

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ ИМ. ПРОФ. М.А. БОНЧ-БРУЕВИЧА» (СПбГУТ)

Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

**КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»**

**Направление подготовки 05.04.06 Экология и природопользование**

**Разработчик: доцент, к.т.н., Манвелова Н.Е.**

**Санкт-Петербург  
2018**

## ЛЕКЦИЯ № 1

### ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Аналитическая химия* - наука, разрабатывающая теоретические основы и экспериментальные методы определения состава веществ и (или) их смесей.

*Анализ* - в переводе с греческого *αναλυση* означает разложение, расчленение, разделение целого (предмета или явления) на его более простые составные части.

Различают *качественный (1) и количественный (2)* анализы:

- (1) – это установление природы веществ и (или) их частей (элементов, атомов, молекул, ионов и т.д.);
- (2) – это определение абсолютного или относительного содержания отдельных составных частей вещества или их смесей.

Методы, позволяющие определять содержание отдельных элементов, называют *элементным* анализом; функциональных групп – *функциональным* анализом; индивидуальных химических соединений с определенным молекулярным весом – *молекулярным* анализом; разделения и определения отдельных структурных составляющих гетерогенных систем называют *фазовым* анализом.

До сих пор различают *органический и неорганический* анализы. Аналитическая химия - прикладная наука. Ее методы использовались и используются в развитии естественных наук, установлении законов природы (например, закона постоянства состава, кратных отношений; определение атомных масс элементов, химических формул веществ и т.д.). Химико-технологический контроль процессов и сред является обязательным условием современного производства. Введение стандартов качества на выпускаемую продукцию также невозможно без аналитики. Достижения аналитической химии находят применение в геохимии, геологии, минералогии, физике, биологии, металлургии, физиологии, медицине, астрономии и т.д.

Методы качественного и количественного анализов условно делят на *химические (1), физико-химические (2) и физические (3)*.

Первые основаны на химическом превращении исследуемого вещества в другое вещество, обладающее характерными свойствами. Вторые изучают физические явления, сопровождающие химические процессы. Третьи основаны на исследовании зависимости физического параметра анализируемого объекта от состава. (2) и (3) объединяют под названием инструментальные методы. В последнее время они занимают главенствующее место в аналитической химии в связи с большей точностью, информативностью и экспрессностью. К инструментальным методам относят: спектральные (оптические), электрохимические, распределительные (хроматографические) и радиометрические.

### **Классификация химических реакций**

1. По энергетическому признаку: эндотермические и экзотермические.

$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ ;  $\Delta H > 0$ , *эндотермическая*, энергия в форме теплоты поглощается; в адиабатических условиях температура

системы понижается; энтальпия повышается;  
 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ ;  $\Delta H < 0$ , экзотермическая, энергия в форме теплоты выделяется; в адиабатических условиях температура системы повышается; энтальпия понижается;

2. По признаку изменения числа участников: образования и разложения.

$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  - реакция образования;

$2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$  - реакция разложения.

3. По признаку изменения состава: реакции обмена и замещения.

$\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{KNO}_3$  - обмена;

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu} \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  - замещения.

4. По признаку обратимости: обратимые и необратимые.

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  - обратимая;

$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  - необратимая.

5. По признаку изменения степени окисления

6. : без изменения и окислительно-восстановительные (Redox).

$\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$ , без изменения;

Redox:

- межмолекулярные:  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ;

- внутримолекулярные:  $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3/2\text{O}_2\uparrow$ ;

- диспропорционирования:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$ .

*Степень окисления (окислительное число)* – условный заряд, приписываемый атому элемента, из предположения полного смещения электронов. Степень окисления (С.О.) определяется по следующим правилам:

- для простого вещества С.О.=0;

- для одноатомного иона С.О.= зарядовому числу (заряду) иона;

- сумма С.О. атомов в молекуле = 0;

- сумма С.О. атомов в многоатомном ионе = заряду иона;

- для элементов 1А группы Периодической таблицы С.О.=+1 везде;

- для элементов 2А группы Периодической таблицы С.О.=+2 везде;

- для фтора С.О.=−1 во всех соединениях;

- для водорода С.О.=+1 в соединениях с неметаллами,

С.О.=−1 в соединениях с металлами и бором;

- для кислорода С.О.=−1 в пероксидах,

С.О.=−2 во всех соединениях, кроме  $\text{OF}_2$ ;

- для галогенов С.О.=−1 в соединениях с металлами, неметаллами (кроме кислорода) и галогенами ниже в группе.

### Аналитические реакции

Реакцию, используемую для аналитических целей, принято называть *аналитической реакцией*, а вещество, ее вызывающую – *реагентом*. В аналитике используют реакции, сопровождающиеся явными (или хорошо заметными) внешними эффектами. Это могут быть изменение цвета или интенсивности окраски раствора, образование или растворение осадка, выделение газа с определенным запахом или цветом и т.д.

*Аналитический сигнал или аналитический признак* – любое свойство

системы отличающее ее от остальных.

В качественном анализе различают три вида реакций: *реакции открытия (обнаружения)* тех или иных веществ, групп, ионов и т.д.; *реакции идентификации (подтверждения)* или *проверки правильности открытия*; *реакции осаждения (отделения)*, используемые в систематическом анализе для разделения групп ионов.

Аналитические реакции по способу их выполнения делятся на «мокрые», которые проводятся в (водных) растворах, и «сухие», к которым относят:

- окрашивание пламени газовой горелки солями (обычно летучими хлоридами, карбонатами, нитратами) некоторых металлов в определенный цвет, например, Na – желтый, K – фиолетовый, Sr – карминово-красный, Ba – зеленый, Ca – кирпично-красный;
- образование окрашенных перлов (стекол) при сплавлении, например,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с солями металлов: Sr – изумрудно-зеленые, Mn – аметистово-фиолетовые;
- метод растирания, образования окрашенных соединений на фарфоровой пластинке, например, синего  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  при совместном растирании  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

В зависимости от массы анализируемого вещества различают макроанализ (>1 г), микроанализ (1 мг ÷ 1 мкг), ультрамикроанализ (<1 мкг). На практике чаще имеют дело с полумикроанализом, занимающим промежуточное положение.

#### *Условия выполнения реакции*

*Среда* (кислая, нейтральная или щелочная) создается прибавлением к раствору кислоты, щелочи или буферного раствора; например, осадки, растворимые в кислотах, не образуются в кислой среде.

*Температура* должна быть соответствующей, так как осадки (например,  $\text{PbCl}_2$ ) могут растворяться в горячем растворе; некоторые реакции идут на холоде, некоторые – при нагревании.

*Концентрация* должна быть достаточной, так как осадок образуется только из пересыщенного раствора, то есть когда его концентрация больше растворимости.

#### *Характеристика реакций*

*Чувствительность* реакции характеризуется взаимосвязанными показателями:

- открываемый минимум ( $m$ ) – наименьшая масса вещества (в мкг), которая может быть обнаружена посредством данной реакции. Аналитическим целям удовлетворяют реакции, для которых  $m < 50$  мкг;
- минимальная (предельная) концентрация ( $1:q$ ) – характеризует минимальную концентрацию  $C_{min}$ , при которой обнаружение вещества возможно в небольшом (одной капле) объеме раствора;  $q$  – объем раствора (мл), в котором содержится 1 грамм вещества;
- предельное разбавление ( $q$ ) – величина, обратная концентрации; аналитическим целям удовлетворяют реакции, эффективные при разбавлении более 1000.

Если минимальный объем, требуемый для обнаружения ионов  $V_{min}$  (мл), то

$$m = C_{min} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = \frac{1}{q} \cdot V_{min} \cdot 10^6.$$

Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум и предельная концентрация и чем больше предельное разбавление.

*Специфичность.* Специфической реакцией на данный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаружить его в условиях опыта в смеси с другими ионами. Например, реакция со щелочью является специфической для обнаружения  $\text{NH}_4^+$  в виде  $\text{NH}_3$  по запаху.

### Ионные уравнения

При анализе неорганических веществ в большинстве случаев имеют дело с водными растворами кислот, оснований, солей, являющихся электролитами. Поэтому «мокрыми» реакциями открывают ионы, а не элементы или вещества.

Все реакции в (водных) растворах электролитов являются реакциями между ионами. Они называются *ионными реакциями*, а уравнения этих реакций – *ионными уравнениями*.

В этих уравнениях в молекулярной форме записываются вещества, которые:

- мало ионизируют ( $\text{HOH}$ ),
- малорастворимы (выпадают в осадок,  $\text{BaSO}_4\downarrow$ ),
- являются газами ( $\text{CO}_2\uparrow$ ),
- являются простыми веществами ( $\text{O}_2$ ).

*Например:*

1.  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HOH}$  – уравнение в молекулярной форме;

$\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOH}$  – уравнение в ионной форме, полное ионное уравнение;

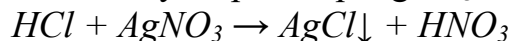
$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HOH}$  – сокращенное ионное уравнение.

2.  $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{BaSO}_4\downarrow$ ;

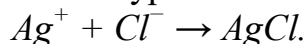
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{K}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{BaSO}_4\downarrow$ ;

$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$  – сокращенное ионное уравнение.

