24.2. Плоскостная хроматография

В плоскостной хроматографии подвижная фаза перемещается в плоском слое сорбента.



Как в БХ, так и в ТСХ разделение может быть обусловлено различными механизмами, например, адсорбционным, распределительным, ионообменным, ион-парным, адсорбционно-комплексобразовательным.

Бумажная хроматография имеет ряд существенных недостатков и поэтому в настоящее время используется сравнительно редко:

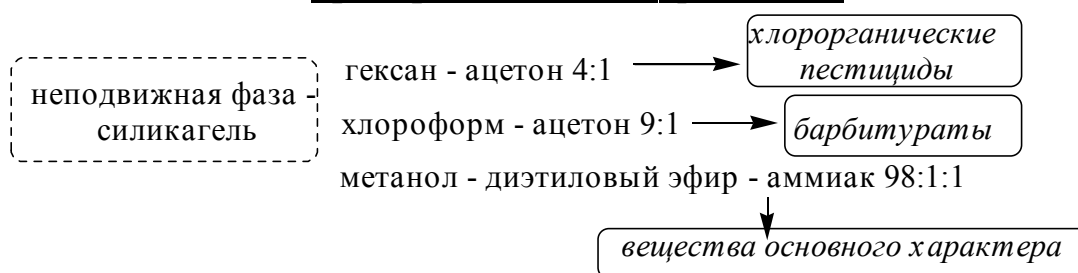
- процесс разделения зависит от состава и свойств бумаги;
- содержание воды в порах бумаги может изменяться в зависимости от условий хранения;
- очень низкая скорость хроматографирования (процесс получения хроматограммы может занимать нескольких суток),
- низкая воспроизводимость результатов.

В тонкослойной хроматографии обычно используют хроматографические пластины заводского изготовления с закреплённым слоем сорбента. Основа пластинки может быть изготовлена из алюминиевой фольги, полимера (например, полиэтиленгликольтерефталата), стекла. Для удерживания слоя сорбента на подложке применяется

гипс, крахмал, силиказоль и др. Толщина слоя сорбента может быть различной (0,1 мм и более), но обязательно одинаковой в любом месте хроматографической пластинки.

В качестве сорбентов в ТСХ используют силикагель, кизельгур, оксид алюминия, целлюлозу и др. В ионообменных хроматографических пластинках адсорбентами являются различные ионообменники (см. далее). В качестве подвижной фазы применяют либо индивидуальные растворители, либо смеси веществ, взятых в определённом соотношении.

примеры подвижных фаз в ТСХ



24.2.1. Методика получения плоскостной хроматограммы

Методика получения плоскостных хроматограмм включает в себя следующие этапы:

- **предварительный этап** - подготовка сорбента и исследуемой пробы, подготовка подвижной фазы, насыщение хроматографической камеры;
- **нанесение исследуемой пробы на хроматографическую пластинку или бумагу;**
- **хроматографирование;**
- **высушивание хроматограммы;**
- **обнаружение пятен (зон) разделённых компонентов пробы.**

Нанесение исследуемого раствора на хроматографическую пластинку или бумагу проводят градуированным капилляром, микрошприцом или микропипеткой. Капля наносится касанием капилляра или иглы поверхности пластинки (но не надавливанием, так как при этом можно повредить слой сорбента!). Для предотвращения смывания веществ с пластинки нанесение пятен проводят на линии, находящейся на расстоянии 1-2 см от нижнего края пластинки. Оптимальное количество исследуемого вещества (объём раствора), наносимого на пластинку, обычно определяется экспериментально. Если наносимое количество вещества слишком мало, то его можно не заметить при последующем проявлении. Нанесение на пластинку слишком

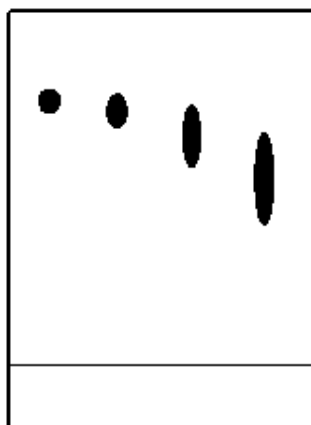


Рис. 24.2. Изменение положения и формы пятна при увеличении количества вещества, нанесённого на пластинку

большого количества вещества приводит к перегрузке сорбента и, как следствие, размыванию пятна и уменьшению величины R_f (рис. 24.2).

После нанесения исследуемых веществ на хроматографическую пластинку или бумагу, последние помещают в хроматографическую камеру и проводят хроматографирование. Обычно процесс хроматографирования ведут до тех пор, пока растворитель не поднимется на расстояние ~ 10 см от линии старта.

В зависимости от направления движения подвижной фазы различают следующие варианты плоскостной хроматографии (табл. 24.1)

Табл. 24.1.

Способы получения плоскостных хроматограмм

Способ	Сущность способа
<p>восходящая хроматография</p>	<p>Фронт подвижной фазы перемещается снизу вверх под действием капиллярных сил. Для получения хроматограммы используется наиболее простое оборудование - в качестве хроматографической камеры можно использовать любую емкость с плоским дном и плотно закрывающейся крышкой, в которую свободно помещается хроматографическая пластинка. Наиболее часто используемый способ получения хроматограмм.</p>
<p>нисходящая хроматография</p>	<p>Фронт подвижной фазы перемещается сверху вниз в основном под действием сил тяжести. Для получения нисходящей хроматограммы в верхней части хроматографической камеры крепится кювета с хроматографической системой, из которой с помощью фитиля на хроматографическую пластинку поступает растворитель.</p>
<p>радиальная хроматография</p>	<p>Исследуемое вещество наносится в центр пластинки. Фронт подвижной фазы перемещается от центра к краю пластинки</p>
<p>двухмерная хроматография</p>	<p>После получения хроматограммы проводится повторное разделение в направлении, перпендикулярном исходному, с использованием подвижной фазы другого состава. Часто используется в бумажной хроматографии, например, в фармакогнозии при изучении состава лекарственных растений.</p>

После завершения процесса хроматографирования пластинку извлекают из хроматографической камеры и сушат. Высушенная пластинка представляет собой хроматограмму исследуемых веществ.

24.2.2. Анализ плоскостной хроматограммы

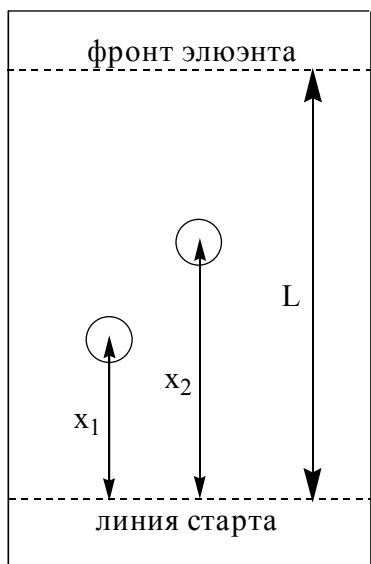


Рис. 24.3. Примерный вид плоскостной хроматограммы

Разделяемые компоненты образуют на хроматографической пластинке или полоске хроматографической бумаги отдельные зоны (пятна). Примерный вид плоскостной хроматограммы показан на рис. 24.3. Зоны окрашенных веществ можно обнаружить визуально. Для обнаружения неокрашенных соединений используют физические (например, облучение УФ-светом), химические (обработка хроматограммы различными реагентами-проявителями), а в некоторых случаях и биологические методы.

Некоторые из реагентов, используемых для проявления хроматограмм, показаны в табл. 24.2.

Табл. 24.2.

Некоторые реагенты-проявители, используемые в плоскостной хроматографии

Реагент	Обнаруживаемые вещества	Аналитический эффект
Нингидрин	Аминокислоты, пептиды, первичные амины	Синее (пурпурное, коричневое и др.) окрашивание
Реактив Драгендорфа $K[ViI_4]$	Третичные амины и четвертичные аммониевые соединения	Тёмно-оранжевые пятна на жёлтом фоне
Раствор $SbCl_3$ в хлороформе	Стероиды	Фиолетовое окрашивание
$FeCl_3$	Фенолы, легкоокисляющиеся вещества (анальгин, амидопирин и др.)	Сине-фиолетовое, красно-фиолетовое и др. окрашивание на жёлтом фоне
2,4-Динитрофенилгидразин	Альдегиды, кетоны	Жёлтое окрашивание, переходящее в красно-коричневое при обработке 10%-ным NaOH

Положение отдельных хроматографических зон на хроматограмме характеризуют с помощью величины R_f , равной отношению расстояния, пройденного зоной вещества от стартовой линии до цен-

тра зоны (x), к расстоянию от стартовой линии до границы фронта растворителя к концу опыта (L)

$$R_f = \frac{x}{L}$$

Величина R_f может принимать значения от 0 до 1. Если $R_f = 0$, то вещество остаётся на старте, если $R_f = 1$, то оно поднимается с фронтом растворителя. Величина R_f является качественной хроматографической характеристикой вещества. Она зависит от природы вещества, подвижной и неподвижной фазы, условий хроматографирования и, в определённых пределах, не зависит от концентрации вещества.

Подвижность разделяемых веществ можно также сравнить с подвижностью вещества, принятого за стандарт

$$R_{st} = \frac{R_{f_x}}{R_{f_{стандарта}}} = \frac{x_i}{x_{стандарта}}$$

Величина R_f связана с коэффициентом распределения вещества (D) и коэффициентом емкости неподвижной фазы по отношению к данному веществу (k') следующими уравнениями:

$$D = \frac{V_m}{V_s} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) \quad k' = \frac{1 - R_f}{R_f}$$

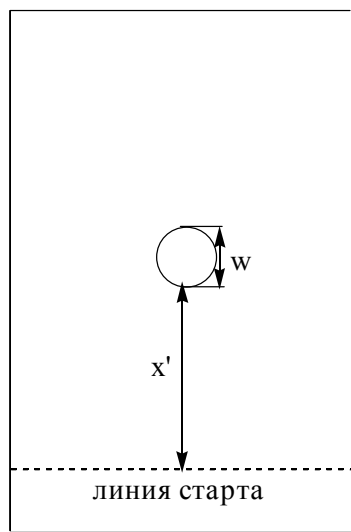


Рис. 24.4. Расчёт эффективности разделения в плоскостной хроматографии

Для того чтобы оценить эффективность разделения в плоскостной хроматографии, измеряют расстояние от стартовой линии до нижнего края пятна данного вещества (x') и расстояние от нижней до верхней границы этого пятна (w) - рис. 24.4. Число теоретических тарелок (N) и высоту эквивалентную теоретической тарелке (H) рассчитывают по формулам:

$$N = 16 \left(\frac{x'}{w} \right)^2 \quad H = \frac{L}{N}$$

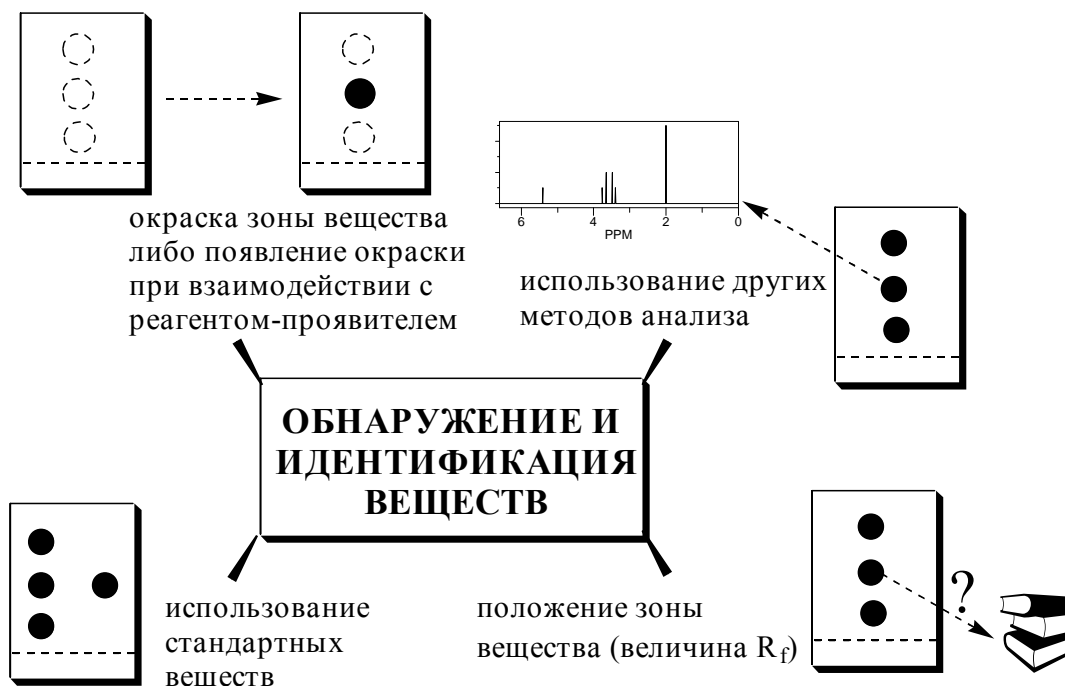
Коэффициент разделения (α) и разрешение (R_s) в плоскостной хроматографии рассчитывают следующим образом:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} = \frac{R_{f_2}^{-1} - 1}{R_{f_1}^{-1} - 1}$$

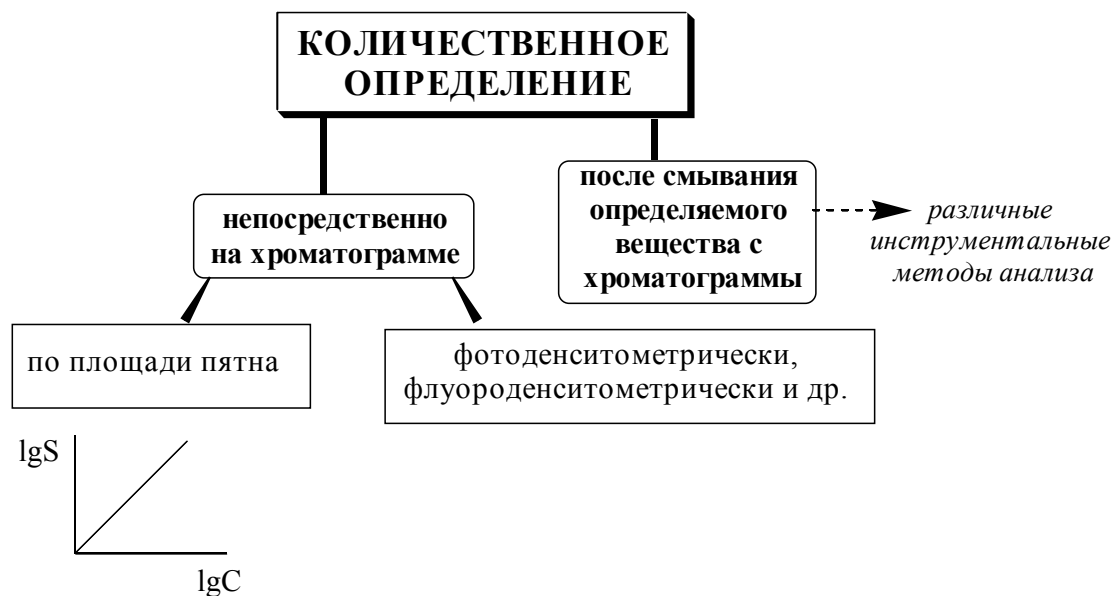
$$R_s = \frac{2\Delta x}{w_1 + w_2}$$

24.2.3. Практическое применение

Плоскостная хроматография используется, главным образом, для обнаружения и идентификации веществ.



С целью количественного определения веществ тонкослойную и бумажную хроматографию применяют значительно реже.



24.3. Колоночная жидкостная хроматография

В колоночной жидкостной хроматографии сорбент находится в стеклянной или металлической трубке (колонке).

В **классическом варианте** колоночной хроматографии используются сорбенты с диаметром частиц более 100 мкм. Колонка может иметь длину до нескольких метров. Элюент продвигается по колонке под действием силы тяжести.

В **высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)** используются сорбенты, обладающие особыми свойствами (однородность частиц, ненабухаемость и т.д.). Диаметр частиц этих сорбентов не превышает 50 мкм. Часто в ВЭЖХ применяют сорбенты с различными привитыми группами (см. рис. 24.1). Скорость движения подвижной фазы и эффективность разделения в ВЭЖХ значительно выше, чем в классическом варианте хроматографии.

24.3.1. Устройство жидкостного хроматографа

Основные узлы жидкостного хроматографа показаны на рис. 24.5.

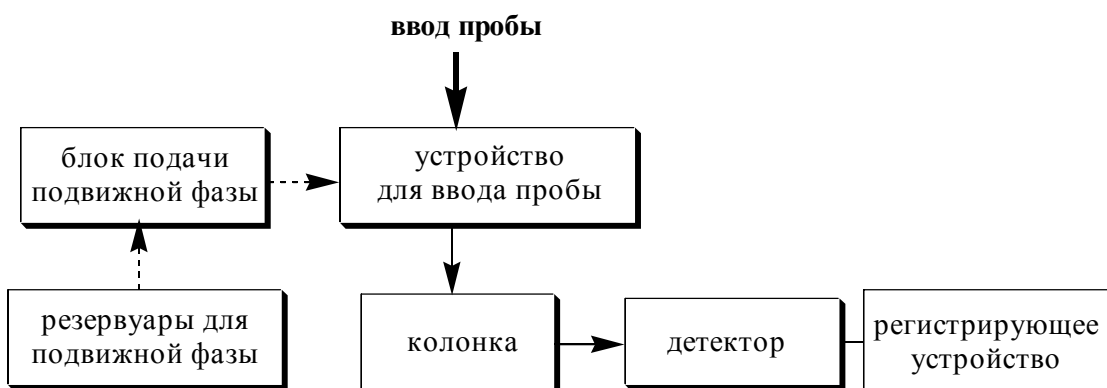


Рис. 24.5. Принципиальная схема жидкостного хроматографа

Подвижная фаза подаётся в колонку с помощью насоса. Блок подачи элюента может включать в себя также систему дегазации, устройство для градиентного элюирования, измерители давления. **До попадания в насос подвижная фаза должна быть профильтрована и освобождена от растворённых в ней газов** (“дегазирована”), так как пузырьки газа при попадании в колонку приводят к снижению её эффективности, а при попадании в детектор вызывают беспорядочные колебания нулевой линии.

Ввод пробы в жидкостный хроматограф может проводиться с помощью петлевого дозатора, микрошприца (роль шприца может выполнять сам насос) и др.

Хроматографические колонки в ВЭЖХ, в отличие от газохроматографических колонок, прямые. Они имеют длину 10 - 30 см и внут-

Раздел 3

ренный диаметр 4 - 6 мм, а в микроколоночных хроматографах, соответственно, 5 - 7 см и 1-2 мм. Корпус колонки представляет собой цилиндрическую трубку, изготовленную из стекла, нержавеющей стали или полимерного материала. На верхнем и нижнем концах колонки расположены фильтры, представляющие собой диски из пористой нержавеющей стали. Назначение фильтров – удерживание сорбента в колонке и задержка механических примесей, которые могут находиться в подвижной фазе.

В табл. 24.3 перечислены детекторы, наиболее часто используемые в ВЭЖХ.

Табл. 24.3

Характеристика некоторых детекторов, используемых в жидкостных хроматографах

Детектор	Измеряемый сигнал	Определяемые вещества
дифференциальный рефрактометр	разность показателей преломления элюата и элюента	универсальный
УФ-детектор с фиксированной длиной волны (254 нм)	разность между поглощением элюата и элюента при 254 нм	вещества, поглощающие электромагнитное излучение с длиной волны 254 нм
спектрофотометрический	разность между поглощением элюата и элюента при выбранной длине волны	вещества, поглощающие излучение с выбранной длиной волны
флуоресцентный	интенсивность испускаемого света	вещества, обладающие флуоресценцией
кондуктометрический	низкочастотная электропроводность элюата	ионы
потенциометрический	разность потенциалов ионоселективного электрода и электрода сравнения	ионы
вольтамперометрический	сила тока при постоянном потенциале электродов	вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению

24.3.2. Практическое применение

Высокоэффективная жидкостная хроматография используется для разделения, в том числе и препаративного выделения, обнаружения и идентификации, а также количественного определения веществ различной химической природы (как полярных, так и неполярных, как ионов, так и молекул, как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных).