Для обнаружения  $\text{Cl}^-$  используют раствор  $\text{AgNO}_3$ :



– образуется белый творожистый осадок. Данной реакцией открывают не элемент хлор вообще, а именно хлорид ион  $\text{Cl}^-$ . Она неэффективна, если хлор присутствует в ином виде, например,  $\text{NaClO}_3$  или  $\text{CHCl}_3$ . Также можно отметить, что реагентом является не  $\text{AgNO}_3$ , а именно  $\text{Ag}^+$ , а суть реакции выражается сокращенным ионным уравнением:



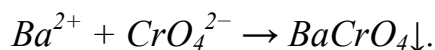
## ЛЕКЦИИ №2-3

### КАЧЕСТВЕННЫЙ ДРОБНЫЙ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ

Применяя специфические реакции можно обнаружить соответствующие ионы так *называемым дробным методом*, то есть непосредственно в отдельных порциях («раздробленного») исследуемого раствора, не учитывая возможное присутствие других ионов. При этом не имеет значения и порядок открытия ионов.

Если нет специфических реакций, то используют определенную последовательность реакций обнаружения отдельных ионов, представляющую *систематический* ход анализа. Он состоит в том, что к обнаружению каждого данного иона приступают лишь после того, как все другие ионы, мешающие его обнаружению, будут предварительно обнаружены и удалены из раствора.

Например, анализируемая смесь предположительно содержит  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , а нужно определить, есть ли  $\text{Ca}^{2+}$ . Оба катиона образуют белые осадки с оксалат-анионом (наиболее чувствительная реакция на кальций). Поэтому сначала выясняют, есть ли в растворе  $\text{Ba}^{2+}$ , действуя хроматом калия, зная, что хромат кальция растворим:



Если в отдельной порции раствора присутствие  $\text{Ba}^{2+}$  не подтвердилось, то открывают в другой порции  $\text{Ca}^{2+}$ . Если  $\text{Ba}^{2+}$  присутствует, то его отделяют осаждением в виде желтого  $\text{BaCrO}_4$  центрифугированием или фильтрованием, проверяя полноту осаждения добавлением к фильтрату капли реагента. Затем в фильтрате открывают  $\text{Ca}^{2+}$  добавлением  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Образование белого осадка доказывает присутствие  $\text{Ca}^{2+}$ .

Кроме осаждения для отделения используют выпаривание и экстракцию органическими растворителями.

При систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не по одиночке, а целыми группами, пользуясь одинаковым отношением их к действию некоторых реагентов, *называемых групповыми реагентами*. Выделяемые группы ионов *называют аналитическими группами*. Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям:

- практически полное осаждение ( $10^{-6}$  М);
- осадок должен легко растворяться в кислотах;
- избыток реагента не должен мешать открытию оставшихся ионов.

Существуют различные системы анализа: сульфидная, кислотно-щелочная, фосфатная и т.д.

#### **Систематический ход анализа смеси катионов I÷VI групп**

Анализ смеси катионов I÷VI групп начинают с открытия дробным методом катионов:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ :

$\text{NH}_4^+$  - нагреванием со щелочами,

$\text{Na}^+$  - методом фотометрии пламени,

$\text{Fe}^{2+}$  - в солянокислой среде реакцией с  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,

$\text{Fe}^{3+}$  - в солянокислой среде реакцией с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,

- $\text{Cr}^{3+}$  - реакцией окисления в кислой среде до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и пероксида хрома  $\text{CrO}_5$  + амиловый спирт,  
 $\text{Sn}^{2+}$  - реакцией с фосфомолибдатом аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ,  
 $\text{Mn}^{2+}$  - реакцией окисления висмутатом в кислой среде до  $\text{MnO}_4^-$ ,  
 $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  - гидролизом,  
 $\text{Co}^{2+}$  - реакцией с роданидом аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  + амиловый спирт,  
 $\text{Ni}^{2+}$  - реакцией с диметилглиоксимом в присутствии  $\text{NH}_3$  + амиловый спирт,  
 $\text{Cu}^{2+}$  - реакцией с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  
 - реакцией с избытком концентрированного аммиака.

Таблица 1

**Классификация катионов при кислотно-щелочной системе анализа**

№ аналитической группы	Катионы	Групповой реагент	Аналитический сигнал	Примечание
I	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	2N HCl	Образование белых осадков $\text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	хлориды не раств. в воде и разб. кислотах
II	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	2N $\text{H}_2\text{SO}_4$	Образование белых осадков $\text{CaSO}_4, \text{BaSO}_4, \text{SrSO}_4$	сульфаты не раств. в воде и разб. кислотах
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{+3}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{+3}, \text{As}^{+5}$	4N NaOH (избыток)	Растворение сначала образовавшихся осадков в избытке реагента	амфотерные гидроксиды растворимы в избытке щелочи с образованием $\text{AlO}_2^-, \text{CrO}_2^-, \text{ZnO}_2^{2-}, \text{AsO}_4^{3-}$ , ..
IV	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}$	25% р-р $\text{NH}_3$ (избыток)	Образование осадков гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Mn}(\text{OH})_2, \dots$	гидроксиды не раств. в воде и избытке щелочи
V	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	25% р-р $\text{NH}_3$ (избыток)	Растворение сначала образовавшихся осадков в избытке реагента	гидроксиды не раств. в воде, но растворимы в растворе аммиака с образованием амминокомплексов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \dots$
VI	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	—	—	хлориды, сульфаты, гидроксиды раств. в воде

*Отделение I группы катионов*

К 20 каплям исследуемого раствора прибавляют этиловый спирт (10 капель), 30 капель HCl, раствор перемешивают, нагревают. После 5–минутного охлаждения осадок центрифугируют. В осадке присутствует I аналитическая группа, а в центрифуге – катионы II–VI групп. Осадок промывают 2–3 раза 0,1 N раствором HCl и приступают к открытию в нем  $\text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Ag}^+$ . Промывные воды выбрасывают.

*Отделение II группы катионов*

Из центрифугата удаляют нагреванием спирт (полнота удаления определяется по отсутствию запаха спирта) и прибавляют к нему раствор 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до полноты осаждения. Раствор нагревают и центрифугируют. В осадке находятся сульфаты катионов II аналитической группы  $\text{BaSO}_4, \text{SrSO}_4$ , а в центрифугате катион  $\text{Ca}^{2+}$  и катионы III–VI аналитических групп. К раствору

добавляют спирт, нагревают и дают постоять 1÷2 минуты. При наличии в исследуемом растворе  $\text{Ca}^{2+}$  он выпадает в виде сульфата. Центрифугируют. В осадке  $\text{CaSO}_4$ , а в центрифугате катионы III÷VI аналитических групп. Осадок промывают 0,1 N раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (промывные воды выбрасывают), обрабатывают при перемешивании в течение 1÷2 минут холодной водой и центрифугируют. В центрифугате обнаруживают кальций по реакции:

- 1) с хромом темно-синим в присутствии  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (pH ~ 9÷10),
- 2) с  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ .

Раствор, содержащий смесь катионов III÷VI групп, кипятят до полного удаления спирта (по запаху), упаривают до небольшого объема (0,5÷1,0 мл), отбирают в пробирку 10 капель этого раствора и анализируют на присутствие катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

#### *Отделение катионов III группы от катионов IV÷VI групп*

К раствору, содержащему смесь катионов III÷VI групп (20 каплям), прибавляют несколько капель (5÷6) пероксида водорода и концентрированный (6 N) раствор  $\text{NaOH}$  (10 капель) до полного осаждения.

Раствор нагревают в течение 3÷5 минут при тщательном перемешивании стеклянной палочкой. Избыток пероксида водорода удаляют кипячением. Все катионы III группы переходят в раствор в виде  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Катионы IV÷V групп остаются в осадке в виде соответствующих гидроксидов. Центрифугированием отделяют осадок от раствора. Центрифугат, содержащий третью аналитическую группу, исследуют на присутствие катионов этой группы.

Осадок промывают дистиллированной водой (промывные воды выбрасывают) и анализируют, как указано ниже.

#### *Отделение катионов IV группы от катионов V группы*

К осадку гидроксидов IV и V групп прибавляют при нагревании 3÷4 капли  $\text{H}_2\text{O}_2$  и затем 2 N  $\text{HNO}_3$  до полного растворения осадка ( $\text{H}_2\text{O}_2$  прибавляют для растворения осадка  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ). Раствор катионов IV÷V групп нейтрализуют по каплям 2 N раствором соды до появления слабой мути, добавляют к нему 2÷3-х кратный объем концентрированного аммиака и нагревают до 40÷50° С. При этом катионы V группы остаются в растворе в виде комплексных соединений, а IV группа катионов выпадает в осадок в виде гидроксидов. Осадок отделяют от раствора центрифугированием, промывают 2÷3 раза концентрированным аммиаком (промывные воды выбрасывают) и анализируют на присутствие катионов IV группы.

Раствор амминокомплексов катионов V группы разрушают 2 N раствором серной кислоты, доводя среду до слабокислой (проба индикаторной бумагой), и анализируют на присутствие катионов этой группы дробным методом.

Систематический ход анализа смеси катионов I÷VI групп приведен в таблице 2.



### **Дробный анализ катионов**

Ниже в таблице 3 приведены реагенты (*P*), аналитические реакции, методики эксперимента и аналитические сигналы для выполнения качественного анализа смеси катионов в растворе Задачи (3) дробным способом.

### **Дробный анализ анионов**

Качественный анализ анионов выполняют дробным путем, поэтому их не делят на аналитические группы, а классификация, основанная на различной растворимости в воде солей бария и серебра соответствующих кислот, имеет целью упорядочение (табл.4).