В фармацевтическом анализе метод ВЭЖХ используется чаще, чем метод газовой хроматографии, поскольку многие лекарственные вещества представляют собой сложные органические соединения, имеющие высокие температуры кипения или разрушающиеся при нагревании. Основные области применения ВЭЖХ в фармацевтическом анализе:

- **идентификация лекарственных веществ, присутствующих в лекарственных формах;**
- **определение примесей в лекарственных веществах** (как в индивидуальных образцах, так и в лекарственных формах);
- **количественное определение лекарственных веществ, входящих в состав лекарственных форм** (особенно в случае лекарственных форм сложного состава или при малом содержании определяемого компонента);
- **определение лекарственных веществ в биологических объектах.**

24.4. Характеристика отдельных видов жидкостной хроматографии

Хроматографическое разделение в жидкостной хроматографии может быть обусловлено различными процессами: адсорбцией, распределением веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами, ионным обменом, распределением молекул в соответствии с их размерами и т.д.

24.4.1. Ионообменная хроматография

В основе ионообменной хроматографии лежит процесс обмена ионов, связанных с неподвижной фазой, на ионы элюента, попадающие в колонку.

Неподвижные и подвижные фазы

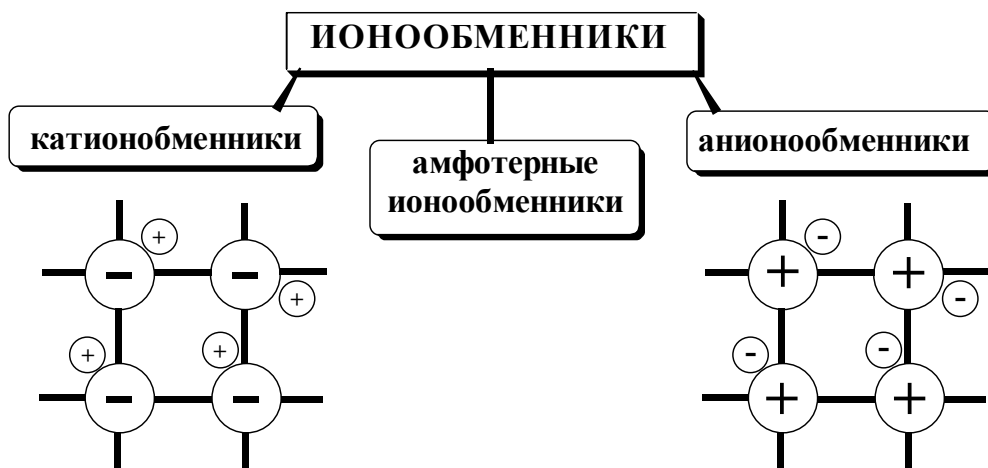
В качестве неподвижных фаз в ионообменной хроматографии используются различные ионообменники.

Ионообменниками (ионитами) называют *электролиты, у которых один ион является полимерным макроионом, а ионы противоположного знака могут обмениваться на ионы, находящиеся в растворе.*

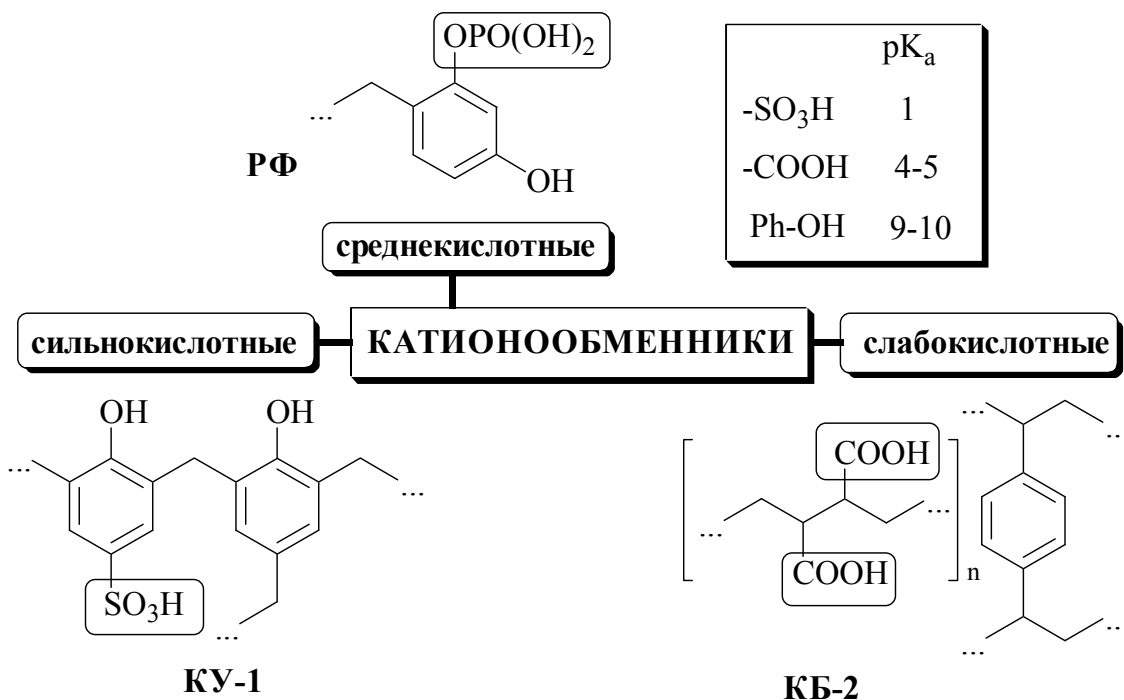
По химическому строению ионообменник представляет собой полимер (полимерную матрицу), в составе которого имеются ионные функциональные группы.

Ионообменники могут быть твёрдыми и жидкими. В ионообменной хроматографии в большинстве случаев используют твёрдые

ионообменники. Полимерная матрица, лежащая в основе структуры ионообменника, может быть неорганической или органической. Наибольшее практическое применение имеют ионообменники органической природы, главным образом, сополимеры стирола с дивинилбензолом.



Катионообменники содержат в своей структуре ионогенные группы кислотного характера, **анионообменники** – основного. В состав **амфотерных ионообменников** входят и кислотные, и основные группы. Ионообменники, имеющие только один тип функциональных групп (например, только $-\text{SO}_3\text{H}$), называются **монофункциональными**. Ионообменники, в состав которых входит более одного типа ионогенных функциональных групп (например, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$), называются **полифункциональными**.



Раздел 3

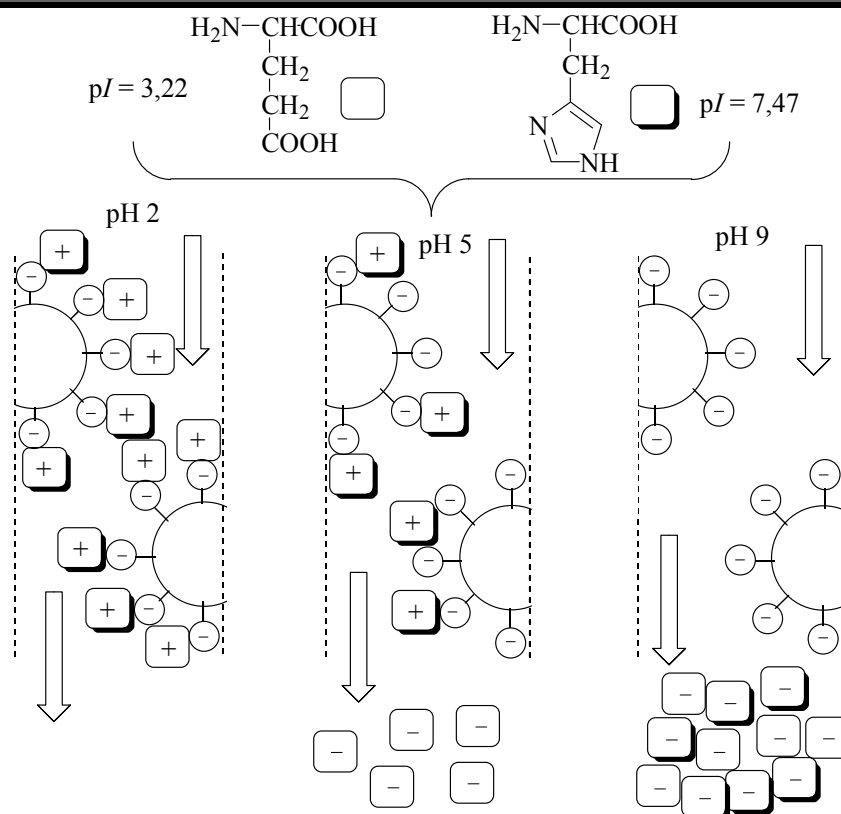
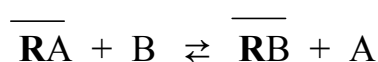


Рис. 24.6. Разделение двух аминокислот методом ионообменной хроматографии с использованием сильнокислотного катионообменника (ионы Na^+ , участвующие в ионном обмене, не показаны)

Ионообменное равновесие

Процесс обмена иона А, связанного с матрицей ионообменника (R), на ион В, находящийся в растворе, можно представить в виде равновесия:



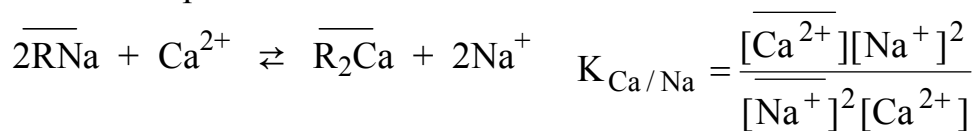
Термодинамическая константа данного равновесия характеризует способность иона В обмениваться на ион А и имеет вид:

$$K_{\text{B/A}}^0 = \frac{a_{\overline{\text{B}}} a_{\text{A}}}{a_{\overline{\text{B}}} a_{\overline{\text{A}}}}$$

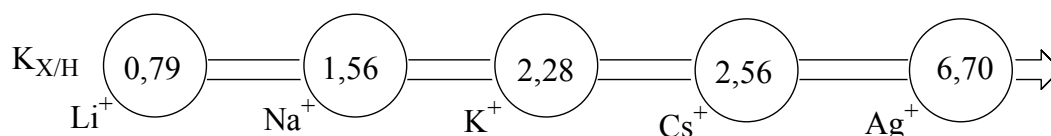
На практике для описания ионообменного равновесия вместо термодинамической константы используют аналогичную концентрационную константу, называемую **коэффициентом селективности** ($K_{\text{B/A}}$), или смешанную константу, называемую **исправленным коэффициентом селективности** ($K'_{\text{B/A}}$):

$$K_{\text{B/A}} = \frac{[\overline{\text{B}}][\text{A}]}{[\overline{\text{B}}][\overline{\text{A}}]} \quad K'_{\text{B/A}} = \frac{a_{\text{A}}[\overline{\text{B}}]}{a_{\overline{\text{A}}}[\overline{\text{A}}]}$$

При обмене ионов разного заряда стехиометрические коэффициенты в уравнении ионного обмена не равны 1, поэтому активности (концентрации) входят в выражения констант в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Например, для ионообменного равновесия:



Величина коэффициента селективности зависит от размера и заряда иона, химической структуры ионообменника и условий проведения эксперимента. Например, для сильнокислотного катионообменника Dowex-50, содержащего 8% дивинилбензола:



Для описания ионообменного равновесия используют также концентрационный коэффициент распределения (D), который равен отношению равновесной концентрации иона в сорбенте к его равновесной концентрации в растворе

$$D(A) = \frac{[\overline{A}]}{[A]}$$

Практическое применение. Понятие об ионной и ион-парной хроматографии



Рис. 24.7. Определение NaCl методом ионообменной хроматографии

Ионный обмен используется для разделения различных неорганических и органических ионов, например, с целью устранения мешающего влияния одних ионов при обнаружении других, выделения определённых ионов из смеси и т.д. На рис. 24.7 показан простейший вариант использования ионообменной хроматографии для количественного определения веществ.

Современными хроматографическими методами анализа, в которых используется ионообменное разделение, являются ионная и ион-парная хроматография.

Ионной хроматографией называется *колоночная ионообменная жидкостная хроматография с кондуктометрическим детектированием*.

В качестве неподвижной фазы в ионной хроматографии используют **поверхностно-пористые ионообменники**, состоящие из твёрдого ядра, покрытого тонким слоем ионита. Для таких сорбентов характерны диаметр зёрен меньше 50 мкм, низкая ионообменная ёмкость, механическая прочность, химическая устойчивость, быстрое время установления ионообменного равновесия.

Высокочувствительное кондуктометрическое определение ионов возможно только при невысокой фоновой электропроводности потока жидкости, поступающей в детектор. По этой причине предложено два основных варианта ионной хроматографии:



Схема двухколоночной ионохроматографической системы показана на рис. 24.8.

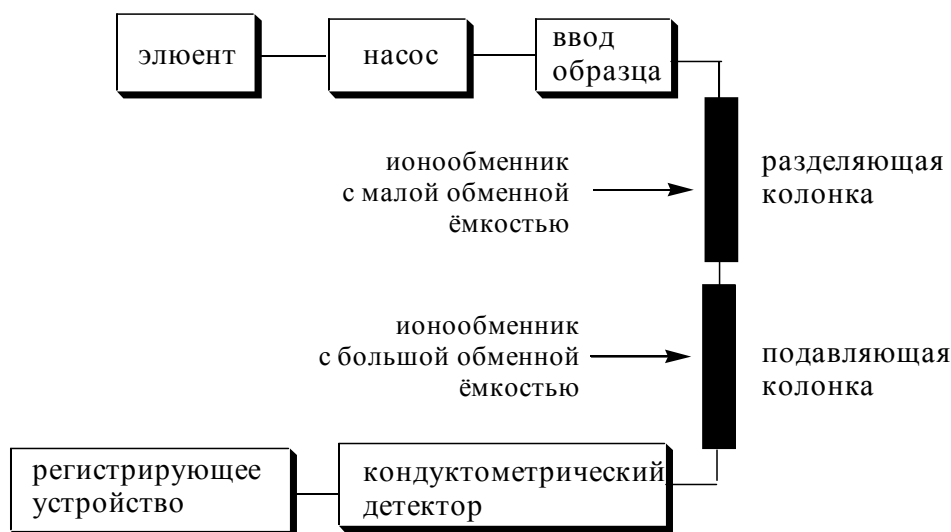


Рис. 24.8. Схема двухколоночной ионохроматографической системы

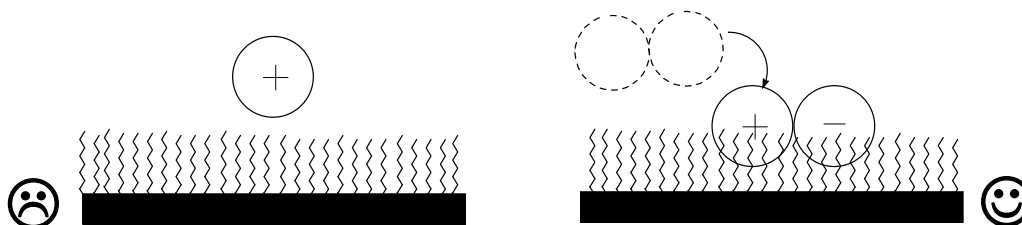
При прохождении через подавляющую колонку фоновый электролит превращается в соединение с низкой электропроводностью, а определяемый ион – в соединение с высокой электропроводностью. Например, при разделении катионов щелочных металлов в качестве элюента используется раствор HNO_3 . В разделяющей колонке, заполненной катионообменником, происходит ионный обмен и разделение катионов. В подавляющей колонке находится анионообменник в OH -форме. При прохождении через подавляющую колонку анионы разделяемых солей и нитрат-ионы, входящие в состав элюента, полностью обмениваются на гидроксид-ионы. Таким образом, HNO_3 превращается в H_2O , а соли щелочных металлов – в соответствующие гидроксиды (сильные электролиты).

Ион-парной хроматографией называется вариант жидкостной хроматографии, при котором в подвижную фазу добавляют реагент, в состав которого входит гидрофобный ион, хорошо адсорбирующийся на поверхности неподвижной фазы – силикагеля с привитыми алкильными группами (см. рис. 24.1). В качестве ион-парных реагентов при разделении катионов обычно используют алкилсульфаты или алкилсульфонаты, а при разделении анионов – ионы тетраалкиламмония.

Принято считать, что разделение и удерживание веществ в ион-парной хроматографии обусловлено двумя механизмами:

- сорбцией ион-парного реагента на поверхности неподвижной фазы и превращении её в ионообменник;
- взаимодействием разделяемых веществ и ион-парного реагента в подвижной фазе с образованием ионных пар, которые затем адсорбируются на неподвижной фазе.

Ион-парная хроматография используется для разделения ионизированных веществ, которые обладают хорошей растворимостью в полярной подвижной фазе, незначительным сродством к неполярной неподвижной фазе и не могут быть удовлетворительно разделены в условиях обычной обращённо-фазовой ВЭЖХ.



В качестве примера на рис. 24.9 показана жидкостная хроматограмма этанольного извлечения из корня барбариса, содержащая смесь алкалоидов, протоберберинового группы (пик, отмеченный значком *, соответствует берберину – см. рис. 20.10), полученная с помощью микроколоночного жидкостного хроматографа «Миллихром-4». Колонка длиной 64 мм и диаметром 2 мм. Неподвижная фаза

– Separon SGX - C₁₈ (диаметр частиц сорбента 5 мкм). Подвижная фаза – смесь ацетонитрила и водного 5·10⁻² М КН₂РO₄ (40:60) с добавлением 2·10⁻³ М додецил-сульфата натрия. Детектор – спектрофотометрический (260 нм).

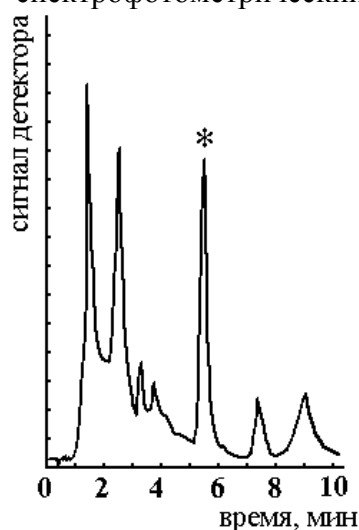


Рис. 24.9. Хроматограмма этанольного извлечения из корня барбариса

24.4.2. Эксклюзионная хроматография

В эксклюзионной хроматографии (гель-хроматографии) разделение основано **на различиях в размерах и форме молекул**.

В качестве твёрдого носителя в гель-хроматографии используют различные сетчатые полимеры («гели»). Неподвижной фазой является элюент, находящийся в порах зёрен твёрдого носителя, подвижной фазой - этот же элюент, протекающий вдоль слоя частиц полимера. В процессе хроматографирования более мелкие молекулы проникают в поры геля и задерживаются в находящейся в них неподвижной фазе. Более крупные молекулы не проникают в поры и поэтому движутся быстрее. Таким образом, выход компонентов смеси из колонки происходит в порядке уменьшения их молекулярных масс (рис 24.10).