Таблица 2

## Систематический ход анализа смеси катионов I-VI групп

К 20 каплям раствора приливают 30 капель 2 н HCl, спирт и центрифугируют					
Осадок I - хлориды катионов I гр.	Центрифугат I – катионы II-VI групп. Удаляют спирт, прибавляют 2 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и центрифугируют				
	Осадок 2	Центрифугат 2 – катионы III-VI групп и Ca <sup>2+</sup> ; добавляют спирт, нагревают и центрифугируют			Часть центрифугата 3 упаривают, прокалывают, обрабатывают дистиллированной водой, центрифугируют. Осадок отбрасывают, а в центрифугате открывают катионы VI группы Na <sup>+</sup> и K <sup>+</sup>
		Осадок 3 – CaSO <sub>4</sub>	Центрифугат 3 – катионы III-VI групп, упаривают до 0,5 мл и к нему добавляют 3÷4 капли H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> и 10 капель 6 н NaOH, нагревают и центрифугируют		
			Центрифугат 4 – катионы III группы в виде гидроксокомплексов	Осадок 4 гидроксидов катионов IV-V групп, обрабатывают 2 н HNO <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> при нагревании	
				Раствор: катионы IV-V групп, добавляют Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> до слабой мути и обрабатывают концентрированным аммиаком при нагревании, центрифугируют	
Осадок 5 - гидроксиды катионов IV группы	Центрифугат 5 – аммино комплексы катионов V группы				

Таблица 3

Катион	Реагент	Аналитическая реакция	Методика эксперимента	Аналитический сигнал
Fe <sup>3+</sup>	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$4Fe(NO_3)_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow + 12KNO_3$	0,5 мл <b>З</b> (задачи) + 1 мл H <sub>2</sub> O + (1к HCl) + <b>P</b> (реагент) по каплям	Синий осадок (окраш-е) берлинской лазури
Cu <sup>2+</sup>	1 K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$2Cu(NO_3)_2 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow + 4KNO_3$	0,5 мл <b>З+P</b> по каплям	Красно-бурый осадок
	2 NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O <sub>(изб)</sub>	$Cu(NO_3)_2 + NH_3 \cdot H_2O = Cu(OH)NO_3 \downarrow + NH_4NO_3$ и далее $Cu(OH)NO_3 + 3NH_3 \cdot H_2O + NH_4NO_3 = [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 + 4H_2O$	0,5 мл <b>З+P</b> (избыток)	Ярко-синее окраш-е за счет комплекса [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
Cr <sup>3+</sup>	1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (NaOH, pH>7)	$Cr(NO_3)_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3 \downarrow + 3NaNO_3$ $Cr(OH)_3 + NaOH = Na[Cr(OH)_4]$ $2Na[Cr(OH)_4] + 2NaOH + 3H_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$	0,5 мл <b>З</b> + 1 мл NaOH + +1÷2к H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → нагреть до кипения	Желтое окрашивание за счет CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> иона
	2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH<7)	$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$ $Na_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 = 2H_2CrO_6 + 3H_2O + Na_2SO_4$	Р-р Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (после опыта 1) охладить + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> по каплям до оранжевой окраски + 0,5 мл изоамилового спирта + 1÷2к H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → встряхнуть	Синее окрашивание спиртового слоя за счет надхромовой к-ты H <sub>2</sub> CrO <sub>6</sub>
Mn <sup>2+</sup>	NaBiO <sub>3</sub> (тв)	$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$	5 к <b>З</b> + 3 мл H <sub>2</sub> O + 2÷3к HNO <sub>3</sub> + 2÷3 кристалла тв. <b>P</b>	Розово-малиновое окраш-е за счет MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> иона
Ni <sup>2+</sup>	Диметилглиокс им DMG	$NiCl_2 + 2DMG = Ni(DMG)_2 \downarrow + 2HCl$	0,5 мл <b>З</b> + изб. NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O (до голубой окр.) + 0,5 мл изоамилового спирта + 10 к DMG → встряхнуть	Розовый осадок в спиртовом слое
Co <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> SCN (тв)	$Co(NO_3)_2 + 4NH_4SCN = (NH_4)_2[Co(SCN)_4] +$	0,5 мл <b>З</b> + 0,5 мл изоамил. спирта + 3÷5	Синее окрашивание

		+ 2NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	кристаллов тв. <b>P</b> → встряхнуть	спиртового слоя
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NaOH <sub>(4N)</sub>	NH <sub>4</sub> Cl + NaOH = NH <sub>3</sub> ↑ + NaCl + H <sub>2</sub> O	2 мл <b>З</b> + 4 мл <b>P</b> → нагреть до кипения	Запах выдел. аммиака (посинение лакмусовой, покраснение фф бумажки)
K <sup>+</sup>	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	3KNO <sub>3</sub> + Na[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] = K <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] ↓ + 3NaNO <sub>3</sub>	0,5 мл <b>З</b> + <b>P</b> по каплям	Желтый осадок
Na <sup>+</sup>	Пламя газ. горелки		Полоску фильт. бумаги смочить р-ром <b>З</b> → поместить в пламя, не допуская загорания	Желтое окрашивание пламени
Al <sup>3+</sup>	Ализарин C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>		2÷3 к <b>З</b> +5 к 2н NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (pH=10÷11) + 1÷2 к ализарина	Оранжево-красный осадок не растворим в уксусной кислоте
Sn <sup>2+</sup>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	SnCl <sub>2</sub> + 3 NaOH → Na[Sn(OH) <sub>4</sub> ] + 2 NaCl 3 Na[Sn(OH) <sub>4</sub> ] + 2 Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 3 NaOH → 2 Bi↓ + 3 Na <sub>2</sub> [Sn(OH) <sub>6</sub> ]	2÷3 к <b>З</b> +8÷10 к 2н NaOH + <b>P</b> по каплям	Черный осадок металлического висмута
Mg <sup>2+</sup>	Магнезон, п – нитробензол, азорезорцин Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Адсорбция красителя на поверхности Mg(OH) <sub>2</sub>	3 к <b>З</b> +2 к NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O + 2 к <b>P</b> 3 к <b>З</b> + (NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>4</sub> OH) + <b>P</b> по каплям	Малиновый цвет  Белый кристаллический осадок

Таблица 4

### «Классификация» анионов

№	Анион	Реагент	Примечание
I	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , BO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Раствор BaCl <sub>2</sub> , нейтральный или слабо-щелочной, pH = 7 ÷ 9	Соли, малорастворимые в воде и разбавленных кислотах
II	Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , ClO <sup>-</sup>	Раствор AgNO <sub>3</sub> (+ 2N HNO <sub>3</sub> )	Соли, малорастворимые в воде и разбавленной HNO <sub>3</sub>
III	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	Соли бария и серебра растворимы в воде

### Общие реакции анионов

Реактивы	Анионы I группа:			
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
BaCl <sub>2</sub> в нейтральной среде	Белый осадок BaSO <sub>4</sub>	Белый осадок BaSO <sub>3</sub>	Белый осадок BaSO <sub>3</sub>	Белый осадок BaHPO <sub>4</sub>
BaCl <sub>2</sub> в кислой среде	BaSO <sub>4</sub>	—	—	—
AgNO <sub>3</sub> в азотно- кислой среде	—	—	—	—
AgNO <sub>3</sub> в нейтральной среде	Белый осадок Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Белый осадок Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Белый осадок Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Желтый осадок Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	Выделение SO <sub>2</sub>	Выделение CO <sub>2</sub>	—
<b>Реактивы</b>	<b>Анионы II группа</b>			
	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>I<sup>-</sup></b>	
BaCl <sub>2</sub> в нейтральной среде	—	—	—	
BaCl <sub>2</sub> в кислой среде	—	—	—	
AgNO <sub>3</sub> в азотно-кислой среде	Белый осадок AgCl	Светло-желтый осадок AgBr	Желтый осадок AgI	
AgNO <sub>3</sub> в нейтральной среде	AgCl	AgBr	AgI	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	
<b>Реактивы</b>	<b>Анионы III группа</b>			
	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>CH<sub>3</sub>COOH<sup>-</sup></b>		
BaCl <sub>2</sub> в нейтральной среде	—	—		
BaCl <sub>2</sub> в кислой среде	—	—		
AgNO <sub>3</sub> в азотно-кислой среде	—	XX		
AgNO <sub>3</sub> в нейтральной среде	—	—		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	Образование CH <sub>3</sub> COOH <sup>-</sup>		

## 2.1. Теоретические основы химического анализа

### Закон действующих масс

В современной редакции закон, установленный Гульдбергом и Вааге (1867 г.), можно сформулировать так:

Скорость  $\nu$  реакции

$$\sum r_i R_i \rightarrow \text{продукты}$$

(где  $r_i$  – стехиометрические коэффициенты,  $R_i$  – исходные вещества) пропорциональна произведению активностей исходных веществ в некоторых степенях:

$$\nu = k \prod a_{R_i}^{n_i}$$

Данное выражение называется кинетическим уравнением.

$k$  – коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении, называется константой скорости химической реакции;

$a$  – активность, величина, которая будучи подставленной в уравнение для идеальных систем, позволяет рассчитать свойство для реальных систем.

Понятие активности было введено Lewis (1907), как эффективная, действующая, исправленная концентрация  $c$ :

$$a = c \cdot \gamma,$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности, который учитывает отклонения в свойствах реальных систем от идеальных, находят экспериментально или в справочнике. В разбавленных растворах при  $c \rightarrow 0$ ,  $\gamma \rightarrow 1$ ,  $a = c$ . Для растворов сильных электролитов используют среднеионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$ .

В кинетическом уравнении  $n_i$  – частный порядок реакции по  $R_i$  – тому веществу;  $n_i$  может принимать любые действительные значения; чаще  $n_i \neq r_i$ , сумма частных порядков есть порядок реакции  $\sum n_i = n$ .

Скорость реакции по  $i$ -ому веществу  $\nu_i$  есть число молей  $\nu_i$   $i$ -ого участника,

претерпевающих изменение в единицу времени  $t$  в единице реакционного пространства  $V$  (объема или площади):

$$v_i = \pm \frac{\partial v_i}{\partial t} \cdot \frac{1}{V}.$$

По определению  $v_i > 0$ , поэтому в формуле стоит + для продуктов реакции и – для исходных веществ. Скорость реакции в целом  $v$  рассчитывают с учетом стехиометрических коэффициентов  $r_i$ :

$$v = \frac{1}{r_i} \cdot v_i.$$

Если объем постоянный, то скорость реакции  $v_i$  можно рассчитать как изменение концентрации в единицу времени:

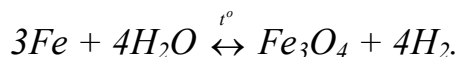
$$v_i = \pm \frac{dc_i}{dt}.$$

На практике имеют дело со средней скоростью  $\bar{v}_i$  как изменением концентрации за реальное время  $t$ :

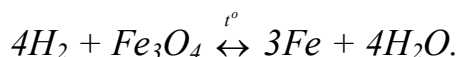
$$\bar{v}_i = \pm \frac{\Delta c}{t}.$$

## 2.2 Химическое равновесие

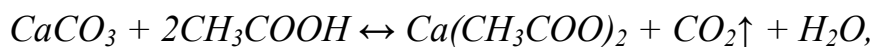
На возможность двустороннего протекания химических превращений обратили внимание давно. Так, А.Лавуазье, установивший состав воздуха и воды, получил водород из воды (1783 г.), пропуская ее пары над раскаленным железом



При той же температуре водород восстанавливает оксид до металла с образованием воды:

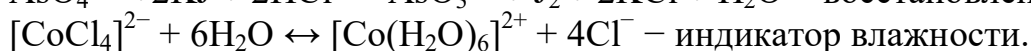
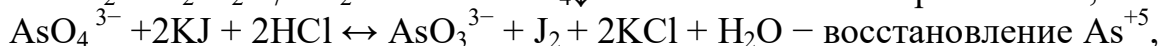
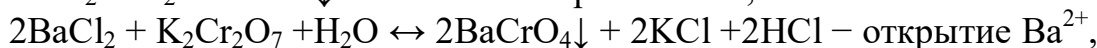
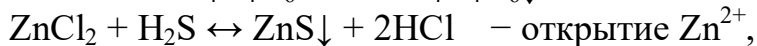


Наш соотечественник Н.Бекетов, изучая растворение мрамора в уксусной кислоте:

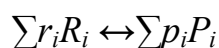


обнаружил, что при давлении  $CO_2$  равном 17 атмосферам растворение карбоната и выделение углекислого газа прекращается, а при  $P_{CO_2} > 17$  атмосфер наблюдается выпадение осадка  $CaCO_3$ .

Обратимые реакции используются и как аналитические, например:

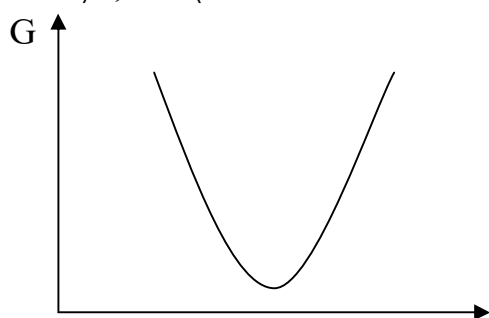


Химическое равновесие – это такое состояние обратимого процесса

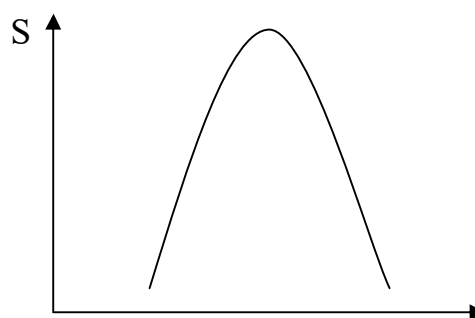


( $r$ ,  $p_i$  – стехиометрические коэффициенты,  $R_i$ ,  $P_i$  – исходные вещества и продукты реакции соответственно для данной записи), при котором:

- скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции,  $\bar{v} = \bar{v}$ ;
- сохраняются неизменными во времени активности (концентрации, парциальные давления) всех участников реакции в каждой точке реакционного пространства,  $a_{R_i, P_i} = const$ ;
- энергия Гиббса системы минимальна, а энтропия – максимальна,  $G - \min, S - \max$ .
- изменения энергии Гиббса и энтропии равны нулю,  $dG = 0, dS = 0$ , при этом  $d^2G > 0, d^2S < 0$ .



Состояние системы



Состояние системы

Химическое равновесие характеризуется:

- *динамичностью*, т.е. в условиях равновесия реакции не прекращаются, а протекают как в прямом, так и в обратном направлении с одинаковыми скоростями;
- *подвижностью*, т.е. равновесие смещается в ту или иную сторону при изменении внешних условий и восстанавливается при возвращении условий к начальным;
- *возможностью достижения равновесного состояния* как «слева» со стороны исходных веществ, так и «справа» со стороны продуктов реакции, например, в равновесной смеси будут присутствовать йодид водорода, водород и йод, если в сосуд поместить только HI или только  $H_2$  и  $I_2$ , то есть



Признаками химического равновесия являются неизменность состава реакционной смеси (необходимый) и подвижность системы (достаточный).

*Константа химического равновесия*

Количественно равновесное состояние описывается константой химического равновесия  $K_e$ :

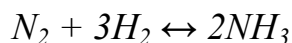
$$K_e = \frac{\prod a_{P_i}^{p_i}}{\prod a_{R_i}^{r_i}}$$

как отношение произведения равновесных активностей продуктов реакции к произведению активностей исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. В термодинамическую константу входят активности участников реакции. Так как равновесное количество может быть выражено и в других единицах (концентрациях, молях, мольных долях и т.д.), то используют и другие константы химического равновесия, например,

концентрационная содержит равновесные концентрации  $c$ :

$$K_c = \frac{\prod c_{P_i}^{p_i}}{\prod c_{R_i}^{r_i}}.$$

Например, для реакции:



$$K_c = \frac{c_{NH_3}^2}{c_{N_2} \cdot c_{H_2}^3} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}.$$
 В этом выражении формулы веществ в

квадратных скобках символизируют молярные концентрации этих веществ:  $c_i \equiv [i]$ .

Свойства константы равновесия.

1. Величина положительная:  $0 < K < \infty$ . Чем больше  $K_e$ , тем более равновесие сдвинуто в правую сторону, в сторону продуктов реакции; чем меньше  $K_e$ , тем больше равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ для данной записи.
2.  $K_e$  зависит от природы реакции и от температуры: для эндотермических реакций ( $\Delta H > 0$ ) увеличение  $T$  смещает равновесие вправо, для экзотермических ( $\Delta H < 0$ ) – влево.
3.  $K_c$  не зависит от концентрации участников реакции: изменение концентрации одного из них приводит к изменению концентраций всех веществ так, что соотношение не меняется.
4. Для реакций, записанных наоборот, константы равновесия относятся как обратные величины:

$$\bar{K}_e = (\bar{K}_e)^{-1}.$$

5.  $K_e$  связана со стандартным изменением энергии Гиббса  $\Delta G^0$  в ходе протекания реакции:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К);

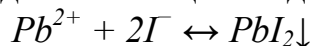
$T$  – температура в абсолютной шкале ( $^{\circ}\text{C} + 273$ ) К.

6. Катализатор не влияет на  $K_e$ , изменяя лишь время достижения равновесия.

#### *Изменение равновесного состояния*

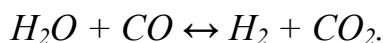
Равновесное состояние может быть целенаправленно изменено варьированием температуры (1) и состава реакционной смеси (2).

(1) Для количественного осаждения свинца в виде  $PbI_2$  реакцию:



проводят при пониженной температуре, так как этот процесс экзотермический ( $\Delta H < 0$ ): уменьшение  $T$  смещает равновесие вправо.

(2) Рассмотрим реакцию:



При температуре  $\sim 850^{\circ}\text{C}$  константа равновесия ее равна единице:

$$K_e = \frac{[H_2] \cdot [CO_2]}{[H_2O] \cdot [CO]} = 1.$$

Пусть смешали по 2 моля  $H_2O$  и  $CO$ . В равновесной смеси появятся  $H_2$  и  $CO_2$  по  $x$  моль, на столько же (по уравнению) уменьшится количество  $H_2O$  и  $CO$ :

Вещества	$H_2O$	$CO$	$H_2$	$CO_2$
Исходный состав (моль)	2	2	0	0
Равновесный состав (моль)	$2-x$	$2-x$	$x$	$x$

Решив уравнение:

$$K_e = \frac{x \cdot x}{(2-x) \cdot (2-x)} = 1$$

относительно  $x$ , получим состав равновесной смеси: по 1 молю всех участников ( $x=1$ ). Если теперь увеличить количество  $H_2O$  на 1 моль, то новое равновесное состояние будет отличаться от предыдущего тем, что количество  $H_2$  и  $CO_2$  возрастет до 1,2 моль, а  $CO$  уменьшится до 0,8.