Величина коэффициента распределения (D) в эксклюзионной хроматографии может находиться в пределах от 0 до 1. Для крупных молекул, не способных проникать в поры геля, $D = 0$, следовательно, удерживаемый объём равен свободному объёму колонки - $V_R = V_m$. В случае молекул, размер которых позволяет им свободно диффундировать через пористый материал, $D = 1$ (поскольку состав подвижной и неподвижной фаз одинаков), следовательно, удерживаемый объём равен сумме свободного объёма колонки и объёма жидкости, находящейся в порах – $V_R = V_m + V_s$. Для молекул промежуточного размера $V_m < V_R < V_s$. Поскольку диапазон возможных значений D в эксклюзионной хроматографии очень узок, то для эффективного разделения в данном виде хроматографии приходится применять длинные колонки или несколько соединённых друг с другом колонок.

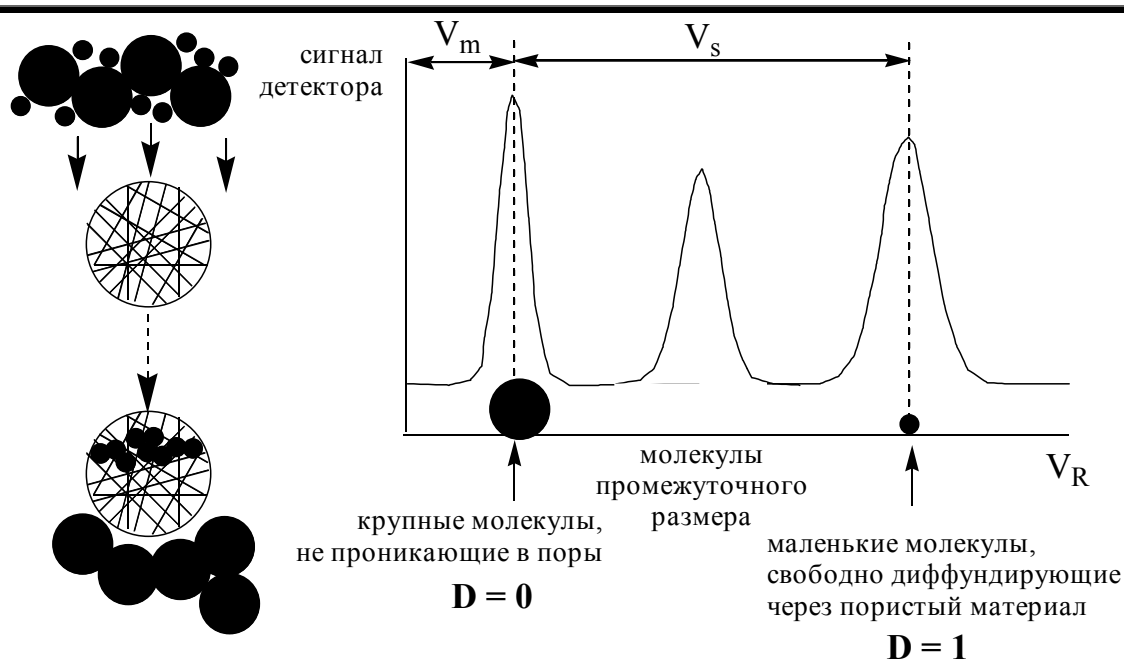
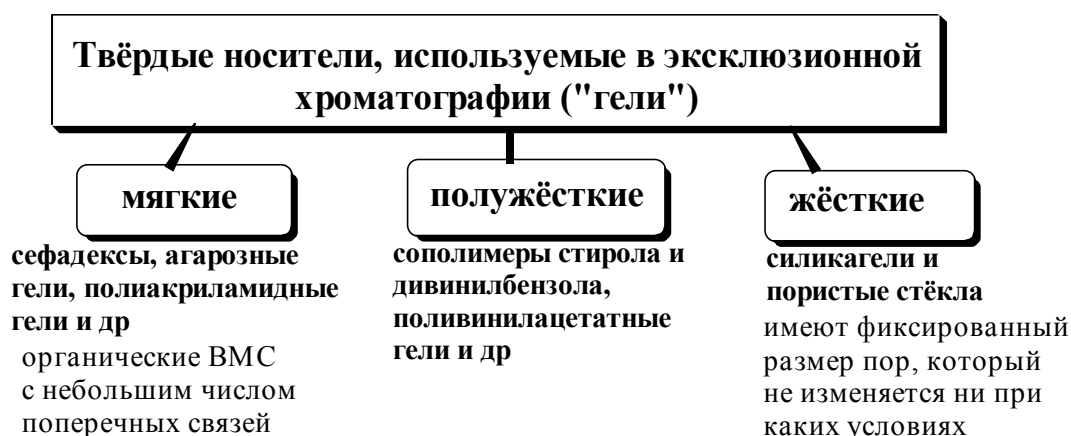


Рис. 24.10. Принцип эксклюзионной хроматографии



Большинство из мягких гелей гидрофильны. Процесс хроматографирования на мягких гелях называется **гель-фильтрационной хроматографией**. Полужёсткие гели в основном гидрофобны. Процесс хроматографирования на таких гелях называется **гель-проникающей хроматографией**.

В качестве растворителей в эксклюзионной хроматографии используют воду, диметилформамид, хлороформ, толуол и т.д. Выбор растворителя зависит от типа используемого геля, вида разделяемых веществ, применяемой системы детектирования.

Основное назначение гель-хроматографии - **разделение смесей высокомолекулярных соединений** (а также **высокомолекулярных и низкомолекулярных**) и **определение молекулярномассового распределения полимеров**. Как и ионообменная хроматография гель-хроматография может быть колоночной и плоскостной, проводится как в «классическом» варианте, так и в высокоэффективном.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. КОНДУКТОМЕТРИЯ

Электрохимическими называют методы анализа, основанные на использовании процессов, происходящих в электрохимической ячейке.

25.1. Основные понятия, связанные с электрохимическими методами анализа

Электрохимической ячейкой называется система, состоящая из пары электродов и электролита, контактирующих между собой.

Электродом называется граница раздела, на которой электронный механизм переноса заряда (направленное движение электронов) меняется на ионный (направленное движение ионов). В менее строгом смысле под термином «электрод» обычно подразумевают проводник электрического тока с электронной проводимостью. Электролитом называется среда, в которой происходит перенос заряда в результате направленного движения ионов. Электроды, входящие в состав электрохимической ячейки, могут находиться в одном растворе либо в разных растворах, контактирующих друг с другом с помощью солевого мостика или через пористую перегородку (рис. 25.1). Ячейки первого типа называются **ячейками без жидкостного соединения**, второго типа - **ячейками с жидкостным соединением**.

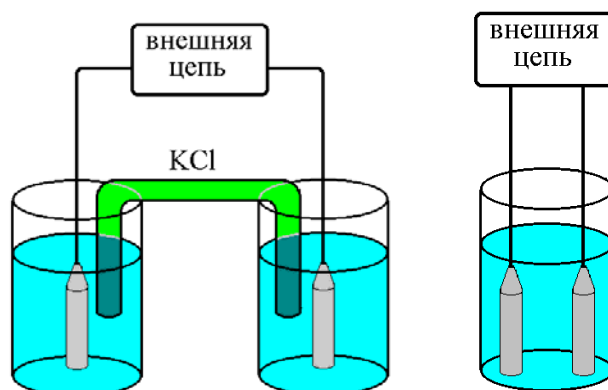
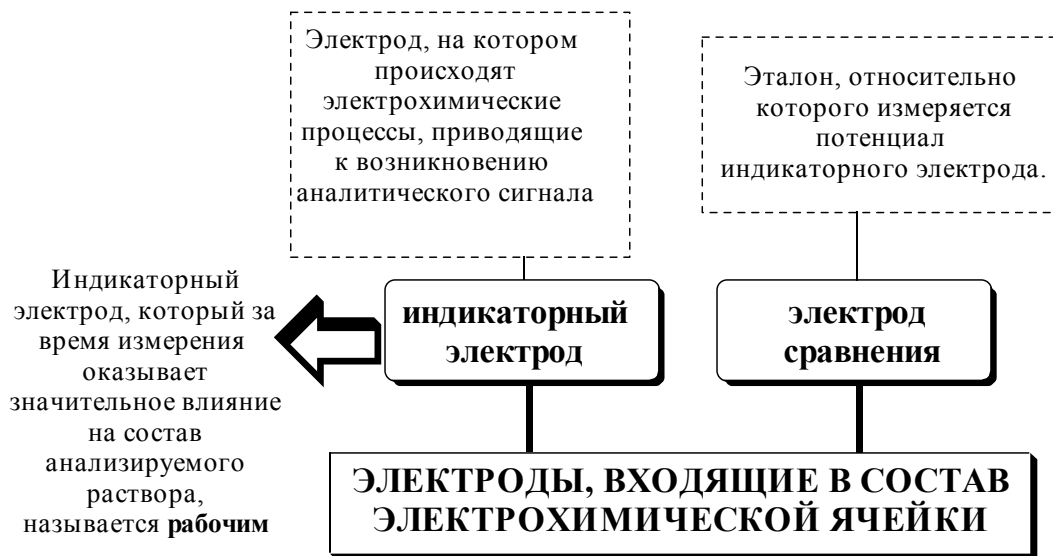


Рис. 25.1. Электрохимическая ячейка с жидкостным соединением (слева) и без жидкостного соединения (справа)

В состав электрохимической ячейки должно входить, по крайней мере, два электрода.



Потенциал электрода сравнения должен:

- **быть хорошо воспроизводимым;**
- **не изменяться во времени;**
- **не зависеть от состава анализируемого раствора, действия электрического тока и т.д.**

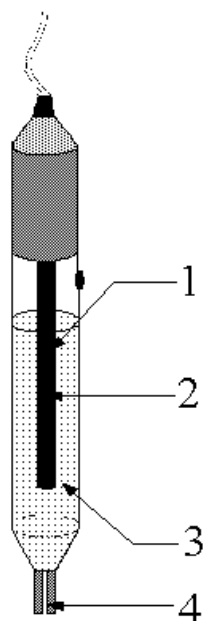
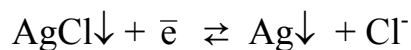


Рис. 25.2. Насыщенный хлоридсеребряный электрод 1 - серебряная проволока, 2 - внутренний насыщенный раствор KCl, 3 - внешний насыщенный раствор KCl, 4 - асбестовое волокно

На практике в качестве электродов сравнения чаще всего применяют хлоридсеребряный и каломельный электроды. Например, хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую AgCl и помещённую в раствор KCl (рис. 25.2).

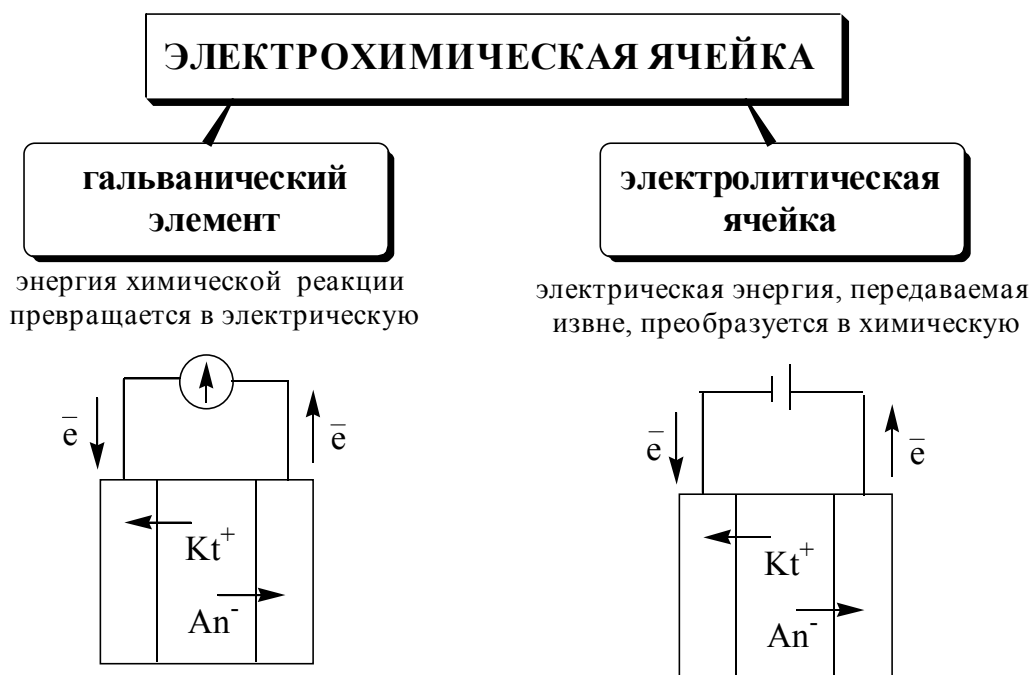


$$E = E^0_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

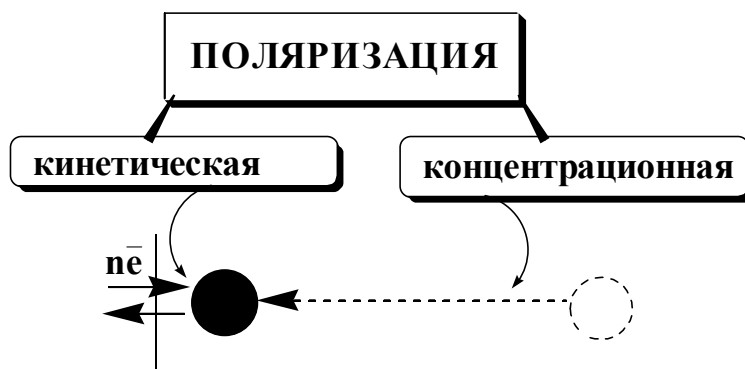
При использовании насыщенного раствора KCl потенциал хлоридсеребряного электрода при температуре 25 °C равен +0,222 В.

В некоторых случаях в состав электрохимической ячейки может входить ещё и третий электрод, называемый **вспомогательным**. Этот электрод служит источником электронов либо, наоборот, играет роль стока электронов и тем самым обеспечивает возможность протекания электрического тока через ячейку. Как правило, ни сила тока, ни потенциал вспомогательного электрода не измеряются. Вспомогательный электрод изготавливают из инертного материала.

Если в электрохимической ячейке протекают электрохимические реакции, то в зависимости от режима работы она может быть:

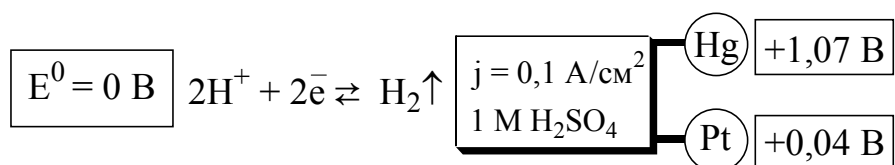


Если во внешней цепи не протекает электрический ток, то потенциал индикаторного электрода подчиняется уравнению Нернста и называется **равновесным**. Если во внешней цепи начинает протекать электрический ток, то это приводит к отклонению величины потенциала электрода от рассчитанной по уравнению Нернста. Такое явление называется **поляризацией**, а электрод (или электрохимическая ячейка) - **поляризованным**.



Концентрационная поляризация (η_c) возникает вследствие медленной диффузии вещества из объёма раствора к поверхности электрода и **приводит к уменьшению потенциала электрода**. В том случае, когда измеряют величину равновесного потенциала, концентрационная поляризация является нежелательным процессом, и её стремятся свести к минимуму. В вольтамперометрических методах анализа она, наоборот, необходима. Для уменьшения концентрационной поляризации, анализируемый раствор постоянно перемешивают и кроме того, плотность тока на индикаторном электроде должна быть незначительной. В вольтамперометрии измерение проводят в разбавленных неперемешиваемых растворах и применяют электроды с большой плотностью тока.

Кинетическая поляризация, или **перенапряжение** (η) обусловлена медленным переносом электронов на поверхности электродов. Величина кинетической поляризации зависит от природы окислительно-восстановительной системы и материала электрода.



25.2. Классификация электрохимических методов анализа

Согласно IUPAC

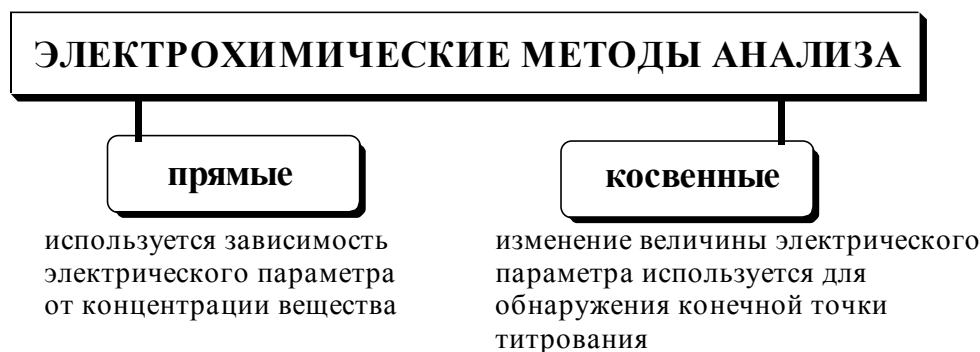


В табл. 25.1 приведена классификация основных электрохимических методов анализа в зависимости от измеряемого параметра.

Табл. 25.1.

Классификация основных электрохимических методов анализа по измеряемому параметру

Метод	Измеряемый параметр	Условия измерения
кондуктометрия	удельная электропроводность - κ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ (непосредственно измеряют R)	переменный ток (~1000Гц)
потенциометрия	потенциал электрода (ЭДС ячейки) – E , В	$I = 0$
кулонометрия	количество электричества – Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$
вольтамперометрия/ полярография	сила тока – I , мкА	$I = f(E_{\text{налож}})$



25.3. Кондуктометрия

Кондуктометрия - это совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении удельной электропроводности (или сопротивления) растворов электролитов.

25.3.1. Теоретические основы и классификация

Любое вещество характеризуется своим электрическим сопротивлением (R). Величина обратная сопротивлению называется **электропроводностью** или **электрической проводимостью** (G). Для раствора электролита, находящегося между двумя электродами, площадь поверхности которых равна S и расстояние между которыми равно ℓ :

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \qquad G = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{\ell} = \kappa \frac{S}{\ell}$$

где κ - удельная электропроводность раствора

В аналитических целях G не используется, так как она зависит от размеров и формы проводника. Удельная электропроводность, характеризующая лишь токопроводящую среду, не зависит от этих параметров.

Размерность R - Ом, G - См (сименс) = Ом⁻¹, ρ - Ом·см (в СИ Ом·м), κ - См·см⁻¹ (в СИ См·м⁻¹). Удельная электропроводность (См·м⁻¹) численно равна силе тока, проходящего через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1В на единицу длины.

Удельная электропроводность связана с молярной концентрацией эквивалента вещества (моль/л):

$$\kappa = 1 \cdot 10^{-3} \lambda C,$$

где λ - молярная (эквивалентная) электропроводность (См·см²/моль)

При малых и средних концентрациях (до 2-4 моль/л) удельная электропроводность раствора прямо пропорциональна молярной концентрации электролита в растворе. При больших концентрациях эта зависимость отклоняется от прямолинейной, а при концентрациях больше 8-10 моль/л удельная электропроводность раствора начинает даже уменьшаться. При бесконечном разбавлении раствора величина удельной электропроводности стремится к нулю.

Молярная электропроводность равна произведению абсолютной скорости движения иона на постоянную Фарадея. При уменьшении концентрации электролита и уменьшении ионной силы скорости движения ионов возрастают, поэтому величина λ увеличивается. При бесконечном разбавлении молярная электропроводность достигает некоторого предельного (ненулевого) значения, называемого **предельной молярной электропроводностью** λ_{∞} . Согласно **закону Кольрауша**:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}$$

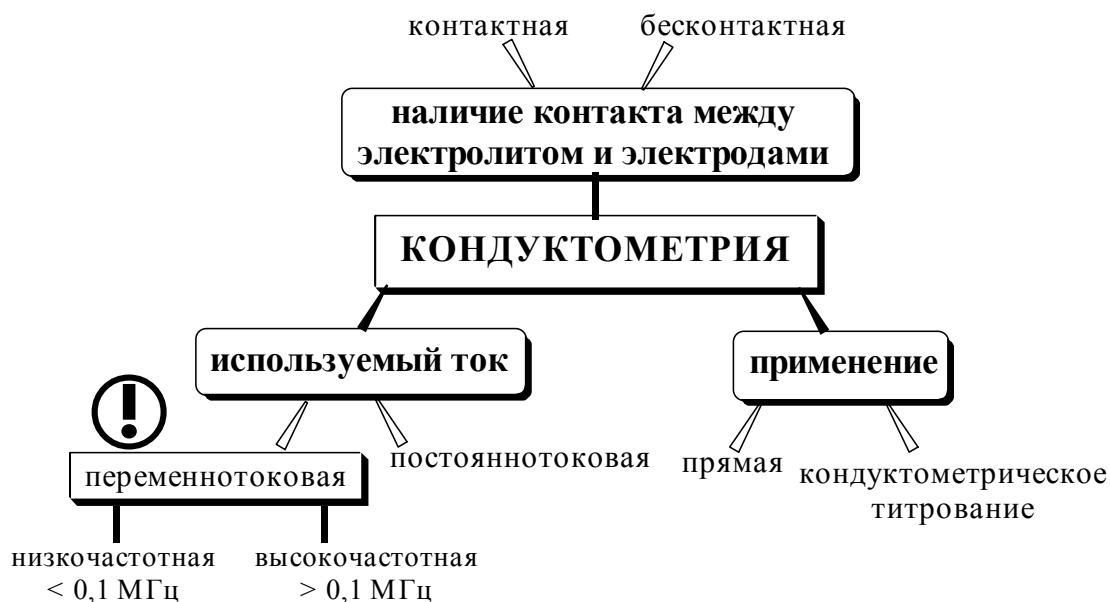
Значения λ_{∞} для некоторых ионов приведены в табл. 25.2.

Табл. 25.2

Значения λ_{∞} для некоторых катионов и анионов

Катион	λ_{∞}^{+} , См·см ² /моль	Анион	λ_{∞}^{-} , См·см ² /моль
H ₃ O ⁺	350	ОН ⁻	197,0
NH ₄ ⁺	73,7	Br ⁻	78,1
Ag ⁺	61,9	Cl ⁻	76,4
1/2Ca ²⁺	59,8	NO ₃ ⁻	71,5
Na ⁺	50,1	CH ₃ COO ⁻	40,9

Самую высокую λ_{∞} среди катионов имеет катион гидроксония, а среди анионов - гидроксид-ион. Это связано с их способностью передавать свой заряд через молекулы растворителя по особому «эстафетному» механизму, на что затрачивается значительно меньше времени, чем для непосредственного перемещения к электроду.



25.3.2. Измерение аналитического сигнала

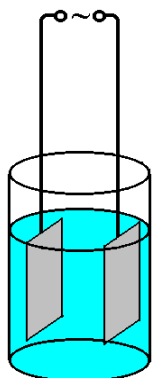


Рис.25.3. Простейшая ячейка для измерения электропроводности

Контактные кондуктометрические измерения проводят в ячейке для измерения электропроводности. Простейшая ячейка представляет собой стеклянный сосуд с двумя плоскопараллельными платиновыми электродами (рис. 25.3). Для уменьшения концентрационной поляризации используют платинированную (покрытую платиновой чернью) платину, имеющую большую площадь поверхности. Раствор, находящийся в ячейке, постоянно перемешивается. Ячейку подключают к источнику переменного тока, имеющего частоту около 1000 Гц. Непосредственно измеряемой величиной в

кондуктометрии является не электропроводность, а сопротивление. Сопротивление раствора можно измерять с помощью моста Уитстона. Мосты переменного тока могут быть уравновешенными и неуравновешенными. В случае уравновешенного моста (рис. 25.4) величины сопротивлений R_1 , R_2 и R_3 должны быть такими, чтобы мост пришёл в состояние равновесия, при котором сила тока в измерительной диагонали равна нулю (или имеет минимальное значение).

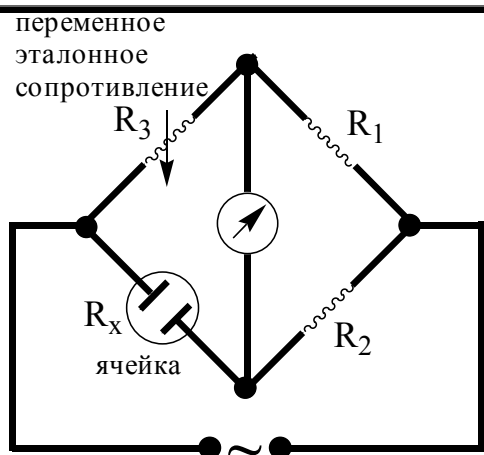


Рис. 25.4 Мост Уитстона, используемый при кондуктометрических измерениях

$$R_x = \frac{R_3 R_2}{R_1} \quad \kappa = \frac{\ell}{R_x S}$$

Измерить с удовлетворительной точностью величины ℓ и S трудно, поэтому вначале измеряют сопротивление раствора, удельная электропроводность которого точно известна. В качестве такого стандарта используется раствор КСl. Например, при 18°C $\kappa(0,1 \text{ моль/кг КСl}) = 0,011166 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Отношение $\ell/S = \theta$ называется **постоянной ячейки**.

$$\kappa_x = \frac{\theta}{R_x} = \kappa_{\text{КСl}} \frac{R_{\text{КСl}}}{R_x}$$

25.3.4. Практическое применение

Прямая кондуктометрия основана на существовании (в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов) прямой зависимости между κ и C . Поскольку электропроводность раствора является аддитивной величиной, прямая кондуктометрия обладает малой избирательностью и **используется лишь в тех случаях, когда достаточно знать общую концентрацию ионов в растворе**, например, при контроле качества воды, определении суммарного содержания солей в природных водах или биологических жидкостях. Кондуктометрический детектор является одним из детекторов, используемых в ВЭЖХ. Прямую кондуктометрию используют также для определения различных физико-химических характеристик вещества (K_a , K_S и др.).

Кондуктометрическое титрование основано на изменении удельной электропроводности раствора в зависимости от количества добавленного титранта. Чаще всего в кондуктометрическом титровании используются протолитические реакции, реже всего - окислительно-восстановительные. Электропроводность исходного раствора должна заметно отличаться от электропроводности реагента или продукта реакции. Константу ячейки при кондуктометрическом титровании знать не обязательно, поскольку определяют не абсолютное значение κ , а её изменение в процессе титрования. Главное, чтобы в процессе титрования константа ячейки оставалась постоянной.

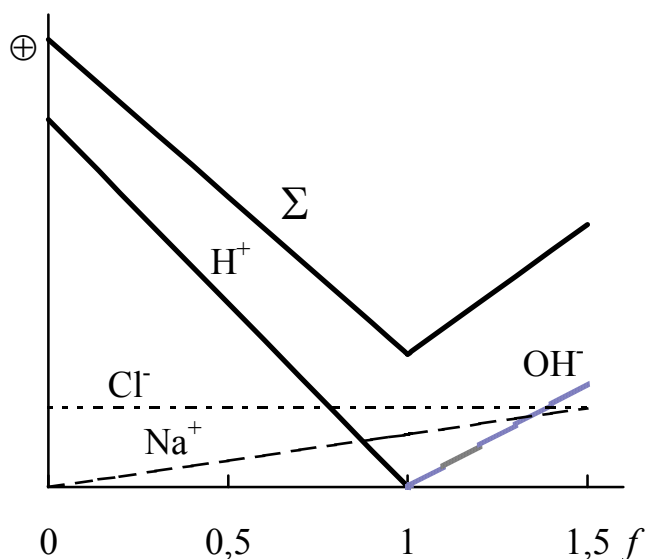


Рис. 25.5. Кривая титрования HCl раствором NaOH с указанием вкладов отдельных ионов (без учёта разбавления раствора)

В качестве примера на рис. 25.5 показана кривая титрования раствора HCl раствором NaOH . До точки эквивалентности величина удельной электропроводности раствора уменьшается вследствие того, что ионы H_3O^+ заменяются гораздо менее подвижными ионами Na^+ . После точки эквивалентности в растворе появляется избыток подвижных OH^- ионов, что вновь приводит к значительному увеличению электропроводности. Конечной точке титрования соответствует точка пересечения нисходящей и восходящей ветвей кривой титрования.

Кондуктометрическое титрование может быть использовано в тех случаях, когда трудно провести визуальное обнаружение конечной точки титрования - при анализе мутных и окрашенных растворов, а также в случае определения веществ в сильно разбавленных растворах (10^{-4} М и меньше).

Кондуктометрическое титрование может быть использовано в тех случаях, когда трудно провести визуальное обнаружение конечной точки титрования - при анализе мутных и окрашенных растворов, а также в случае определения веществ в сильно разбавленных растворах (10^{-4} М и меньше).

25.3.5. Понятие о высокочастотной кондуктометрии

В высокочастотной кондуктометрии (осциллометрии), применяемой, главным образом, в виде высокочастотного титрования, используется электрический ток высокой частоты (мегагерцы). Electroды в ячейках для высокочастотного титрования **не соприкасаются с анализируемым раствором**. Существует два типа таких ячеек: емкостная и индуктивная. При использовании **емкостных ячеек** измеряют изменение частоты генератора в процессе титрования. **Индуктивная ячейка** помещается внутрь электромагнитной катушки. При титровании происходит изменение величины индуктивности.

К преимуществам высокочастотной кондуктометрии относится возможность анализа растворов как с очень малой, так и с очень большой электропроводностью. Electroды находятся вне раствора, поэтому не происходит их поляризации. Метод высокочастотного титрования может быть использован для анализа агрессивных сред, растворов, находящихся в замкнутых сосудах и т.д. Основной недостаток - более высокая стоимость оборудования.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ И КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

26.1. Потенциометрический метод анализа

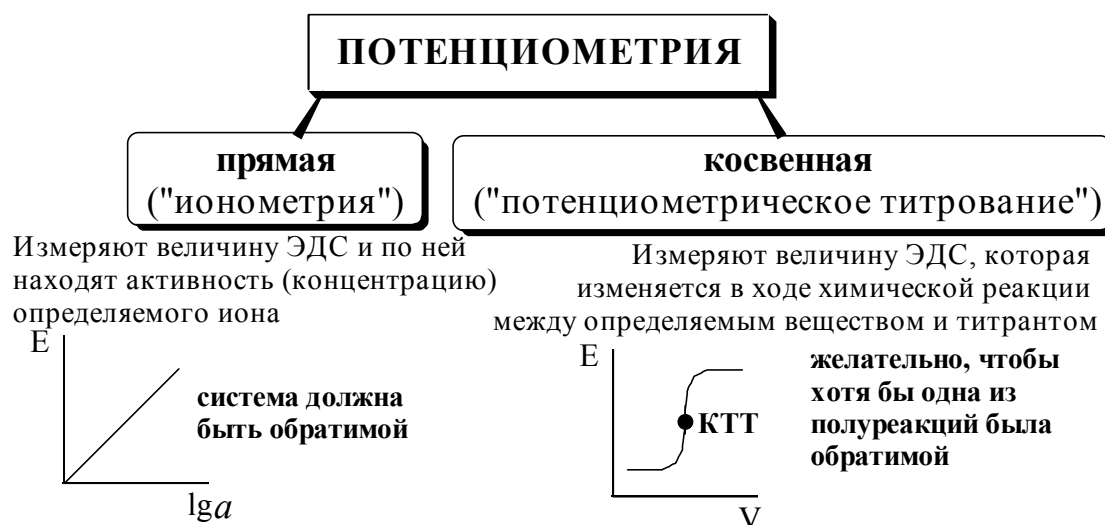
Потенциометрическими называют методы анализа, основанные на измерении зависимости равновесного электродного потенциала от активности определяемого иона.

26.1.1. Общая характеристика и классификация

При потенциометрических измерениях используется электрохимическая ячейка, работающая в режиме гальванического элемента. В состав ячейки входит **индикаторный электрод**, потенциал которого зависит от активности определяемого иона или от активности хотя бы одного из компонентов протекающей химической реакции, и **электрод сравнения** (чаще всего хлоридсеребряный), величина потенциала которого постоянна. Величина потенциала индикаторного электрода связана с активностью определяемого иона **уравнением Нернста** (см. главу 7).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (\text{при } 298 \text{ K})$$

ЭДС гальванического элемента $\Delta E = E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}} + E_{\text{д}}$ ← диффузионный потенциал

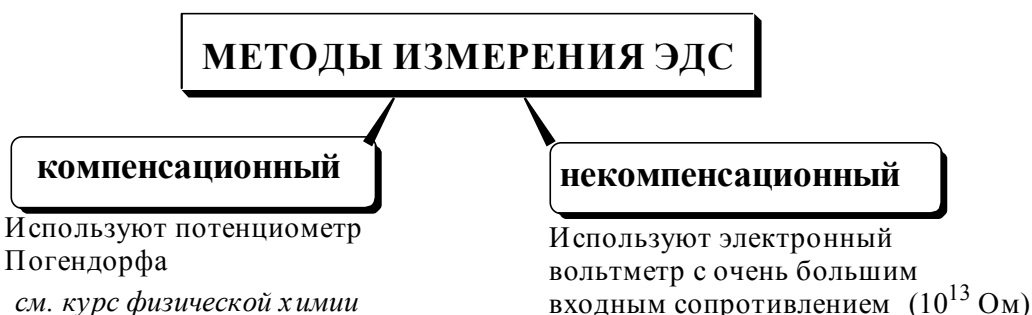


26.1.2. Условия измерения аналитического сигнала

Измерение ЭДС гальванического элемента проводят в условиях, которые близки к термодинамическим:

- сила тока, протекающего через ячейку, должна быть равна 0;
- время, в течение которого проводится измерение, должно быть достаточным для достижения равновесия.

При измерении ЭДС в таких условиях можно считать, что величина соотношения a_{Ox} / a_{red} у поверхности электрода равна величине этого соотношения в растворе



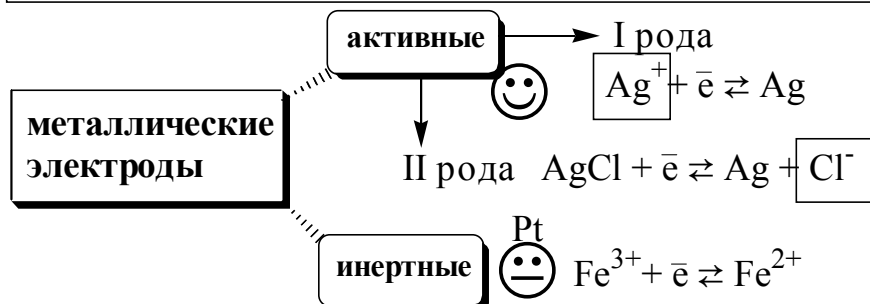
Приборы, позволяющие определять величину pX (отрицательного логарифма активности иона X в растворе), в комплекте с соответствующими ионоселективными электродами, называются иономерами. Если прибор предназначен для измерения активности только катионов водорода, то его называют рН-метром.

26.1.3. Индикаторные электроды



Металлические электроды могут быть

изготовлены из металла, образующего восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной реакции



материал электрода не участвует в окислительно-восстановительной реакции и служит лишь переносчиком электронов

Ионоселективные электроды (согласно IUPAC) – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от \lg активности определяемого иона в растворе.

В состав большинства ионоселективных электродов входит полупроницаемая мембрана, представляющая собой тонкую плёнку, отделяющую внутренний раствор (стандартный) от внешнего (анализируемого) и способную пропускать преимущественно ионы только одного вида (рис. 26.1)

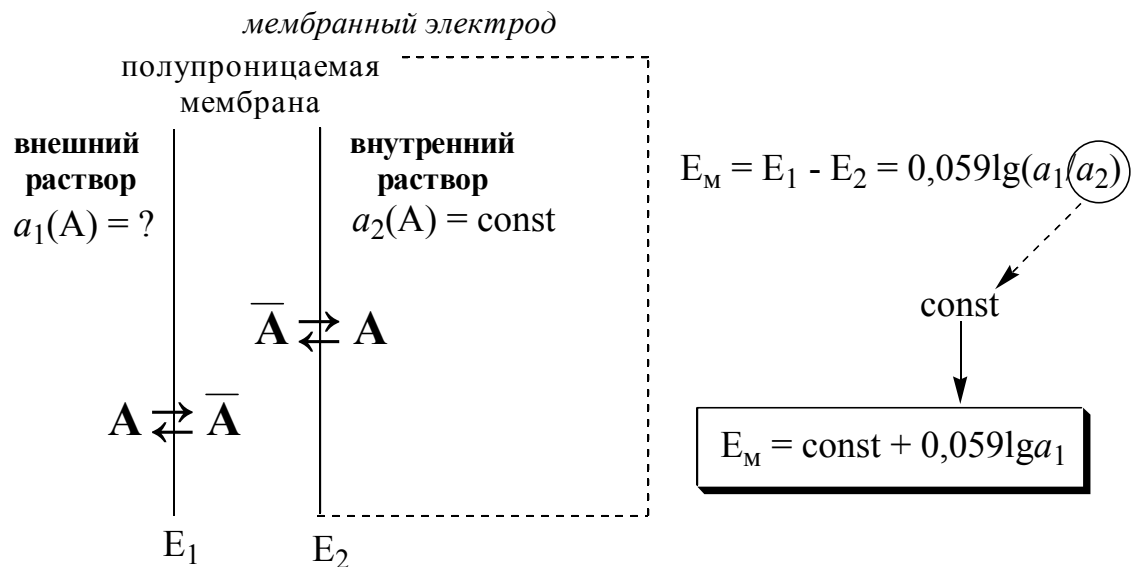
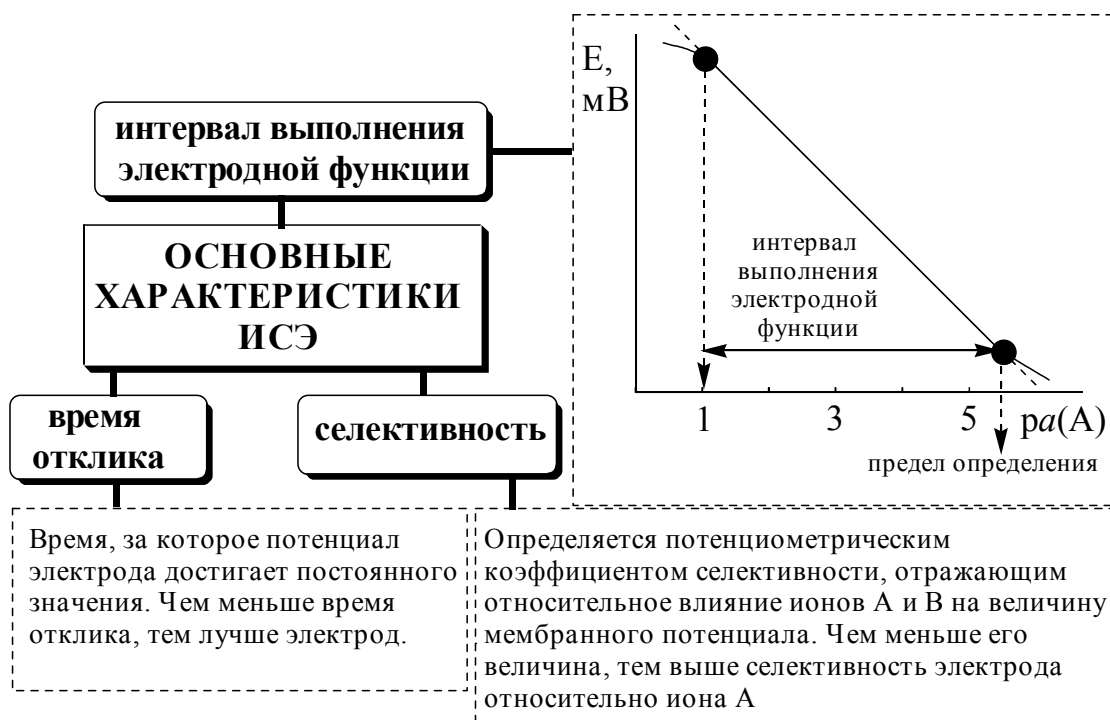


Рис. 26.1. Принцип работы мембранного электрода

К основным характеристикам ионоселективного электрода относятся

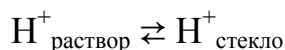


Согласно рекомендациям IUPAC различают следующие виды ионоселективных электродов:



Стеклянный электрод для измерения pH (рис.26.2) имеет тонкую pH-чувствительную мембрану, изготовленную из специального стекла, содержащего 22% Na₂O, 6% CaO и 72% SiO₂. Внутри электрода находится 0,1 М HCl, насыщенный хлоридом серебра, и хлоридсеребряный электрод сравнения. Перед началом работы электрод, который хранился в сухом виде, вымачивают в 0,1 М HCl. Для того чтобы электрод работал, на внутренней и внешней сторонах мембраны должна образоваться тонкая плёнка гидратированного геля. Ионы водорода должны вытеснить ионы Na⁺ из пустот на поверхности стекла.