Вещества	$H_2O$	$CO$	$H_2$	$CO_2$
Равновесный состав (моль)	1	1	1	1
Исходный состав (моль)	2	1	1	1
Равновесный состав (моль)	$2-x$	$1-x$	$1+x$	$1+x$

Решив уравнение:

$$K_e = \frac{(1+x) \cdot (1+x)}{(2-x) \cdot (1-x)} = 1$$

относительно  $x$ , получим состав:

Вещества	$H_2O$	$CO$	$H_2$	$CO_2$
Равновесный состав (моль)	1,8	0,8	1,2	1,2

Следовательно, при добавлении воды степень превращения  $CO$  и выход продуктов увеличился – равновесие сместилось вправо. Того же результата можно достичь, если уменьшить количество любого продукта реакции. Очевидно, что обратные действия приведут к смещению равновесия влево.

Для смещения равновесия в прямом направлении необходимо использовать избыток исходных веществ и удалить продукты из зоны реакции (осаждением, выпариванием, дистилляцией, экстракцией, сорбцией). Для подавления реакции обычно в реакционную смесь добавляют продукты.

### *Равновесия в растворах электролитов*

*Проводниками* будем называть вещества (материалы, смеси и т.д.), способные проводить электрический ток. В зависимости от природы частиц, переносящих электрический заряд, проводники можно разделить на электронные, ионные и со смешанной проводимостью (без учета дырочной), что показано на схеме 2 с некоторыми примерами.

В дальнейшем будем рассматривать лишь водные растворы кислот, оснований и солей.

## **2.3 Теория Аррениуса**

Объяснение некоторых особенностей свойств растворов электролитов от



неэлектролитов было дано Аррениусом. Оно касалось в первую очередь коллигативных свойств: понижения давления пара над раствором компонента по сравнению с давлением над чистыми веществами; повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания раствора по сравнению с растворителем; осмотическое давление.

Положения теории Аррениуса (теории для слабых электролитов) следующие:

1. При растворении в воде молекулы веществ распадаются (диссоциируют, ионизируют) на заряженные частицы: положительные катионы (С) и отрицательные анионы (А):

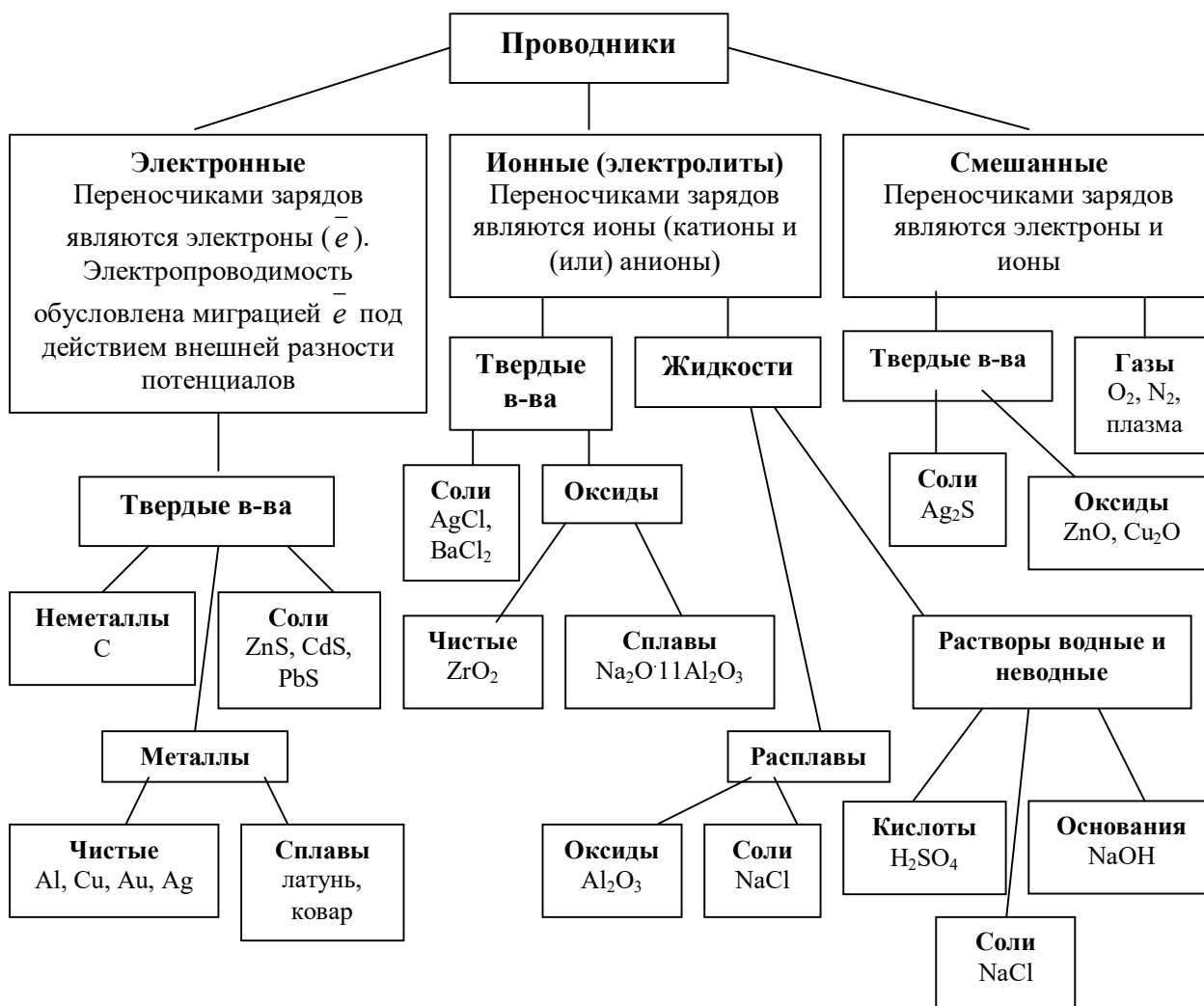


где  $n$  и  $m$  – число катионов и анионов соответственно;  $m^+$  и  $n^-$  - их зарядовые числа (“заряды”).

Ионизация не связана с прохождением электрического тока через раствор.

Схема 2

*Классификация проводников по природе переносчиков заряда*



2. Диссоциируют не все молекулы; часть их остается нераспавшимися.

Степень диссоциации (ионизации)  $\alpha_i$  характеризует долю (или процент) распавшихся молекул:

$$\alpha_i = \frac{v_i' - v_i}{v_i'} \cdot (100\%),$$

где  $v_i'$  - число молекул (молей)  $i^{\text{го}}$  вещества “до” ионизации;

$v_i$  – равновесное число молекул (молей)  $i^{\text{го}}$  вещества “после” ионизации.

3. Между нераспавшимися молекулами и ионами устанавливается динамическое равновесие, которое можно описывать, как химическое равновесие, константой равновесия, называемой константой электролитической диссоциации (ионизации).

Выражение для концентрационной константы ионизации:

$$K_i = \frac{[C^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[C_n A_m]}.$$

#### *Степень ионизации, константа ионизации*

Степень ионизации  $\alpha_i$  изменяется от 0 (для неэлектролитов) до 1

$$0 \leq \alpha_i \leq 1 \text{ (100\%)}.$$

Это зависит от природы вещества, природы растворителя, концентрации и температуры.

При умеренных концентрациях ( $\sim 0,1 \div 1,0$  М) по значению  $\alpha_i$  все электролиты делят на *сильные* и *слабые*.

Для водных растворов к *сильным электролитам* ( $\alpha_i$  близка к единице) относят:

- сильные кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),
- сильные основания (NaOH, KOH),
- большинство солей (NaCl, BaSO<sub>4</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaCH<sub>3</sub>COO).

К *слабым электролитам* ( $\alpha_i$  много меньше единицы,  $\sim 0,01$ ) относят:

- слабые минеральные и органические кислоты (HCN, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O),
- слабые минеральные и органические основания (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O),
- некоторые соли (HgCl<sub>2</sub>, Hg(CN)<sub>2</sub>, Fe(SCN)<sub>3</sub>, CdI<sub>2</sub>).

#### *Закон разбавления Оствальда*

Рассмотрим ионизацию простейшего электролита, молекула которого состоит из одного катиона (С) и одного аниона (А). Пусть его степень ионизации  $\alpha_i$ , концентрация  $c$ :



При равновесии концентрации катионов и анионов равны  $c \cdot \alpha_i$ , а недиссоциированных молекул  $c \cdot (1 - \alpha_i)$ , тогда выражение для константы ионизации  $K_i$ :

$$K_i = \frac{[C^+] \cdot [A^-]}{[CA]} = \frac{c \cdot \alpha_i \cdot c \cdot \alpha_i}{c \cdot (1 - \alpha_i)} = \frac{c \cdot \alpha_i^2}{1 - \alpha_i} \quad \text{или} \quad K_i = \frac{c \cdot \alpha_i^2}{1 - \alpha_i}.$$

Если в знаменателе можно пренебречь  $\alpha_i$  по сравнению с единицей, то получим:

$$K_i = c \cdot \alpha_i^2.$$

Так как по определению  $K_i$  есть величина постоянная, не зависящая от концентрации, увеличение  $c$  приводит к уменьшению  $\alpha_i$  и наоборот. В предельно разбавленном растворе ( $c \rightarrow 0$ ) степень ионизации стремится к единице.