В основе работы стеклянного электрода для измерения pH лежит ионообменное равновесие



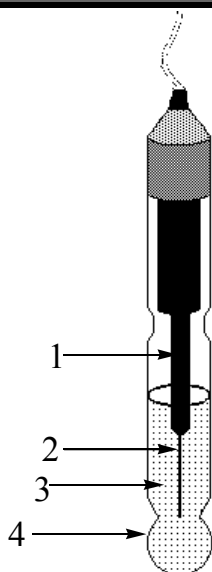


Рис. 26.2. *Стеклянный электрод*
1 – внутренний хлоридсеребряный электрод; 2 – серебряная проволока; 3 – 0,1 М НСl, насыщенный AgCl; 4 – стеклянная рН-чувствительная мембрана)

$$E = \text{const} + 0,0591 \lg a_{H^+}$$

потенциалы внутреннего и внешнего электродов сравнения

потенциал асимметрии (даже если составы внутреннего и внешнего растворов будут идентичными, потенциал электрода не будет равен нулю), изменяющийся в процессе эксплуатации электрода

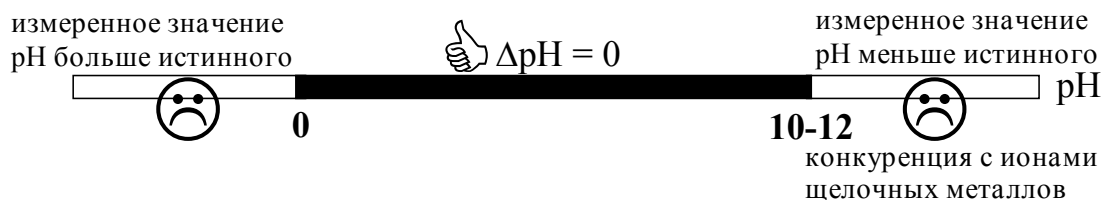
Из-за наличия потенциала асимметрии перед началом работы стеклянный электрод для измерения рН градуируют по стандартным буферным растворам (табл. 26.1).

Табл. 26.1.

Стандартные буферные растворы, используемые для градуировки стеклянного электрода

Буферная система	рН (20 °С)
0,05 М раствор тетраоксалата калия	1,675
насыщенный (20 °С) раствор гидротартрата калия	3,557
0,05 М раствор гидрофталата калия	4,002
0,025 М KH_2PO_4 / 0,025 М Na_2HPO_4	6,881
0,01 М раствор тетрабората натрия	9,225

Стеклянный электрод может быть использован для измерения рН в ограниченном диапазоне рН, зависящем от сорта стекла, из которого изготовлена мембрана.



26.1.4. Прямая потенциометрия

В прямой потенциометрии концентрацию (активность) определяемого вещества рассчитывают, исходя из величины ЭДС гальванического элемента. Чаще всего индикаторным в прямой потенциометрии является ионоселективный электрод. Прямые потенциометрические измерения, в которых используется ионоселективный электрод, называются **ионометрией**. Данный метод анализа характеризуется простотой и экспрессностью методик, недорогой аппаратурой

<p>метод настройки прибора Перед началом работы прибор (иономер) градуируют с помощью двух (одного) стандартных растворов</p>	<p>метод градуировочного графика Измеряют потенциал электрода при нескольких известных концентрациях определяемого иона и постоянной ионной силе раствора, а затем при неизвестной его концентрации и такой же ионной силе</p>	
<p>Методы расчёта концентрации вещества в ионометрии</p>		
<p>метод концентрационного элемента Измеряют разность потенциалов двух идентичных ИСЭ, один из которых находится в растворе с известной концентрацией определяемого иона, а второй - в анализируемом растворе</p>	<p>метод добавок Измеряют потенциал электрода в анализируемом растворе и после введения известного объёма стандартного раствора</p>	

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ст}}{C_x} \quad C_x = \frac{C_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \left(10^{-\frac{n(E_2 - E_1)}{0,059}} - \frac{V_x}{V_x + V_{ст}} \right)^{-1}$$

26.1.5. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическим титрованием называется метод анализа, основанный на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом.

В основе потенциометрического титрования могут лежать различные протолитические, окислительно-восстановительные, осадительные реакции и реакции комплексообразования, протекающие количественно, стехиометрично и с приемлемой скоростью. Выбор индикаторного электрода для выполнения потенциометрического титрования зависит от используемой реакции. Например, при кислотно-основном титровании обычно используют стеклянный рН-чувствительный электрод, при окислительно-восстановительном может быть использован инертный платиновый электрод, при комплексонометрическом – электрод, чувствительный по отношению к ионам определяемого металла и т.д.

Конечную точку титрования обнаруживают с использованием кривой титрования, её производных, а также методом Грана. На рис. 26.3 показаны различные варианты обнаружения конечной точки титрования фосфорной кислоты гидроксидом натрия. Конечной точке титрования на исходной кривой титрования соответствует точка максимального наклона (точка перегиба) кривой, на её первой производной – точка максимума, второй производной – точка пересечения прямой, соединяющей две ветви кривой, с осью абсцисс. При использовании метода Грана конечной точке титрования соответствует точка пересечения прямых.

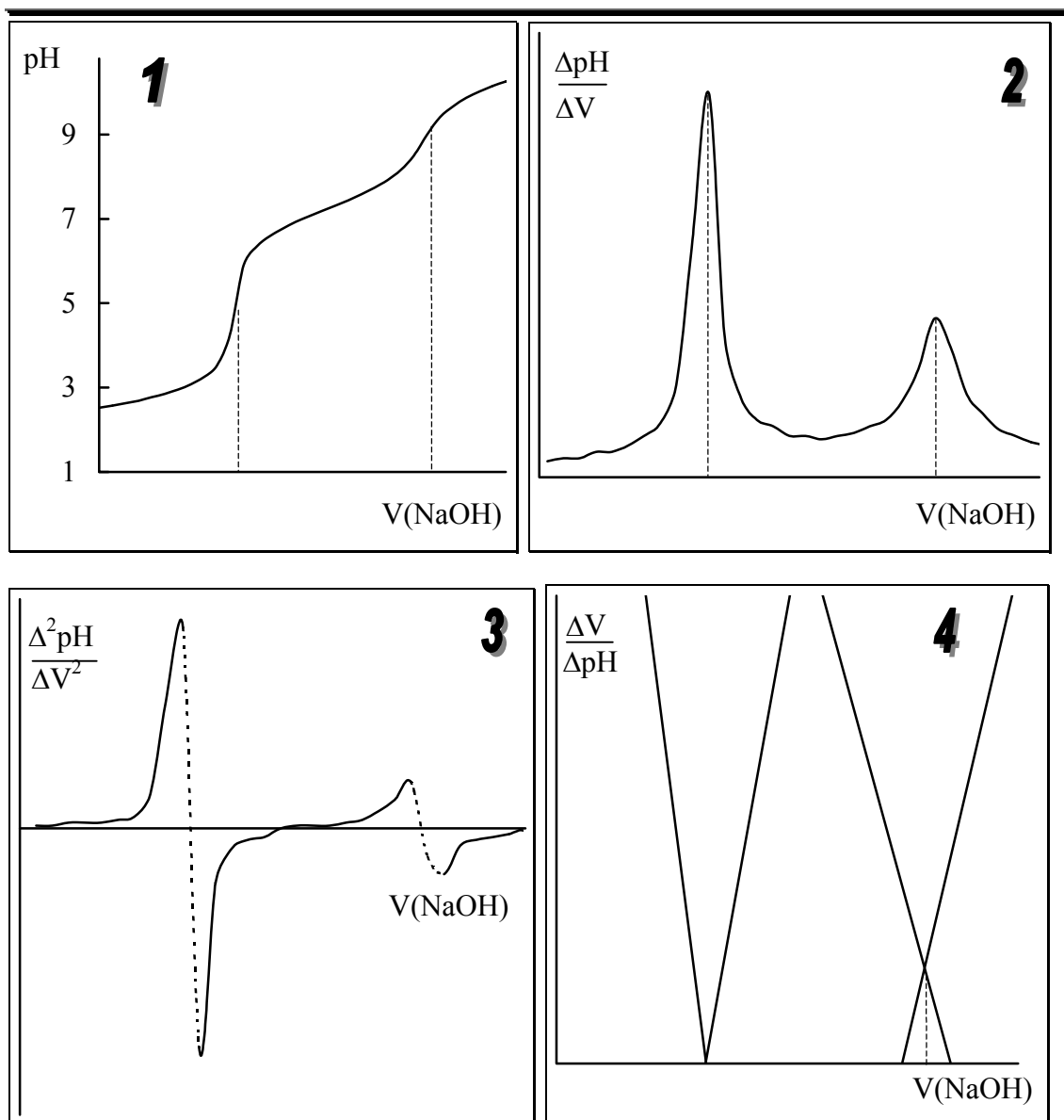


Рис. 26.3. Кривая потенциметрического титрования фосфорной кислоты (1), её первая (2) и вторая (3) производные, а также обнаружение конечных точек титрования методом Грана (4).

Преимущества потенциметрического титрования перед титрованием с визуальным обнаружением конечной точки титрования заключаются в том, что:

- отсутствует субъективная ошибка обнаружения конечной точки титрования
- определение веществ может проводиться в окрашенных и мутных растворах;
- имеется возможность дифференцированного титрования компонентов смеси (в особенности, при использовании неводного титрования);
- возможна автоматизации процесса титрования.

26.2. Кулонометрический метод анализа

Кулонометрическими называют электрохимические методы анализа, основанные на измерении количества электричества, прошедшего через электролитическую ячейку при электрохимическом окислении или восстановлении вещества на рабочем электроде.

26.2.1. Общая характеристика и классификация

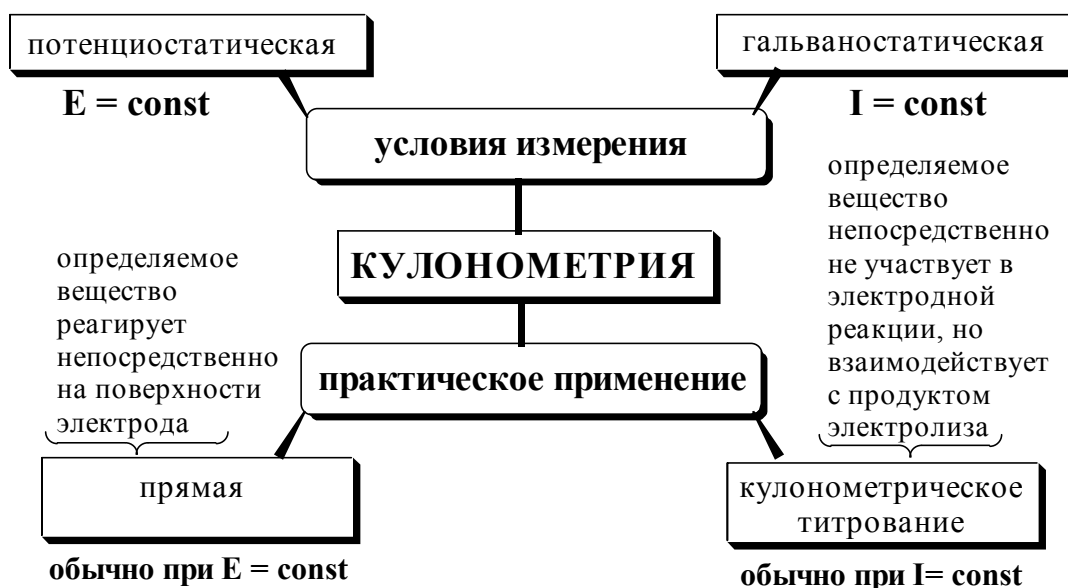
Кулонометрия – это безэталоный метод анализа. Массу определяемого вещества при кулонометрических определениях рассчитывают непосредственно из величины аналитического сигнала. В основе кулонометрии лежат законы Фарадея для электролиза. Математическое выражение **объединённого закона Фарадея** имеет вид

$$m = \frac{M}{nF} Q$$

где m – масса вещества, окисленного (восстановленного) в процессе электролиза; M – молярная масса вещества; n – число электронов, участвующих в электродной реакции; F – постоянная Фарадея ($F = 96487$ Кл/моль $\approx 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль), Q – количество электричества, Кл.

При проведении кулонометрических определений необходимо, чтобы:

- отсутствовали побочные химические и электрохимические процессы, и выход по току был равен 100%;
- определяемый элемент окислялся (восстанавливался) только до одной точно известной степени окисления;
- был известен способ определения количества электричества или момента завершения реакции.



26.2.2. Прямая кулонометрия

Прямые кулонометрические определения обычно проводят при постоянном потенциале.

Прямая кулонометрия при постоянной силе тока используется в тех случаях, когда определяемое вещество находится на поверхности электрода или предварительно выделено на этой поверхности.

Принципиальная схема установки для потенциостатических кулонометрических определений показана на рис. 26.4.

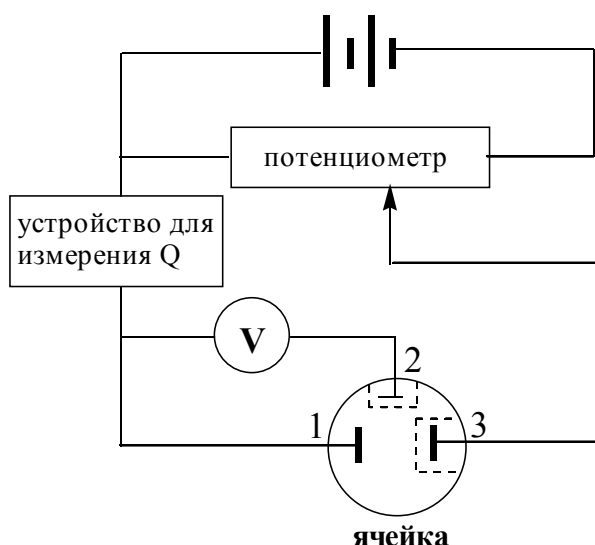


Рис. 26.4. Принципиальная схема установки для потенциостатических кулонометрических определений

- 1) рабочий электрод;
- 2) электрод сравнения;
- 3) вспомогательный электрод

Если на рабочем электроде протекает электрохимическая реакция первого порядка, то сила тока с течением времени уменьшается по экспоненциальному закону (рис. 26.5):

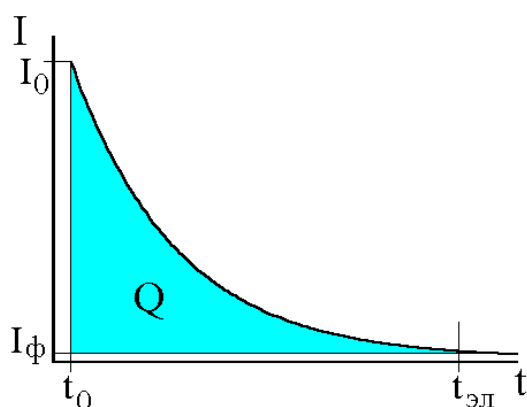


Рис. 26.5. Зависимость I от t в потенциостатической кулонометрии

$$I_t = I_0 e^{-kt} = I_0 10^{-k't}$$

$$k = 2,303k' = \frac{SD}{V\delta}$$

где S – площадь поверхности электрода, D – коэффициент диффузии электроактивного вещества; V – объём раствора в ячейке; δ – толщина диффузионного слоя.

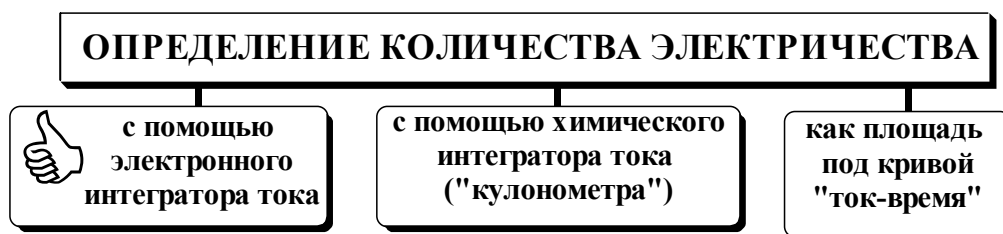
Для того чтобы электрохимическая реакция прошла до конца, теоретически требуется бесконечно большое время. Практически при проведении электролиза всегда остаётся некоторый фоновый ток (I_ϕ), обусловленный превращением примесей, поэтому обычно электролиз считают законченным,

когда сила тока станет равной 0,01 – 0,001 от первоначального значения. Для ускорения процесса электролиза необходимо создать такие условия, чтобы величина k в зависимости I от t была как можно большей. Для этого используют рабочий электрод с большой площадью поверхности, берут малый объём раствора и, кроме того, раствор в ячейке постоянно перемешивают (это приводит к уменьшению δ).

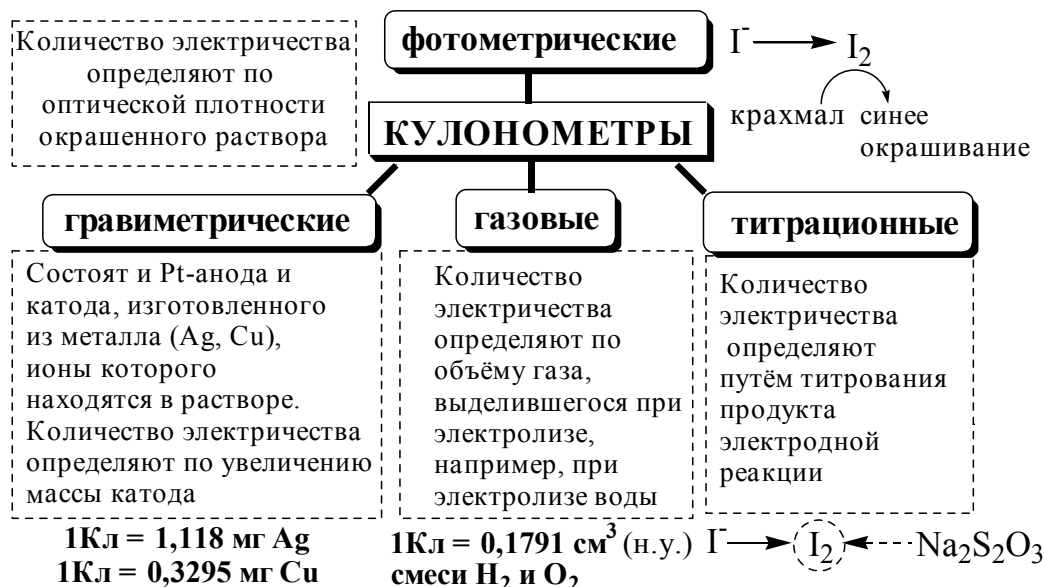
Количество электричества, затраченное на электрохимическое превращение вещества, в потенциостатической кулонометрии равно:

$$Q = Q_{\text{общ}} - Q_{\phi} = \int_{t_0}^{t_{\text{эл}}} Idt - I_{\phi} t$$

Для определения количества электричества, прошедшего через электролитическую ячейку, используют следующие приёмы:



Кулонометром называется электролитическая ячейка, подключаемая последовательно с кулонометрической ячейкой, в которой при замыкании электрической цепи со 100% выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии.



Прямая кулонометрия используется для определения соединений Cu, Au, Ag, Tl, Sb и других элементов, а также для хинонов и гидрохинонов, многоатомных фенолов, нитро-, нитрозо- и азосоединений, галогенопроизводных и т.д.

26.2.3. Кулонометрическое титрование

В кулонометрическом титровании **аналитическим сигналом** является не объём стандартного раствора титранта, а **количество электричества**, которое необходимо для его получения. Кулонометрическое титрование, в отличие от прямой кулонометрии, используется для определения электронеактивных веществ. Измерения в кулонометрическом титровании проводятся при постоянной силе тока. Количество электричества при таком режиме измерения равно произведению силы тока на время электролиза (рис. 26.6).

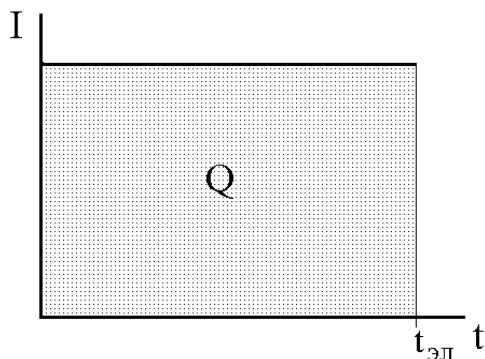


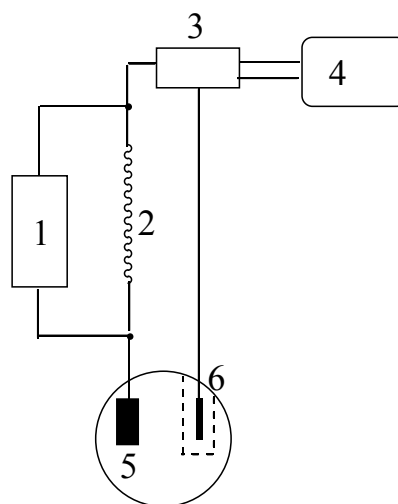
Рис. 26.6. Зависимость I от t в гальваностатической кулонометрии

Схема установки для кулонометрического титрования приведена на рис. 26.7.

Схема установки для кулонометрического титрования приведена на рис. 26.7.

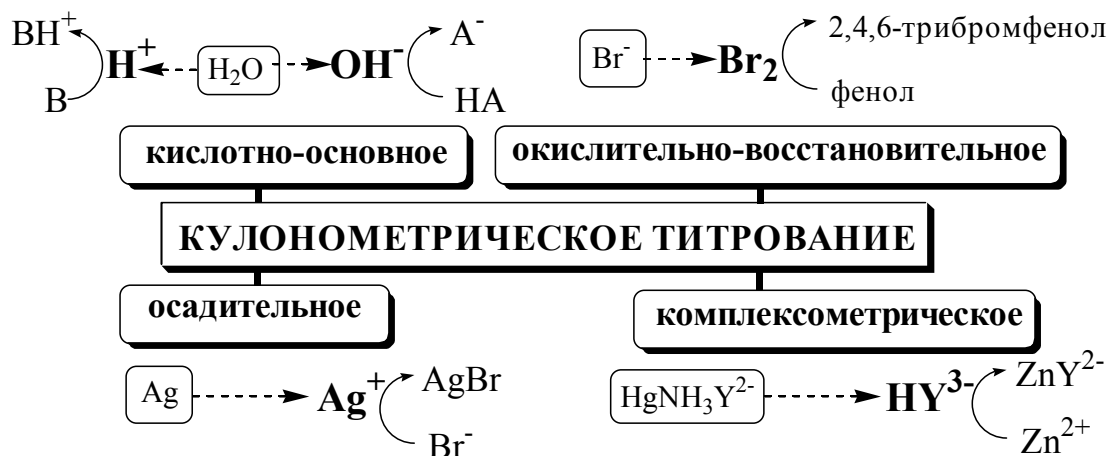
Рис. 26.7. Принципиальная схема установки для кулонометрического титрования

1) устройство для измерения разности потенциалов; 2) сопротивление; 3) источник постоянного тока; 4) хронометр; 5) рабочий электрод; 6) вспомогательный электрод

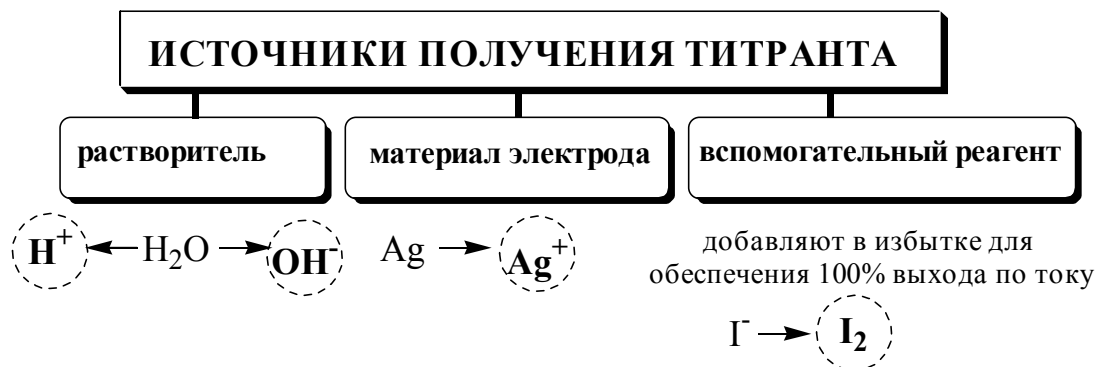


Рабочий электрод изготовлен, как правило, из платины, золота, ртути (для катодных процессов). Вспомогательный электрод – платиновая проволока, реже – графит. Вспомогательный электрод обычно отделяют от раствора диафрагмой, изготовленной из пористого стекла или пластмассы.

В основе кулонометрического титрования могут лежать различные типы химических реакций.



Титрант в кулонометрическом титровании обычно получают в электролитической ячейке в результате электрохимической реакции, протекающей на рабочем электроде (**внутренняя генерация титранта**). Если это по той или иной причине невозможно, электрогенерацию титранта проводят в специальном устройстве, находящемся вне ячейки (**внешняя генерация титранта**).



Конечную точку кулонометрического титрования обнаруживают так же, как и в других титриметрических методах анализа: визуально с помощью индикатора или инструментальными методами (потенциометрически, амперометрически, фотометрически и др.).

Перед проведением титрования обычно проводят **предварительное титрование** (предэлектролиз). При этом генерируют небольшое количество титранта, необходимое для достижения конечной точки титрования фонового раствора. Цель предварительного титрования – удаление возможных примесей посторонних веществ и устранение погрешности, связанной с состоянием поверхности рабочего электрода.

Преимущества кулонометрического титрования перед другими титриметрическими методами анализа заключаются в том что:

- **титрант не нужно готовить, стандартизировать и хранить;**
- **можно получать титранты (например, Fe^{2+} или Cl_2), которые сложно или невозможно приготовить обычным способом;**
- **титрант легче «дозируется» (отрегулировать силу тока значительно легче, чем добавить точный объём титранта);**
- **раствор в процессе титрования не разбавляется;**
- **в процессе предэлектролиза можно устранить мешающее влияние примесей;**
- **одну и ту же ячейку можно использовать для любого вида титрования;**
- **процесс анализа можно легко автоматизировать.**

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Вольтамперометрия – совокупность электрохимических методов анализа, основанных на исследовании зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала погружённого в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода, на котором протекает электрохимическая реакция с участием определяемого вещества.

27.1. Принцип измерения аналитического сигнала.

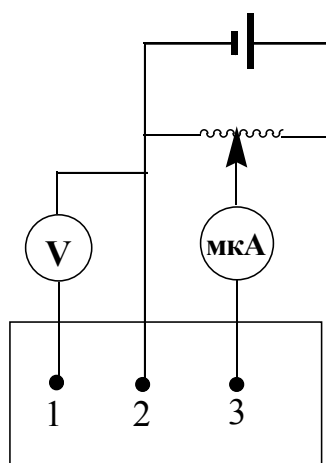
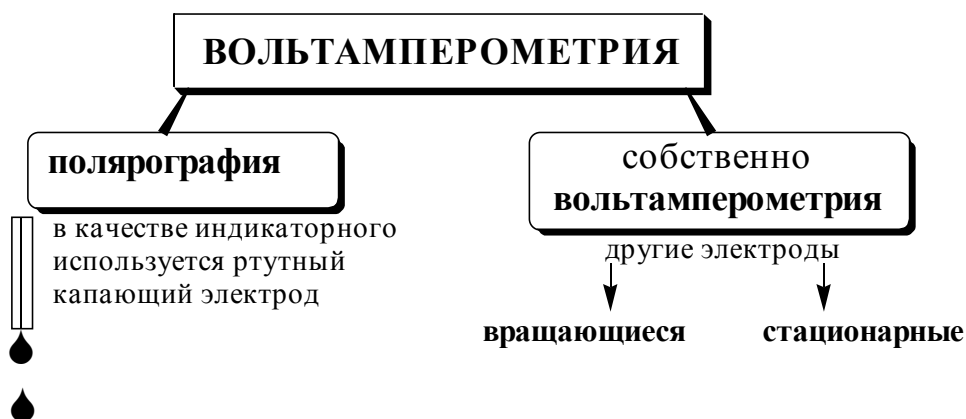


Рис. 27.1. Трёхэлектродная ячейка для вольтамперометрических измерений

1) электрод сравнения; 2) измерительный электрод; 3) вспомогательный электрод

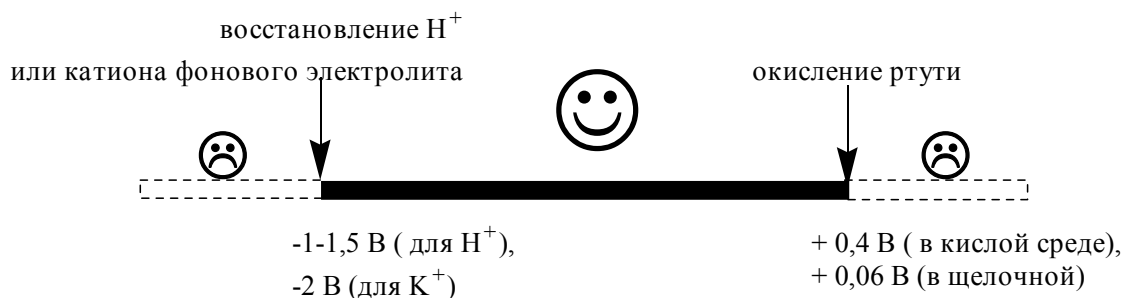
В вольтамперометрии применяют двух- или трёх-электродные (более совершенные!) ячейки. Устройство трёхэлектродной ячейки показано на рис.27.1.

На индикаторном микроэлектроде происходит электрохимическая реакция: окисление (на аноде) или восстановление (на катоде) определяемого вещества. В зависимости от природы индикаторного электрода вольтамперометрические методы анализа разделяют на:



Индикаторный электрод имеет очень малую площадь поверхности, плотность тока на нём очень большая, поэтому электрод является поляризованным: при прохождении электрического тока через ячейку его потенциал изменяется.

В качестве индикаторного электрода в классической полярографии используют **ртутный капающий электрод**, который представляет собой толстостенный стеклянный капилляр, имеющий внутренний диаметр 0,05 – 0,1 мм, связанный шлангом с капилляром для ртути. Преимуществом ртутного капельного электрода является то, что благодаря его постоянному обновлению, **электрохимический процесс всё время происходит на незагрязнённой продуктами реакции поверхности**, поэтому даже при длительном проведении процесса электролиза получают хорошо воспроизводимые результаты. Ртутный капающий электрод может быть использован в достаточно широком интервале потенциалов:



В собственно вольтамперометрии в качестве индикаторных используются **вращающиеся электроды**, изготовленные из различных металлов (платины, золота, серебра) или углеродных материалов (графит, стеклоуглерод и т.д.). Поверхность таких электродов не возобновляется, поэтому перед регистрацией каждой новой вольтамперограммы необходимо проводить их очистку. Очистка может быть:

- **механической** (полировка тонкой наждачной и фильтровальной бумагой);
- **химической** (обработка концентрированной азотной кислотой при нагревании);
- **электрохимической** (воздействие в течение некоторого времени большого положительного или отрицательного потенциала).

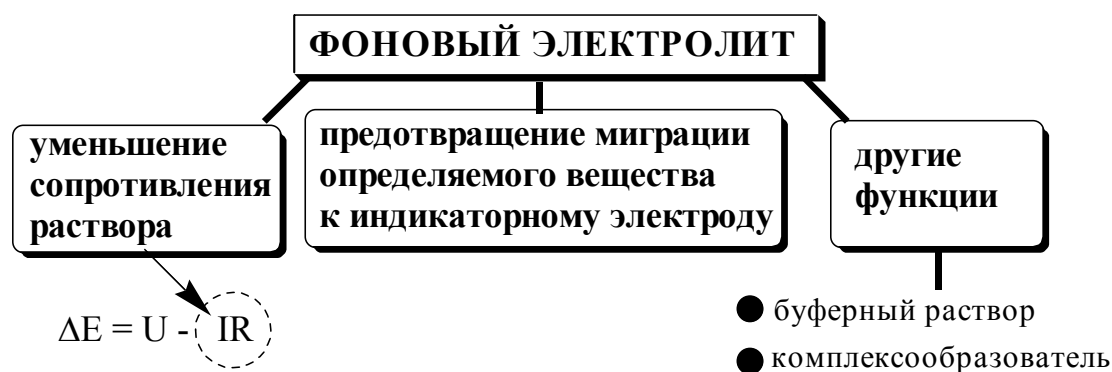
В инверсионной вольтамперометрии применяют также **стационарный** (висячая ртутная капля) и **плёночный ртутный электроды**.

Площадь поверхности электрода **сравнения** во много раз больше площади поверхности индикаторного электрода, поэтому плотность тока на нём в десятки тысяч раз меньше, чем на индикаторном электроде. Можно считать, что электрод сравнения не поляризуется, его потенциал при прохождении электрического тока через

ячейку остаётся постоянным. В простейшей двухэлектродной ячейке для проведения полярографических определений в качестве электрода сравнения (и одновременно вспомогательного электрода) может использоваться донный слой ртути. Потенциал такого электрода сравнения зависит от состава раствора, находящегося в ячейке, поэтому двухэлектродные ячейки используют в тех случаях, когда знание точной величины потенциала индикаторного электрода необязательно, например, при проведении рутинных количественных определений.

Вспомогательный электрод необходим для протекания электрического тока через ячейку. В качестве такого электрода используют платиновую проволоку либо пластинку или слой ртути на дне ячейки. В качестве электрода сравнения в трёхэлектродных ячейках используют хлоридсеребряный или каломельный электроды. Ток через них в процессе выполнения анализа вообще не протекает, поэтому потенциал этих электродов и, соответственно, разность потенциалов индикаторного электрода и электрода сравнения, остаются постоянными.

При проведении вольтамперометрических измерений в анализируемый раствор, находящийся в ячейке, вводят **большое количество** (0,05 - 1 моль/л) **индифферентного сильного электролита** («фон»).



В качестве фонового электролита применяют хлориды, хлораты, перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов, сульфаты щелочных металлов, карбонаты натрия и калия, четвертичные аммониевые соли, щелочи, например, LiOH, кислоты, например, HClO₄, H₂SO₄.

Раствор, находящийся в ячейке, может содержать некоторое количество растворённого кислорода. Поскольку данное вещество является электроактивным, то перед выполнением измерений **O₂ необходимо удалить**, например, путём вытеснения азотом, гелием, аргоном.

Для предотвращения конвективного переноса электроактивного вещества к электроду раствор, находящийся в ячейке, не должен перемешиваться (измерения начинают через некоторое время после заполнения ячейки), температура раствора в процессе выполнения измерений не должна изменяться.

27.2. Вольтамперограмма

Зависимость силы тока в электролитической ячейке от потенциала погружённого в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода, называется **вольтамперограммой**.

Вольтамперограмма («классическая полярограмма»), получаемая с помощью ртутного капающего электрода при монотонном изменении (линейной развёртке) потенциала, показана на рис. 27.2. Вольтамперограмма для вращающегося (но не для стационарного) электрода, выглядит аналогично.

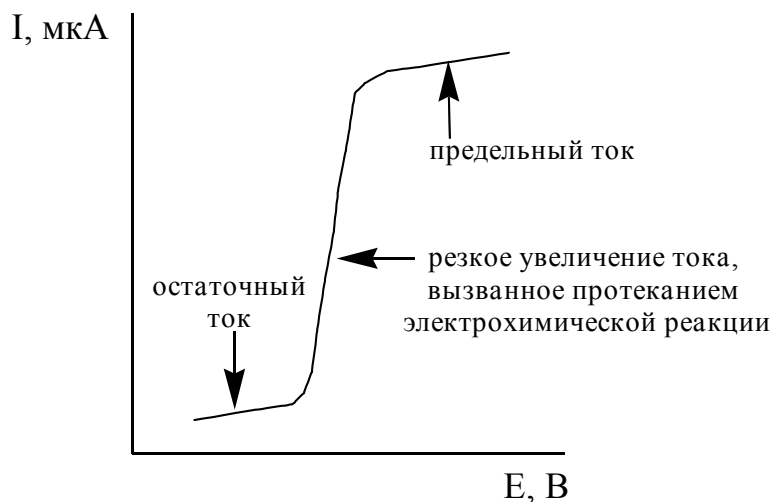


Рис. 27.2. Вольтамперограмма, получаемая в классической полярографии («классическая полярограмма»)

Классическая полярограмма имеет 3 участка. Первый участок, от начала регистрации полярограммы до начала электрохимической реакции, называется **остаточным током**. Его появление обусловлено образованием на поверхности ртути двойного электрического слоя (молекулярного конденсатора), а также восстановлением электроактивных примесей (например, O_2).

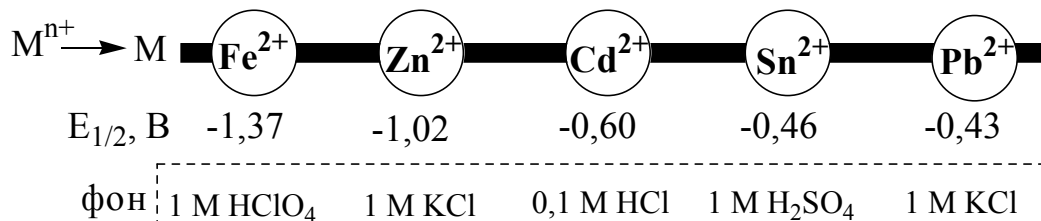
Участок, соответствующий увеличению тока, вызванному протеканием электрохимической реакции с участием определяемого электроактивного вещества, называется **волной**. Волна может быть **катодной**, если вещество восстанавливается, или **анодной**, если оно окисляется.

Полярографическая волна для обратимой электрохимической реакции описывается уравнением

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I}$$

Потенциал, соответствующий половине высоты волны (**потенциал полуволны**) – $E_{1/2}$, для каждого электроактивного вещества

имеет свою величину (зависящую также и от природы фонового электролита) и поэтому **может использоваться для его идентификации.**



Если в растворе присутствует несколько электроактивных веществ, имеющих различные величины $E_{1/2}$, то полярограмма может выглядеть так, как показано на рис. 27.3.