Понятия степень ионизации и константа ионизации применяются в основном к растворам слабых электролитов. Однако и для сильных электролитов  $\alpha_i$  как эффективная степень ионизации при концентрации  $c$  определяется в виде отношения:

$$\alpha_c = \frac{\lambda_c}{\lambda_0},$$

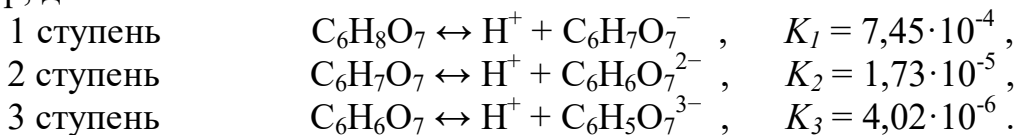
где  $\lambda_c$  – эквивалентная электропроводимость раствора при концентрации  $c$ ;

$\lambda_0$  – эквивалентная электропроводимость предельно разбавленного раствора, то есть при концентрации, стремящейся к нулю.

Константа ионизации (диссоциации – менее предпочтительное, устаревшее название) зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры. По значению  $K_i$  можно судить о силе слабого электролита, например, сила кислот уменьшается в ряду муравьиная > уксусная > фенол симбатно с уменьшением  $K_i$ :

$$\text{НСООН} - 1,77 \cdot 10^{-4}; \quad \text{СН}_3\text{СООН} - 1,75 \cdot 10^{-5}; \quad \text{С}_6\text{Н}_5\text{ОН} - 1,01 \cdot 10^{-10}.$$

Многоосновные кислоты и основания ионизируют ступенчато, причем константа ионизации следующей ступени, как правило, меньше предыдущей, например, для лимонной кислоты:



Общая константа ионизации равна произведению констант отдельных ступеней

$$K = \prod K_i = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots$$

#### *Ионное произведение воды*

*Вода* – слабый электролит. Ее ионизация



описывается константой

$$K_e = K_i = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Концентрация непроионизировавших (непродиссоциировавших) молекул воды практически не меняется при смещении равновесия, поэтому как постоянную величину ее можно объединить в виде произведения с  $K_i$  в новую константу  $K_w$ , называемую ионное произведение воды

$$K_i \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+].$$

$K_w$  не зависит от концентрации ионов  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$ . Их произведение при данной температуре есть величина постоянная, например, при 298 К  $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$  (моль/л)<sup>2</sup>. Более удобно пользоваться величиной, полученной после логарифмирования, обозначив действие оператором  $pX = -\lg X$ :

$$pK_w = -\lg(1,008 \cdot 10^{-14}) = -\lg([\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]) = -\lg[\text{OH}^-] - \lg[\text{H}^+] = p\text{OH} + p\text{H} = 14 = \text{const}$$

При равновесии  $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$  моль/л, поэтому  $p\text{OH} = p\text{H} = 7$  для нейтрального раствора. В кислом растворе  $[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$  и  $p\text{H} < 7$  (например,  $p\text{H} = 3$ ,  $p\text{OH} = 14 - 3 = 11$ ). В щелочном растворе  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  и  $p\text{H} > 7$  (например,  $p\text{H} = 9$ ,  $p\text{OH} = 14 - 9 = 5$ ).

Процесс ионизации воды сопровождается поглощением энергии в форме теплоты ( $\Delta H_i > 0$ ), поэтому при увеличении температуры  $K_w$  возрастает. Например, при 100°С  $pK_w = 12,23$ , то есть почти в 100 раз больше, чем при 25°С.

### Гидролиз солей

Чистая вода имеет нейтральную реакцию, так как при ее ионизации:



концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  равны.

Опыт показывает, что водные растворы средних солей имеют кислую, щелочную или нейтральную реакции, хотя их молекулы не содержат ни ионов  $\text{H}^+$ , ни ионов  $\text{OH}^-$ . Это объясняется обратимым взаимодействием ионов соли с молекулами воды, сопровождающимся нарушением равновесия ионизации воды (изменением  $p\text{H}$  раствора), которое называется гидролизом соли. При этом образуется слабый электролит.

Гидролизу подвергаются соли, образованные при взаимодействии:

1. слабой кислоты и сильного основания ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ );
2. слабого основания и сильной кислоты ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ );
3. слабой кислоты и слабого основания ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ).

Рассмотрим первый случай.

Ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в воде полностью диссоциирует на ионы, т.к. является сильным электролитом. Ионное уравнение гидролиза:



показывает, что образуется уксусная кислота - слабый электролит, то есть ионы  $\text{H}^+$  связываются ионами  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Ионов  $\text{OH}^-$  в р-ре становится больше, чем  $\text{H}^+$  - р-р имеет щелочную реакцию ( $p\text{H} > 7$ ). Говорят, что имеет место гидролиз по аниону.

Во втором случае раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  имеет кислую реакцию ( $p\text{H} < 7$ ), т.к. ионы  $\text{OH}^-$  связываются катионами  $\text{NH}_4^+$  с образованием слабого электролита  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Это пример гидролиза по катиону, при котором концентрация  $\text{H}^+$  становится больше, чем концентрация гидроксил ионов.

В третьем случае происходит гидролиз и по катиону, и по аниону. Значение  $p\text{H}$  раствора зависит от соотношения сил слабой кислоты и слабого основания.

Хлорид натрия  $\text{NaCl}$  не подвергается гидролизу, раствор имеет нейтральную реакцию ( $p\text{H} = 7$ ), ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  не связываются, так как  $\text{NaOH}$  и

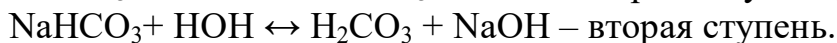
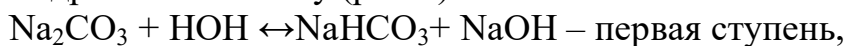
НСГ сильные электролиты.



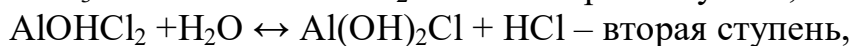
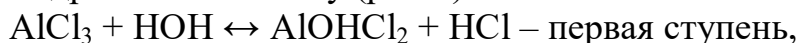
### Ступенчатый гидролиз

Ступенчатому гидролизу подвергаются соли, образованные многоосновными слабыми кислотами или многоосновными слабыми основаниями.

Гидролиз по аниону (pH>7).

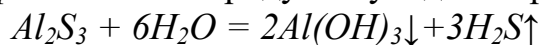


Гидролиз по катиону (pH<7).

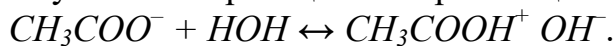


*Гидролиз* – как правило, обратимый процесс не идущий до конца.

*Необратимый гидролиз* – если продукты уходят из реакции ( $\downarrow$  и  $\uparrow$ ).

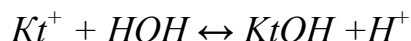


Обратной гидролизу является реакция нейтрализации



Подавление и усиление гидролиза

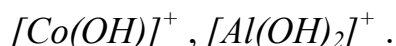
Для усиления гидролиза соли, гидролизующейся по катиону, необходимо добавить основание для связывания ионов  $H^+$



При добавлении кислоты в этом случае гидролиз подавляется. Принцип управления гидролизом соли, образованной слабой кислотой, аналогичен:



Для усиления – добавляют кислоту, для уменьшения – основание. Катионы водорода можно связать в кислые анионы ( $HCO_3^-$ ) или в нейтральные молекулы слабых кислот ( $H_2CO_3$ ), действуя на растворы солями сильных оснований слабых кислот, например,  $Na_2CO_3$ . Анионы можно связывать в комплексные ионы, например,

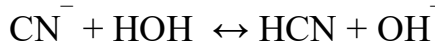


### Константа гидролиза, степень гидролиза

Константу гидролиза  $K_h$  и степень гидролиза  $\alpha_h$  используют для количественной оценки гидролиза. *Степень гидролиза* – доля гидролизированных молекул: отношение концентрации (числа) гидролизированных  $C_h$  к начальной концентрации (числу) молекул  $C_0$ . По смыслу это аналогично понятиям степень диссоциации, ионизации, превращения

$$\alpha_h = \frac{C_h}{C_0}.$$

Рассмотрим случай гидролиза по аниону.



Константа химической реакции для этого процесса

$$K_e = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-] \cdot [HOH]}$$

В разбавленных растворах вода находится в большом избытке, ее концентрация практически не меняется при смещении равновесия гидролиза и, как постоянную величину,  $[HOH]$  объединяют с  $K_e$  в константу, называемую константой гидролиза  $K_h$ :

$$K_h = K_e \cdot [HOH] = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]}$$

Умножив числитель и знаменатель на  $[H^+]$ , получим:

$$K_h = \frac{[HCN][OH^-][H^+]}{[CN^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_{ia(HCN)}} = K_h, \text{ где}$$

$K_w$  – ионное произведение воды,  $K_{ia(HCN)}$  – константа ионизации слабой (синильной) кислоты.