По мере увеличения приложенного напряжения сила тока достигает некоторого максимального значения, называемого **предельным током**, и далее изменяется незначительно. Разность между предельным и остаточным током называется **диффузионным током** (I_d). Определение его величины, а также величины потенциала полуволны на полярограмме показано на рис. 27.4

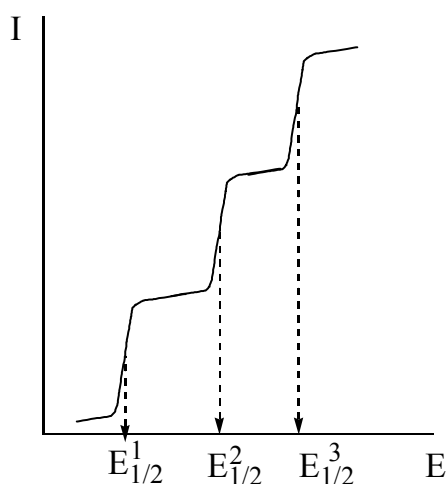


Рис. 27.3. Возможная полярограмма смеси веществ

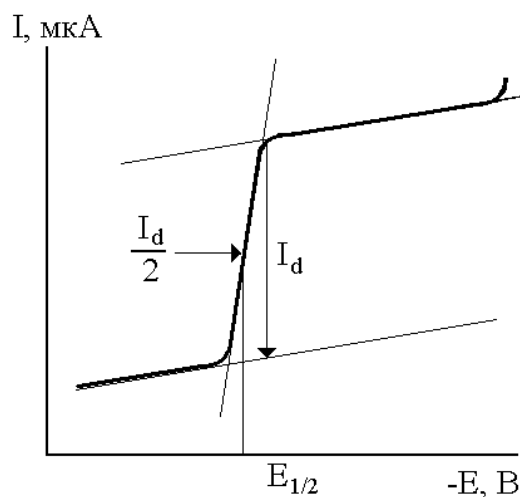
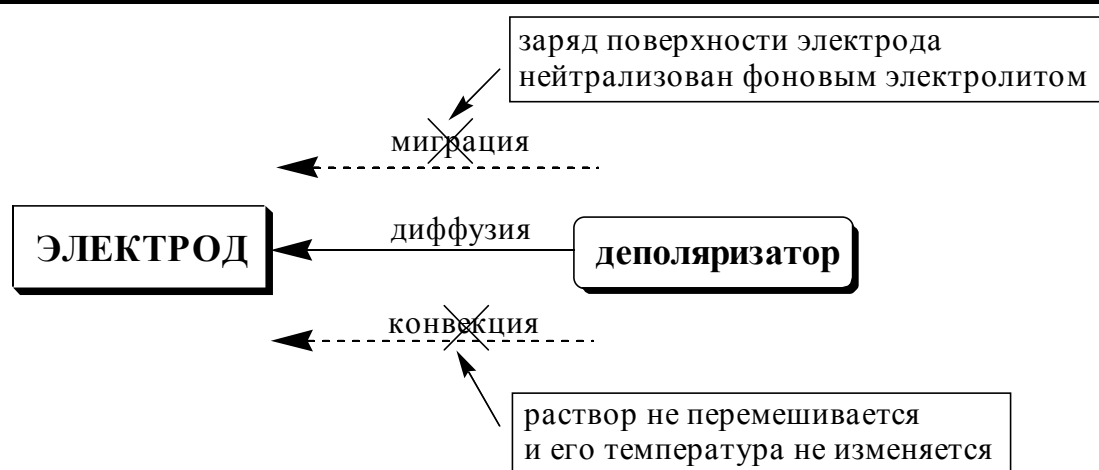


Рис. 27.4. Определение потенциала полуволны и диффузионного тока

Для определения величины потенциала полуволны можно использовать также зависимость $\lg[I/(I_d - I)]$ от E , представляющую собой прямую линию. При $E = E_{1/2}$ значение $\lg[I/(I_d - I)]$ равно нулю.

Измерения в вольтамперометрии проводятся в таких условиях, чтобы перемещение частиц определяемого электроактивного вещества («деполяризатора») к поверхности электрода происходило только за счёт диффузии.

Раздел 3



Скорость диффузии, а, следовательно, и сила тока прямо пропорциональна разности концентраций электроактивного вещества в растворе и на поверхности электрода. При достижении предельного тока концентрацию вещества на поверхности электрода можно считать равной нулю (вещество, достигнув поверхности электрода, сразу же вступает в реакцию), поэтому

$$I_d = KC$$

В классической полярографии зависимость диффузионного тока от концентрации электроактивного вещества в растворе описывается уравнением Ильковича.

$$I_d = 607nCD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}$$

характеристика капилляра

фактор раствора

I_d – диффузионный ток (мкА); n – число электронов, участвующих в электродной реакции; C – концентрация электроактивного вещества (ммоль/л); D – коэффициент диффузии вещества ($\text{см}^2/\text{с}$); m – скорость вытекания ртути (мг/с); τ – время жизни капли (с).

Иногда форма полярограммы может искажаться за счёт появления участков, сила тока на которых оказывается больше ожидаемой (появления «максимумов») – рис. 27.5.

Причиной появления **максимумов I рода** является перемешивание раствора в результате движения поверхности капли ртути, вызванного неравномерным распределением величины поверхностного натяжения на ней. Такие максимумы устраняют введением раствор поверхностно-активных веществ (желатины, тритона X-100 и др.), способных адсорбироваться на поверхности ртутной капли.

Максимумы II рода вызваны появлением завихрений внутри капли вследствие слишком быстрого вытекания ртути из капилляра. Для их устранения необходимо уменьшить высоту столба ртути.

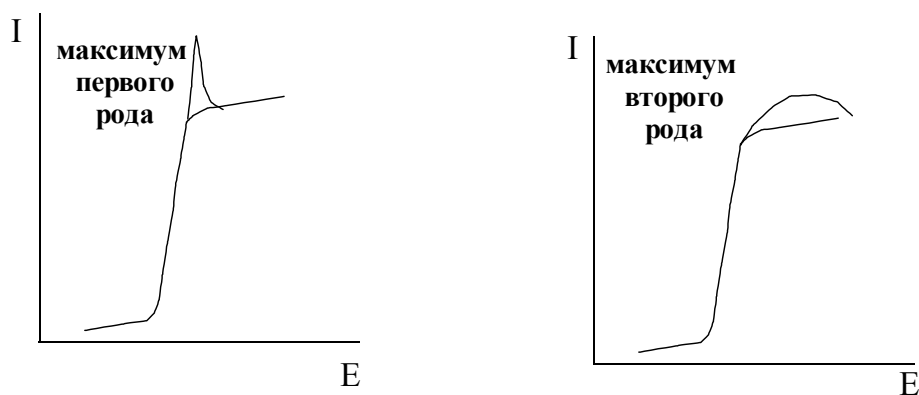
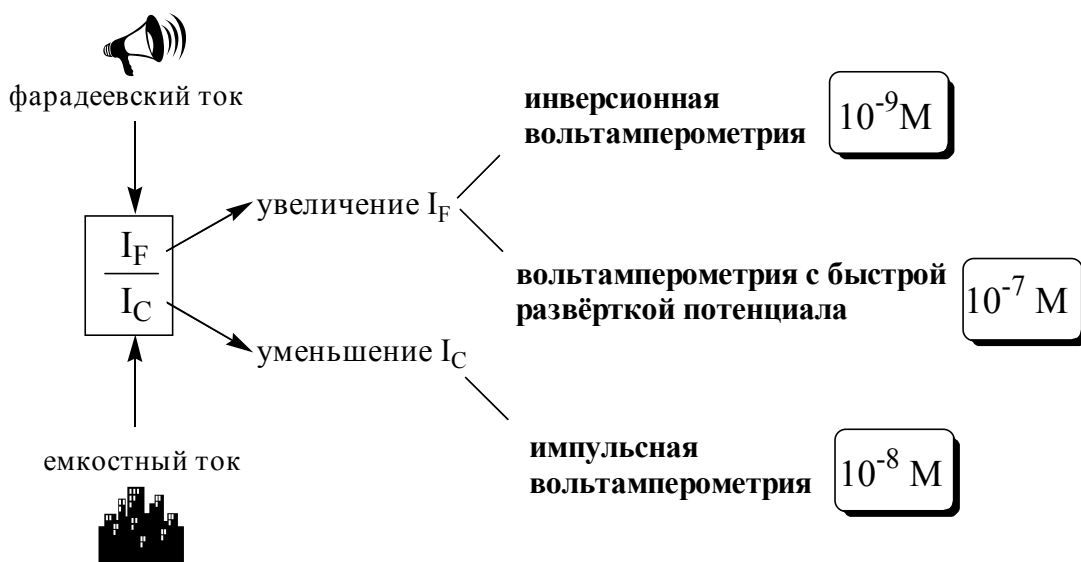


Рис. 27.5. Максимумы на полярограмме

27.3. Некоторые современные разновидности вольт-амперометрии

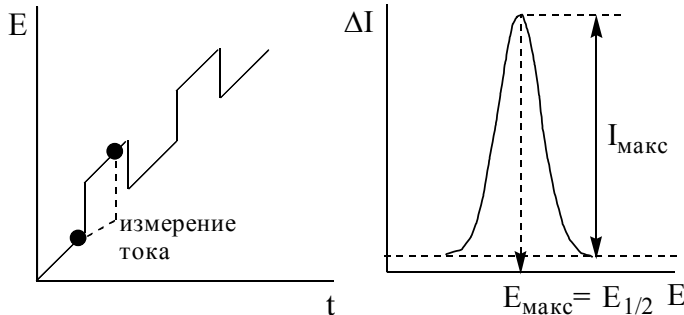
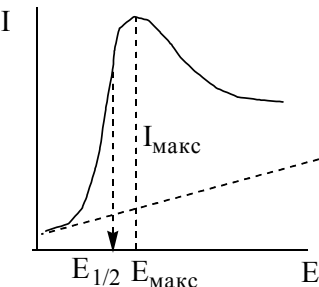
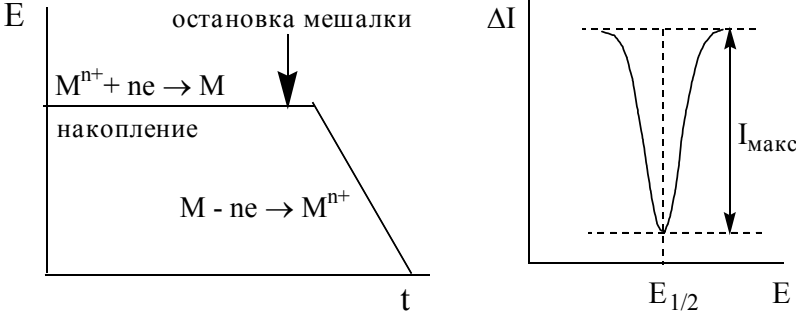
Нижняя граница определяемых концентраций в классической полярографии составляет $\sim 10^{-5}$ М. Её значение обусловлено величиной отношения фарадеевского тока, связанного с протеканием электродной реакции с участием определяемого вещества, к ёмкостному току (одному из компонентов остаточного тока). При увеличении отношения I_F/I_C нижняя граница определяемых концентраций также уменьшается.



Краткая характеристика некоторых современных вольтамперометрических методов анализа приведена в табл. 27.1.

Табл. 27.1.

Некоторые современные разновидности вольтамперометрии

Метод	Принцип метода и вид вольтамперограммы
<p>дифференциальная импульсная вольтамперометрия</p>	<p>На линейно изменяющемся (5 мВ/с) постоянном напряжении через одинаковые промежутки времени подают одинаковые дополнительные импульсы. Силу тока измеряют до подачи импульса и в его конце. Вольтамперограмма имеет вид первой производной вольтамперометрической волны.</p> 
<p>вольтамперометрия с быстрой развёрткой потенциала (хроноамперометрия)</p>	<p>Используется линейно изменяющееся напряжение, но скорость его изменения очень высокая (> 100 мВ/сек). Измерение силы тока проводится в течение нескольких последних секунд жизни капли. Вольтамперограмма регистрируется с помощью осциллографа или электронного дисплея.</p> 
<p>Инверсионная вольтамперометрия (обычно анодная)</p>	<p>Вначале в течение строго определённого времени проводят электролиз анализируемого раствора. Некоторое количество определяемого вещества при этом восстанавливается и накапливается в (на) электроде. После окончания электролиза выключают мешалку и дают раствору успокоиться. Затем потенциал линейно уменьшают и регистрируют зависимость анодного тока от E.</p> 

27.4. Практическое применение вольтамперометрии. Амперометрическое титрование

Вольтамперометрия используется для обнаружения, идентификации и количественного определения различных неорганических и органических веществ.



Поскольку ртутный капающий электрод может быть использован только в области отрицательных потенциалов, в основе полярографических определений обычно лежат реакции восстановления. Методом классической полярографии можно определять:



Верхняя граница области рабочих потенциалов платинового и графитового электродов составляет +1,4-1,6 В. В основе вольтамперометрических определений с данными электродами обычно лежат процессы окисления. Так определяют, например, аскорбиновую кислоту ($E_{1/2} = 0,8$ В, 1 М H_2SO_4), ЭДТА (0,7 В, 1 М HCl) и т.д.

Инверсионная вольтамперометрия имеет самый низкий предел определения среди всех электрохимических методов анализа и применяется для определения очень малых количеств ионов токсичных металлов в биологических матрицах, а также в природных объектах.

Титриметрический метод анализа, в котором обнаружение конечной точки проводится вольтамперометрически, называется **амперометрическим титрованием**.

При проведении амперометрического титрования регистрируют изменение силы тока при добавлении к раствору очередной порции

титранта. В качестве индикаторного электрода используется вращающийся платиновый или, реже, ртутный капающий электрод. Измерения проводят при величине потенциала, соответствующей достижению предельного тока для соответствующего электроактивного вещества. В амперометрическом титровании могут быть использованы различные окислительно-восстановительные реакции, а также реакции комплексообразования и осаждения. Примеры кривых титрования показаны на рис. 27.6.

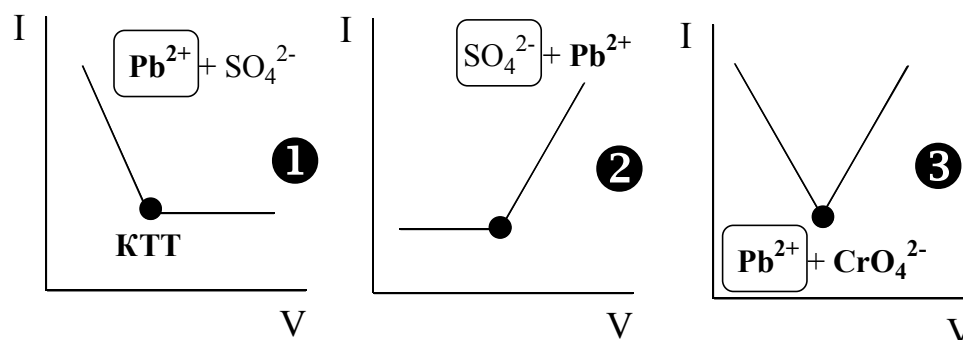
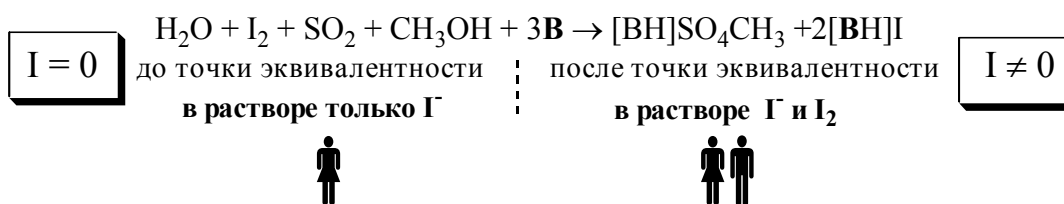


Рис. 27.6. *Различные варианты амперометрического титрования*
 1 – электроактивно определяемое вещество, 2 – электроактивен титрант,
 3 – электроактивны и определяемое вещество и титрант

Известен вид амперометрического титрования, в котором используются **два** идентичных **индикаторных электрода**. Если в растворе присутствуют окисленная и восстановленная формы сопряжённой окислительно-восстановительной пары, то окисленная форма восстанавливается на одном из электродов, а восстановленная окисляется на другом. В цепи при этом протекает электрический ток. Если в растворе присутствует только окисленная или только восстановленная форма, ток в цепи протекать не будет. Амперометрическое обнаружение конечной точки титрования с двумя индикаторными электродами может быть использовано, например, при определении воды методом Карла Фишера. Для этого применяют электрическую цепь, состоящую из микроамперметра, двух платиновых электродов и батареи, соединённых через переменное сопротивление. После каждого прибавления реактива Карла Фишера к титруемому раствору стрелка микроамперметра вначале отклоняется, но затем быстро возвращается в исходное состояние. В конечной точке титрования стрелка остаётся в отклонённом состоянии 10-15 секунд.



ЛИТЕРАТУРА

Список литературы включает в себя учебники, учебные пособия, монографии, справочники, журнальные статьи, которые в той или иной степени были использованы при подготовке настоящего учебного пособия. Литература из приведенного списка может оказаться полезной при более глубоком изучении предмета.

Общая

1. Аноганикум / Под ред. *Л. Кольдица*. - М.: Мир, 1984. - Т. 1,2.
2. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. - М.: Высшая школа, 1989. - Т 1,2.
3. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Мир, 2001.
4. *Кунце У., Шведт. Г.* Основы качественного и количественного анализа. - М.: Мир, 1997.
5. *Лайтинен Г.А., Харрис В.Е.* Химический анализ. - М.: Химия, 1979.
6. *Мейтис Л.* Введение в курс химического равновесия и кинетики. - М.: Мир, 1984.
7. Основы аналитической химии / Под ред. *Ю.А. Золотова*. - М.: Высшая школа, 1999. – Т. 1, 2.
8. *Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и измерение. - М.: Химия, 1978. - Т. 1, 2.
9. *Пиккеринг У.Ф.* Современная аналитическая химия. – М.: Химия, 1977.
10. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия. - М.: Химия, 1990. - Кн. 1, 2.
11. *Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачёва Ю.П.* Химические методы анализа. - М.: Высшая школа, 1989.
12. Руководство по аналитической химии / Пер. с нем. Под ред. *Ю.А. Клячко*. М.: Мир, 1975.
13. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. - М.: Мир, 1979. - Т. 1, 2.

Справочная

14. *Коренман И.М.* Методы количественного химического анализа. – М.: Химия, 1989.
15. *Коренман И.М.* Органические реагенты в неорганическом анализе. - М.: Химия, 1980.
16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1989.

17. Государственная фармакопея СССР. X издание. – М.: Медицина, 1968.
18. Государственная фармакопея СССР. XI издание. М.: Медицина, 1987, Вып. 1. – 1990, Вып. 2.
19. Международная фармакопея. 3-е изд. – Женева: Всемирная организация здравоохранения. – 1981. – Т. 1. – 1983. – Т. 2. – 1990. – Т. 3.
20. *Поллюдек-Фабини Р., Бейрих Т.* Органический анализ. – Л.: Химия, 1981.
21. Справочник биохимика / *Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс.* – М.: Мир, 1991.
22. Химическая энциклопедия. Т. 1 – 5. М.: Советская энциклопедия, Большая российская энциклопедия. – 1988 – 1999.

Дополнительная литература к отдельным темам

● Химические методы обнаружения неорганических веществ

23. *Алексеев В.Н.* Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973.
24. *Мурашова В.И., Тананаева А.Н., Ховякова Р.Ф.* Качественный химический дробный анализ. – М.: Химия, 1976.
25. Основы аналитической химии. Практическое руководство / *В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов* и др.; Под ред. *Ю.А. Золотова.* – М.: Высшая школа, 2001
26. *Файгель Ф., Ангер В.* Капельный анализ неорганических веществ. – М.: Мир, 1976. – Т. 1, 2.

● Химическое равновесие в аналитической химии. Органические реагенты

27. *Бек М., Надьнал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989.
28. *Белл Р.* Протон в химии. – М.: Мир, 1977.
29. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. – М.: Мир, 1984.
30. *Гуляницкий А.* Реакции кислот и оснований в аналитической химии. – М.: Мир, 1975.
31. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979.
32. *Булатов М.И.* Расчёты равновесий в аналитической химии. – Л.: Химия, 1984.
33. *Комарь Н.П.* Химическая метрология. Гомогенные ионные равновесия. – Харьков: Вища школа. – 1983.

34. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюниш. - М.: Мир, 1975.
35. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. - М.: Высшая школа, 1990.
36. Кузнецов В.В. Внешнесферные комплексы в аналитической химии // Успехи химии. - 1986. - Т. 55, № 9. - С. 1409-1433.
37. Мискиджьян С.П., Гарновский А.Д. Введение в современную теорию кислот и оснований. - Киев: Вища школа, 1979.
38. Органические реагенты в неорганическом анализе / Э. Хольцбехер, Л. Дивши, М. Крал и др. - М.: Мир, 1979.
39. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. - М.: Химия, 1983.
40. Саввин С.Б. Органические реагенты в спектрофотометрическом анализе // Успехи химии. - 1985. - Т. 54, № 11. - С. 1814-1840.
41. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. - М.: Химия, 1989.
42. Хартли Ф., Бёргес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. - М.: Мир, 1983.
43. Янсон Э., Путнинь Я. Теоретические основы аналитической химии. - М.: Высшая школа, 1980.

● **Методы пробоотбора. Методы разделения и концентрирования**

44. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. - М.: Химия, 1984.
45. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. - М.: Химия, 1982.
46. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. - М.: Химия, 1977.
47. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. - Л.: Химия, 1991.
48. Скороход О.Р. Химический анализ: Основы методов концентрирования и разделения веществ. - Минск: Изд-во БГУ, 1980.

● **Хеометрика**

49. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. - 7-е изд. - М.: Высшая школа, 1999.
50. Грановский Ю.В. Успехи и проблемы хеометрии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. - 1997. - Т. 38, № 4. - С. 211 - 218.

51. *Дёрффель К.* Статистика в аналитической химии. - М.: Мир, 1994.
52. *Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж.* Основные законы химии. - М.: Мир, 1982. - Т. 2. - С. 457 - 467.
53. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях. Перевод документа EURACHEM. - СПб: Крисмас+, 1997.
54. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества. - М.: Физматгиз, 1960.
55. Общие вопросы определения следов. V. Сравнение возможностей методов определения малых количеств или малых концентраций элементов // Журн. аналит. химии. - 1984. - Т. 39, № 6. - С. 1135 - 1144.
56. Представление результатов химического анализа (Рекомендации IUPAC 1994 г.) // Журн. аналит. химии. - 1998. - Т. 53, № 9. - С. 998 - 1008.
57. Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества // Журн. аналит. химии. - 1975. - Т. 30, № 10. - С. 2058 - 2063.
58. *Тюрин Ю.Н., Макаров А.А.* Статистический анализ данных на компьютере. - М.: ИНФРА-М, 1998.
59. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа. - Л.: Химия, 1984.
60. *Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р.* Хемометрика. - Л.: Химия, 1989.
61. *Ellison S., Wegscheider W., Williams A.* Measurement Uncertainty // Anal. Chem. - 1997. - Vol. 69, N 19. - P. 607A-613A.
62. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit // Analyst. - 1987. - Vol. 112, N 2. - P. 199-204.

● **Химические методы анализа**

63. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. - М.: Химия, 1972.
64. *Берка А., Вултерин Я., Зыка Я.* Новые ред-окс-методы в аналитической химии. - М.: Химия, 1968.
65. *Денеш И.* Титрование в неводных средах. - М.: Мир, 1971.
66. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексоны металлов. - М.: Химия, 1988.
67. Изменения в основных терминах и единицах измерения в связи с введением Международной системы единиц (СИ) // Журн. аналит. химии. - 1982. - Т. 37, № 5. - С. 957 - 961.
68. Индикаторы / Под ред. Э. Бишона. - М.: Химия, 1976. - Т. 1.

69. *Крешков А.П.* Аналитическая химия неводных растворов. - М.: Химия, 1982.

70. *Погодина Л.И.* Анализ многокомпонентных лекарственных форм. – Минск: Вышэйшая школа, 1985.

71. *Пришибил Р.* Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. – М.: Мир, 1975.

72. Рекомендации ИЮПАК по использованию терминов «эквивалент» и «нормальный» // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37, № 5. – С. 947 – 957.

73. Рекомендуемая терминология для титриметрических методов анализа // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 28, № 1. – С. 194 – 199.

74. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970.

● **Инструментальные методы анализа (общая литература)**

75. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991.

76. *Другов Ю.С.* Экологическая аналитическая химия. - М.: 2000.

77. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа. - М.: Мир, 1989.

● **Спектроскопические методы анализа**

78. *Бабилев Ф.В.* Применение люминесценции в фармацевтическом анализе. – Кишинёв: Штиинца, 1977.

79. *Барбалат Ю.А., Гармаш А.В.* Люминесцентный анализ. – М.: МГУ, 1998.

80. *Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. – Л.: Химия, 1975.

81. *Браун Д., Флорд А., Сейнзбери М.* Спектроскопия органических веществ. - М.: Мир, 1992.

82. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. - Л.: Химия, 1986.

83. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. - М.: Высшая школа, 1987.

84. *Головина А.П., Лёвшин Л.В.* Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. – М.: Химия, 1978.

85. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986.

86. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. - М.: Мир, 1972.

87. *Перфильев В.А., Мищенко В.Т., Полуэктов Н.С.* Использование производной спектрофотометрии для изучения и анализа веществ в растворах сложного состава // Журн. аналит. химии. - 1985. - Т. 40, № 8. - С. 1349-1363.

88. *Романовская Г.И.* Новые методы и подходы в люминесцентном анализе // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48, № 2. - С. 198-216.

89. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. - М.: Мир, 1982.

90. *Schwarze W., Bardella H., Micheel B.* Fluoreszenzmethoden - ihre Anwendung zur quantitativen Analyse organischer Substanzen // Pharmazie. - 1982. - Bd. 37, N 5. - S. 323-343.

91. *Schwarze W., Shwarz K.* Fluoreszenzmethoden - ihre Anwendung zur quantitativen Analyse organischer Substanzen. Teil 2 // Pharmazie. - 1985. - Bd. 40, N 9. - S. 593-614.

● Хроматографические методы анализа

92. *Айвазов Б.В.* Введение в хроматографию. – М.: Высшая школа, 1983.

93. *Басова Е.М., Большова Т.А., Иванов В.М.* Модели и закономерности удерживания в ион-парной хроматографии // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, № 7. – С. 694 – 704.

94. *Баффингтон Р., Уилсон М.* Детекторы для газовой хроматографии. – М.: Мир, 1993.

95. *Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д.* Хроматография неорганических веществ (практическое руководство). – М.: Высшая школа, 1986.

96. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии / *М. Крейчи, Я. Паюрек, Р. Комерс* и др. – М.: Мир, 1993.

97. *Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф.* Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1987.

98. *Кирхнер Ю.* Тонкослойная хроматография. – М.: Мир, 1981. – Т. 1, 2.

99. Количественный анализ хроматографическими методами / Под ред. Э. Кэц. – М.: Мир, 1990.

100. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. – М.: Мир, 1985. – Ч. 1, 2.

101. Препаративная жидкостная хроматография / *Б. Бидлингмейер, Б. Фрайд, Г. Хегнауэер* и др. – М.: Мир, 1990.

102. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г.* Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988.

103. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. – М.: Химия, 1986.

104. *Фритц Дж., Гьерде Дж., Поланд К.* Ионная хроматография. – М.: Мир, 1984.

105. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. – Рига: Зинатне, 1988.

106. *Шпигун О.А., Золотов Ю.А.* Ионная хроматография и её применение в анализе вод. – М.: Изд-во МГУ, 1990.

• **Электрохимические методы анализа**

107. *Агасян П.К., Николаева Е.Р.* Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод). – М.: Изд-во МГУ, 1986.

108. *Бейтс Р.* Определение рН. Теория и практика. - Л.: Химия, 1968.

109. *Зозуля А.П.* Кулонометрический анализ. – М.: Химия, 1968.

110. Ионметрия в неорганическом анализе / *Л.А. Демина, Н.Б. Краснова, Б.С. Юрищева, М.С. Чупахин.* – М.: Химия, 1991.

111. Классификация и номенклатура электроаналитических методов // Журн. аналит. химии. – 1978. – Т. 33, № 8. – С. 1647 – 1675.

112. *Плэмбек Дж.* Электрохимические методы анализа - М.: Мир, 1985.

113. *Прохорова Г.В.* Введение в электрохимические методы анализа. – М.: МГУ, 1991.

114. *Хаваш Е.* Ионо- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах. – М.: Мир, 1988.

115. *Худякова Т.А., Крешков А.П.* Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. – М.: Химия, 1976.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
РАЗДЕЛ 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
Глава 1. Предмет, задачи и основные понятия аналитической химии	6
1.1. Предмет аналитической химии	6
1.2. Принцип, метод и методика анализа	6
1.3. Виды анализа	7
1.4. Методы аналитической химии	8
Глава 2. Химические методы обнаружения неорганических веществ	10
2.1. Аналитические реакции	10
2.2. Систематический и дробный анализ	11
2.3. Общая характеристика, классификация и способы обнаружения катионов	13
2.4. Общая характеристика, классификация и способы обнаружения анионов	18
Глава 3. Химическое равновесие в аналитической химии	21
3.1. Общая характеристика химического равновесия. Константа химического равновесия	21
3.2. Активность и коэффициент активности	22
3.3. Отклонения от идеальности в растворах сильных электролитов	23
3.4. Виды констант химического равновесия, используемые в аналитической химии	26
3.5. Общие принципы расчёта состава равновесных систем	27
Глава 4. Протолитические равновесия	29
4.1. Важнейшие теории кислот и оснований	29
4.2. Количественное описание силы кислот и оснований	31
4.3. Влияние растворителя на кислотно-основные свойства растворённого вещества	33
4.4. Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителя. Сильные и слабые кислоты и основания	37

4.5. Расчёт pH водных растворов различных протолитов	39
4.6. Расчёт состава равновесных смесей протолитов при заданном значении pH	46
4.7. Кислотно-основные буферные растворы	48
Глава 5. Равновесия комплексообразования	51
5.1. Понятие о комплексном соединении	51
5.2. Классификация комплексных соединений	52
5.3. Равновесия в растворах комплексных соединений	54
5.4. Влияние различных факторов на комплексообразование в растворах ..	56
5.5. Применение органических реагентов в аналитической химии	62
Глава 6. Равновесия «осадок-раствор»	69
6.1. Произведение растворимости малорастворимого электролита	69
6.2. Растворимость	71
6.3. Влияние различных факторов на растворимость	72
6.4. Общие принципы растворения осадков малорастворимых электролитов	77
Глава 7. Окислительно-восстановительные равновесия	78
7.1. Общая характеристика окислительно-восстановительных реакций	78
7.2. Количественная оценка окислительно-восстановительной способности веществ	78
7.3. Влияние различных факторов на протекание окислительно-восстановительных реакций	85
7.4. Расчёт различных констант с использованием электродного потенциала	87
Глава 8. Пробоотбор и пробоподготовка	88
8.1. Отбор пробы	88
8.2. Разложение пробы	91
Глава 9. Методы разделения и концентрирования	97
9.1. Общая характеристика и классификация	97
9.2. Жидкость-жидкостная экстракция	99
9.2.1. Количественные характеристики экстракционного равновесия	100
9.2.2. Экстракционные системы и экстрагенты	101
9.2.3. Влияние различных факторов на процесс экстракции	103
9.2.4. Способы осуществления экстракции	105
9.2.5. Применение экстракции	105
Глава 10. Аналитическая химия и хемометрика	106

10.1. Приближённые вычисления и значащие цифры	106
10.2. Понятие об аналитическом сигнале	108
10.3. Методы расчёта концентрации вещества по величине аналитического сигнала	110
10.4. Неопределённость и погрешности измерений	114
10.5. Некоторые основные положения математической статистики, используемые в аналитической химии	115
10.6. Пример статистической обработки результатов измерений. Исключение промахов	118
10.7. Основные характеристики методики анализа	120
РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	125
Глава 11. Гравиметрический метод анализа	126
11.1. Общая характеристика	126
11.2. Виды гравиметрических определений	126
11.3. Понятие о механизме образования осадка	128
11.4. Коллоидная стадия образования осадка	131
11.5. Причины загрязнения осадка и способы их устранения	132
11.6. Основные этапы методики гравиметрического определения методом осаждения	134
11.7. Гравиметрия в фармацевтическом анализе	136
Глава 12. Общая характеристика титриметрических методов анализа	138
12.1. Основные понятия титриметрии	138
12.2. Классификация титриметрических методов анализа и способов титрования	139
12.3. Стандартные растворы и стандартные вещества	141
12.4. Расчёты, связанные с приготовлением растворов титрантов и титрованием	143
Глава 13. Кислотно-основное титрование	148
13.1. Титранты и стандартные вещества	148
13.2. Обнаружение конечной точки титрования. Кислотно-основные индикаторы	149
13.3. Кривые титрования	154
13.4. Факторы, влияющие на величину скачка титрования	160
13.5. Погрешности титрования	161
13.6. Некоторые случаи практического применения кислотно-основного титрования в водных растворах	164

Глава 14. Кислотно-основное титрование в неводных средах	168
14.1. Ограничения возможностей кислотно-основного титрования в водных растворах	168
14.2. Критерии выбора растворителя для кислотно-основного титрования	168
14.3. Применение в фармацевтическом анализе	170
Глава 15. Комплексометрическое титрование	173
15.1. Общая характеристика	173
15.2. Меркуриметрическое титрование	174
15.3. Комплексометрическое титрование	176
15.3.1. Понятие о комплексонах	176
15.3.2. Свойства этилендиаминтетрауксусной кислоты и её взаимодействие с катионами металлов	176
15.3.3. Кривые титрования	179
15.3.4. Способы обнаружения конечной точки титрования. Металлоиндикаторы	183
15.3.5. Индикаторные погрешности	188
15.3.6. Титранты и стандартные вещества	190
15.3.7. Способы комплексометрического титрования и его применение	190
Глава 16. Осадительное титрование	193
16.1. Общая характеристика	193
16.2. Аргентометрическое титрование	193
16.2.1. Кривые титрования	194
16.2.2. Способы обнаружения конечной точки титрования	196
16.2.3. Титранты и стандартные вещества	200
16.2.4. Применение в фармацевтическом анализе	201
16.3. Меркурометрическое титрование	202
Глава 17. Общая характеристика методов окислительно-восстановительного титрования	203
17.1. Общая характеристика и классификация	203
17.2. Кривые титрования	204
17.3. Способы обнаружения конечной точки титрования. Окислительно-восстановительные индикаторы	207
Глава 18. Методы окислительно-восстановительного титрования	212
18.1. Иодометрическое титрование	212
18.2. Хлориодометрическое титрование	219
18.3. Иодатометрическое титрование	221
18.4. Броматометрическое титрование	223

18.5. Нитритометрическое титрование	225
18.6. Перманганатометрическое титрование	227
18.7. Дихроматометрическое титрование	230
18.8. Цериметрическое титрование	231
РАЗДЕЛ 3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ...	233
Глава 19. Общая характеристика спектроскопических методов анализа	234
19.1. Природа и свойства электромагнитного излучения	234
19.2. Классификация спектроскопических методов анализа	236
Глава 20. Абсорбционные спектроскопические методы анализа	239
20.1. Основной закон поглощения электромагнитного излучения	239
20.2. Отклонения от основного закона светопоглощения	242
20.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия	244
20.3.1. Процессы, приводящие к появлению аналитического сигнала	244
20.3.2. Измерение аналитического сигнала	245
20.3.3. Практическое применение	247
20.4. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой области	248
20.4.1. Молекулярные спектры поглощения в УФ- и видимой области	248
20.4.2. Измерение аналитического сигнала	250
20.4.3. Практическое применение и основные приёмы фотометрического анализа	253
20.5. ИК-спектроскопия	259
20.5.1. Процессы, приводящие к появлению аналитического сигнала	259
20.5.2. Общая характеристика ИК-спектров	260
20.5.3. Измерение аналитического сигнала	262
20.5.4. Практическое применение	264
Глава 21. Эмиссионные спектроскопические методы анализа	265
21.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия	265
21.1.1. Процессы, приводящие к появлению аналитического сигнала	265
21.1.2. Измерение аналитического сигнала	265
21.1.3. Практическое применение	267
21.2. Люминесцентная спектроскопия	268
21.2.1. Классификация видов люминесценции	268
21.2.2. Механизм молекулярной фотолюминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция	269
21.2.3. Основные характеристики и закономерности люминесценции	270

21.2.4. Влияние различных факторов на интенсивность флуоресценции растворов	272
21.2.5. Измерение аналитического сигнала	275
21.2.6. Практическое применение и основные приёмы люминесцентного анализа	276
Глава 22. Общая характеристика и теоретические основы хроматографических методов анализа	279
22.1. Общая характеристика	279
22.2. Классификация хроматографических методов	279
22.3. Хроматографические параметры	283
22.4. Теории хроматографического разделения	286
Глава 23. Газовая хроматография	291
23.1. Общая характеристика	291
23.2. Устройство газового хроматографа	291
23.3. Особенности газотвёрдофазной хроматографии	296
23.4. Особенности газожидкостной хроматографии	297
23.5. Индексы удерживания Ковача	299
23.6. Практическое применение	299
Глава 24. Жидкостная хроматография	300
24.1. Общая характеристика	300
24.2. Плоскостная хроматография	301
24.2.1. Методика получения плоскостной хроматограммы	302
24.2.2. Анализ плоскостной хроматограммы	304
24.2.3. Практическое применение	306
24.3. Колоночная жидкостная хроматография	307
24.3.1. Устройство жидкостного хроматографа	307
24.3.2. Практическое применение	308
24.4. Характеристика отдельных видов жидкостной хроматографии	309
24.4.1. Ионообменная хроматография	309
24.4.2. Эксклюзионная хроматография	316
Глава 25. Общая характеристика электрохимических методов анализа. Кондуктометрия	318
25.1. Основные понятия, связанные с электрохимическими методами анализа	318
25.2. Классификация электрохимических методов анализа	321
25.3. Кондуктометрия	322
25.3.1. Теоретические основы и классификация.....	322
25.3.2. Измерение аналитического сигнала	324

25.3.4. Практическое применение	325
25.3.5. Понятие о высокочастотной кондуктометрии	326
Глава 26. Потенциометрический и кулонометрический мето- ды анализа	327
26.1. Потенциометрический метод анализа	327
26.1.1. Общая характеристика и классификация	327
26.1.2. Условия измерения аналитического сигнала	328
26.1.3. Индикаторные электроды	328
26.1.4. Прямая потенциометрия	331
26.1.5. Потенциометрическое титрование	332
26.2. Кулонометрический метод анализа	334
26.2.1. Общая характеристика и классификация	334
26.2.2. Прямая кулонометрия	335
26.2.3. Кулонометрическое титрование	337
Глава 27. Вольтамперометрический метод анализа	339
27.1. Принцип измерения аналитического сигнала	339
27.2. Вольтамперограмма	342
27.3. Некоторые современные разновидности вольтамперометрии	345
27.4. Практическое применение вольтамперометрии. Амперометрическое титрование	347
Литература	349