Концентрация гидролизованых мол-л  $C_0 \cdot \alpha_h$ , а негидролизованых  $C_0 - C_0 \cdot \alpha_h = C_0(1 - \alpha_h)$ . Тогда для электролита типа (1-1):

$$K_h = \frac{C_0 \cdot \alpha_h \cdot C_0 \cdot \alpha_h}{C_0 \cdot (1 - \alpha_h)} = \frac{C_0 \cdot \alpha_h^2}{1 - \alpha_h} = \frac{K_w}{K_{ia}}$$

Если в знаменателе можно пренебречь  $\alpha_h$  по сравнению с единицей, то:

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{ia} \cdot C_0}}$$

Можно оценить pH раствора:

$$[OH^-] = C_0 \cdot \alpha_h = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_0}{K_{ia}}}; \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{ia}}{C_0}};$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{ia}}{C_0}}$$

Например, для 0,1 М раствора KCN, зная, что  $K_{ia(HCN)} = 4,9 \cdot 10^{-10}$ ,

$$pH = -\lg \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 4,9 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 11,2 \text{ – сильно щелочной раствор.}$$

Аналогично рассуждая, можно вывести формулы для расчета  $K_h$ ,  $\alpha_h$ , pH для других типов гидролизующихся солей.

Гидролиз по катиону ( $NH_4Cl$ ):

$$K_h = \frac{K_w}{K_{ib}}, \quad \alpha_h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{ib} \cdot C_0}}, \quad pH = -\lg \sqrt{\frac{K_w \cdot C_0}{K_{ib}}},$$

где  $K_{ib}$  – константа ионизации слабого основания. Например, для 0,1 М раствора  $NH_4Cl$ , зная, что  $K_{NH_3 \cdot H_2O} = 1,77 \cdot 10^{-5}$ , получим значения

$$K_h = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 5,6510^{-10}; \alpha_h = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}} = 7,5210^{-5}; pH = -\lg \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,77 \cdot 10^{-5}}} = 5,12 - \text{слабокислая среда.}$$

Гидролиз по катиону и аниону ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ):

$$K_h = \frac{K_w}{K_{ia} \cdot K_{ib}}; \frac{\alpha_h}{1 - \alpha_h} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{ia} \cdot K_{ib}}},$$

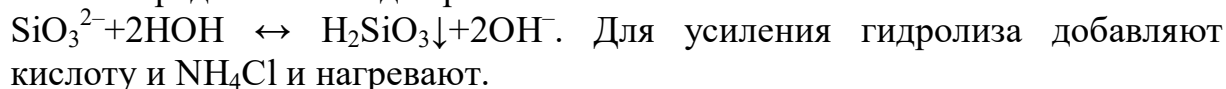
где  $\alpha_h$  - значительная величина и ею нельзя пренебрегать по сравнению с единицей.

Гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами или основаниями, протекающий в основном по первой ступени, описывается более сложными выражениями.

### Применение гидролиза

1. Необратимый гидролиз  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{TiS}_2$  приводит к образованию осадков соответствующих гидроксидов  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ .
2. Характерные реакции открытия катионов и анионов, например, Be, Bi, Sb. Так в результате гидролиза  $\text{Bi}^{3+}$  образуется белый осадок хлористого висмута  
 $\text{BiCl}_3 + 2\text{HON} \leftrightarrow \text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{HCl}$  и далее  
 $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl} \leftrightarrow \text{BiOCl} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .

Силикаты определяют в виде кремниевой кислоты



3. Регулирование кислотности и щелочности р-ров. (Для увеличения рН добавляют  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , для уменьшения –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

### Теории кислот и оснований

Классическое понятие кислот и оснований было введено Аррениусом. *Кислоты* – вещества, при диссоциации (ионизации) молекул которых в воде образуются катионы водорода  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). *Основания* – вещества, при диссоциации молекул которых в воде образуются гидроксил анионы  $\text{OH}^-$  ( $\text{NaOH}$ ). Реакция нейтрализации сводится к образованию молекул (растворителя) воды.

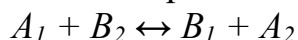
С накоплением экспериментального материала было установлено, что некоторые вещества, например, соли проявляют кислотные или основные свойства, а в реакции нейтрализации не образуются молекулы растворителя. Наиболее ярко это проявляется в неводных растворителях. Например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в жидком аммиаке ведет себя как кислота; мочевина в жидком аммиаке – кислота, а в безводной уксусной кислоте – основание;  $\text{HNO}_3$  в жидком HF и безводной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – основание.

В связи с этим Brönsted и Lowry предложили (1923) протолитическую теорию (теорию переноса протона) кислот и оснований: *кислоты* – вещества (или ионы), способные отдавать протоны (доноры протонов); *основания* – вещества (или ионы), способные принимать, получать протоны (акцепторы

протонов). Кислоты делят на нейтральные, катионные и анионные. Каждая кислота имеет сопряженное основание и наоборот. Пару кислота-основание называют сопряженной парой.



Реакция нейтрализации сводится к образованию новых кислот и основания.



Вещества, способные как отдавать, так и принимать протоны называются амфипротонные, например,  $H_2O$ ,  $NH_3$ . Они одновременно являются и кислотами, и основаниями.

Электронная теория кислот и оснований предложена Lewis. Кислоты – вещества (или ионы) способные принимать свободную пару электронов. Например, у атома алюминия в возбужденном состоянии электронная конфигурация:

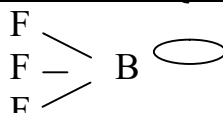
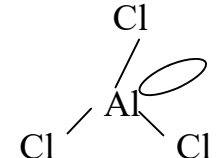
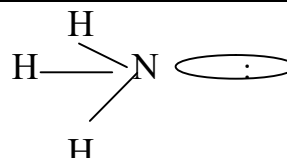


Три гибридные  $sp^2$  орбитали могут участвовать в образовании ковалентных связей, например, с атомами хлора, как в  $AlCl_3$ . Свободная  $3p$  орбиталь может быть использована для образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

*Основание* - вещества (или ионы), способные отдавать свободную пару электронов ( $NH_3$ ).

Примеры кислот и оснований по различным теориям приведены в табл.5.

Таблица 5

Автор	Кислота	Основание
Arrhenius	$H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$	$NaOH \leftrightarrow OH^- + Na^+$
Brönsted, Lowry	Нейтральные кислоты $\left\{ \begin{array}{l} HCl \\ CH_3COOH \\ H_2O \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \leftrightarrow H^+ + Cl^- \\ \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^- \\ \leftrightarrow H^+ + OH^- \end{array}$
	Катионные кислоты $\left\{ \begin{array}{l} H_3O^+ \\ NH_4^+ \\ [Al(H_2O)_6]^{3+} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \leftrightarrow H^+ + H_2O \\ \leftrightarrow H^+ + NH_3 \\ \leftrightarrow H^+ + [Al(H_2O)_5OH]^{2+} \end{array}$
	Анионные кислоты $\left\{ \begin{array}{l} HCO_3^- \\ H_2PO_4^- \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \\ \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-} \end{array}$
Lewis	 	

### Буферные системы

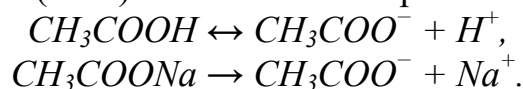


*Buffer* в буквальном переводе означает нечто, что уменьшает воздействие на систему внешней силы. В отношении растворов – это системы, способные сохранять, примерно, постоянную концентрацию ионов  $H^+$  при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи, а также при разбавлении.

Такими буферирующими свойствами обладают смеси:

1. Слабая кислота + ее соль сильного основания, например,  $CH_3COOH + CH_3COONa$  – ацетатный буфер (pH ~ 5);
2. Слабое основание + его соль сильной кислоты, например,  $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$  – аммиачный буфер (pH ~ 9);
3. Смесь двух кислых разномещенных солей многоосновной кислоты, например,  $Na_2HPO_4 + KH_2PO_4$  – фосфатный буфер (pH ~ 7);
4. Индивидуальная соль, например,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , pH~9;
5. Концентрированные растворы сильных кислот и щелочей.

Рассмотрим более подробно ацетатный буфер: уксусная кислота – слабый электролит, ацетат натрия (соль) – сильный электролит.



Напишем выражение для константы ионизации слабой кислоты  $K_{ia}$  и учтем, что в смеси концентрация ацетат аниона практически равна концентрации соли  $c_s$ , а концентрация непроионизовавших молекул – концентрации кислоты  $c_a$

$$K_{ia} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]} = [H^+] \cdot \frac{c_s}{c_a}.$$

Выразим  $[H^+]$  и pH:

$$[H^+] = K_{ia} \cdot \frac{c_a}{c_s}, \quad pH = -\lg[H^+] = -\lg K_{ia} - \lg\left(\frac{c_a}{c_s}\right) = pK_{ia} + \lg\left(\frac{c_s}{c_a}\right).$$

Из полученного уравнения Henderson-Hasselbalch следует, что pH такой буферной смеси определяется значением  $pK_{ia}$  и соотношением концентраций соли и кислоты. Если  $c_s = c_a$ , то  $pH = pK_{ia}$  и для ацетатного буфера  $pH = 4,76$ .

Рассуждая аналогично, получим для аммиачного буфера:

$$pOH = pK_{ib} + \lg\left(\frac{c_s}{c_b}\right), \quad pH = 14 - pOH = 14 - pK_{ib} - \lg\left(\frac{c_s}{c_b}\right),$$

где  $K_{ib}$  и  $c_b$  – константа ионизации и концентрация слабого основания смеси соответственно. Если  $c_s = c_b$ , то  $pH = 14 - pK_{ib}$  и для аммиачного буфера  $pH = 14 - 4,75 = 9,25$ .

#### *Механизм буферирующего действия*

Рассмотрим ацетатный буфер. Концентрация ионов водорода определяется равновесием:



которое за счет относительно большой концентрации  $CH_3COO^-$  из соли, значительно сдвинуто влево. Если добавляются ионы водорода (кислота), то

равновесие смещается еще больше влево и общая концентрация ионов  $H^+$ , остается примерно постоянной. С другой стороны, добавление гидроксил ионов (щелочи) приводит к смещению равновесия:



вправо. Это уменьшает концентрацию ионов  $H^+$ , вызывая большую ионизацию молекул  $CH_3COOH$ . Снова восстанавливается концентрация  $H^+$  до начального значения.

При добавлении кислоты концентрация соли буфера уменьшается на столько, на сколько концентрация кислоты буфера возрастает. рН уменьшается на:

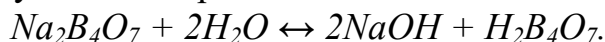
$$\Delta pH = \lg \left( \frac{c_s - \Delta c}{c_a + \Delta c} \right).$$

При добавлении щелочи концентрация соли буфера возрастает на столько, на сколько концентрация кислоты буфера уменьшается. рН увеличивается на:

$$\Delta pH = \lg \left( \frac{c_s + \Delta c}{c_a - \Delta c} \right).$$

Щелочные буферные системы работают аналогично: добавляемая кислота взаимодействует с основанием буфера с образованием соли ( $c_b \downarrow$ ,  $c_s \uparrow$ ), добавляемая щелочь взаимодействует с солью буфера с образованием основания ( $c_b \uparrow$ ,  $c_s \downarrow$ ).

Буферное действие растворов индивидуальных солей объясняется возникновением в результате гидролиза кислот и оснований, например,



#### *Буферная емкость*

Очевидно, что способность буферного раствора сохранять рН не может быть беспредельна. С увеличением объема и концентрации приливаемой кислоты или щелочи рН системы все же изменяется: сначала незаметно, с каждой приливаемой порцией все больше и больше. Для оценки буферирующих свойств растворов используют величину, называемую *буферная емкость*  $B$  – число молей эквивалентов кислоты или щелочи  $n_{\text{э}}$ , которые надо добавить к 1 литру буфера для изменения рН на единицу:

$$B = \frac{dn_{\text{э}}}{d(pH)}.$$

Буферная емкость зависит от природы раствора, концентраций (и их соотношения) компонентов. Наибольшая  $B$  наблюдается для растворов с максимально возможной концентрацией и при условии равенства концентраций сопряженных кислоты и основания, например, соли и кислоты ацетатного буфера  $c_s = c_a$  или соли и основания аммиачного буфера  $c_s = c_b$ .

#### *Применение буферных растворов*

Буферные системы широко используются в аналитике для проведения реакций окисления-восстановления, осаждения сульфидов, гидроокисей, карбонатов, хроматов, фосфатов и т.д., например:

1. Ацетатный буфер (pH≈5) применяют для осаждения осадков, не осаждаемых в кислых или щелочных растворах.
  - 1.1. Ионы Ba<sup>2+</sup> образуют с хромат ионами в присутствии Sr<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> осадок BaCrO<sub>4</sub> при этом ионы Sr<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> остаются в растворе.
  - 1.2. Для селективного окисления Γ в присутствии Br<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>
2. Формиатный буфер (HCOOH+HCOONa, pH ≈ 2) применяют при отделении ионов цинка, осаждаемых в виде ZnS в присутствии ионов Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>.
3. Аммиачно-аммонийный буфер (pH ≈ 9) используют при осаждении сульфидов Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и т.д.

### Способы выражения составов многокомпонентных систем (смесей)

1. Мольная доля  $x_i$  (процент): отношение числа молей  $i^{\text{-ого}}$  компонента  $n_i$  к общему числу молей системы  $\sum n_i$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} (\cdot 100\%); \quad \sum x_i = 1.$$

Число молей определяется массой  $m_i$  и молярной массой  $M_i$   $i^{\text{-ого}}$  компонента

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{m_i}{\sum \nu_i \cdot A_i},$$

где  $\nu_i$  – число атомов с массой  $A_i$  в молекуле  $i^{\text{-ого}}$  компонента.

2. Массовая доля  $\omega_i$  (процент): отношение массы  $i^{\text{-ого}}$  компонента  $m_i$  к массе системы в целом  $\sum m_i$

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i} (\cdot 100\%).$$

3. Объемная доля  $\varphi_i$  (процент): отношение объема  $i^{\text{-ого}}$  компонента  $V_i$  к объему системы в целом  $\sum V_i$

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V_i} (\cdot 100\%).$$

4. Молярность раствора  $c_i$ : число молей  $i^{\text{-ого}}$  компонента  $n_i$  в литре раствора ( $V_{p-ра(л)}$  – объем раствора в литрах)

$$c_i = \frac{n_i}{V_{p-ра(л)}} \left( \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right).$$

5. Моляльность раствора  $m_i$ : число молей  $i^{\text{-ого}}$  компонента  $n_i$  на килограмм растворителя ( $G_{p-ля(кг)}$  – масса растворителя в килограммах)

$$m_i = \frac{n_i}{G_{p-ля(кг)}}$$

6. Нормальность раствора  $N_i$ : число молей эквивалентов  $i^{\text{-ого}}$  компонента  $n_{эi}$  в

литре раствора ( $V_{p-pa(l)}$  – объем раствора в литрах)

$$N_i = \frac{n_{\text{э}i}}{V_{p-pa(l)}}$$

Число молей эквивалентов  $n_{\text{э}i}$  определяется массой  $m_i$  и массой моля эквивалентов  $\text{Э}_i i^{-\text{ого}}$  компонента

$$n_{\text{э}i} = \frac{m_i}{\text{Э}_i} = \frac{m_i}{f_i \cdot M_i} = \frac{m_i}{f_i \cdot \sum \nu_i \cdot A_i}.$$

$f_i$  – фактор эквивалентности ( $\leq 1$ ) равен для:

- кислот и оснований  $\frac{1}{\text{Основность}}$ ;  $f_{H_2SO_4} = \frac{1}{2}$ ;  $f_{KOH} = \frac{1}{1} = 1$ ;

- солей  $\frac{1}{\text{Числ.катионов}} \cdot \frac{1}{\text{Заряд}}$ ;  $f_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6}$ ;

- окислителей и восстановителей

$\frac{1}{\text{Числ.электронов}}$ ;  $f_{KMnO_4} = \frac{1}{5} (Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+2})$ .

7. Титр раствора  $T_i$ : масса растворенного  $i^{-\text{ого}}$  вещества в граммах  $m_i$  в миллилитре раствора ( $V_{p-pa(мл)}$  – объем раствора в миллилитрах):

$$T_i = \frac{m_i(z)}{V_{p-pa(мл)}}$$

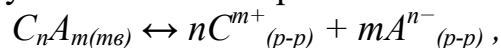
8. Титр  $i^{-\text{ого}}$  титранта по  $k^{-\text{ому}}$  определяемому веществу  $T_{i/k}$ : масса определяемого вещества в граммах, эквивалентная массе, содержащейся в одном миллилитре титранта:

$$T_{i/k} = \frac{m_k(z)}{V_{i(мл)}} \quad . \quad T_{i/k} = T_i \frac{\text{Э}_k}{\text{Э}_i}.$$

### 3.1 Гетерогенное равновесие

#### Растворимость. Произведение растворимости

Равновесие в системе, состоящей из двух и более фаз, называется *гетерогенным*. Если одной фазой системы является твердое малорастворимое вещество, например, соль  $C_n A_m$ , а другой фазой – насыщенный жидкий водный раствор ее, то в системе устанавливается равновесие:



где  $n$  – число катионов  $C^{m+}$  с зарядом  $m+$ ;  $m$  – число анионов  $A^{n-}$  с зарядом  $n-$ .

Для этого процесса константа химического равновесия имеет выражение:

$$K_e = \frac{a_+^n \cdot a_-^m}{a_{C_n A_m}},$$

где  $a_+$  – активности катиона (+) и аниона (–) в растворе и твердой соли. Так как активность индивидуального твердого вещества равна единице (или постоянна при  $T = \text{const}$ ), то ее можно объединить с  $K_e$ , а новую постоянную называют

произведением активностей или произведением растворимости  $SP$ :

$$SP(ПП) = a_+^n \cdot a_-^m = const.$$

$SP$  зависит от природы вещества и температуры, но не зависит от активности ионов этого вещества.

### *Связь растворимости $S$ с произведением растворимости $SP$*

*Растворимость* называют явление, способность, образование относительно однородной смеси двух и более компонентов. Под растворимостью также понимают концентрацию насыщенного раствора. До сих пор используются Таблицы растворимости, в которых вещества условно разделены на растворимые (растворимость  $> 10$  г/л обозначена буквой  $P$ ), малорастворимые (растворимость  $0,01 \div 10$  г/л обозначена буквой  $M$ ) и нерастворимые (растворимость  $< 0,01$  г/л обозначена буквой  $H$ ). Очевидно, что это более, чем формально, так как во многих случаях аналитики имеют дело с растворами, содержащими много меньше  $00,1$  г изучаемого объекта в литре.

Предполагаем, что ионизация (диссоциация) полная, тогда растворимость как концентрация насыщенного раствора  $S$  определяет концентрацию и активности ионов в нем. Представим активность в виде произведения концентрации ионов  $c$  на коэффициент активности  $\gamma$  и учтем, что концентрации катионов и анионов в  $n$  и  $m$  раз больше растворимости  $S$

$$SP(ПП) = a_+^n \cdot a_-^m = (c \cdot \gamma)_+^n \cdot (c \cdot \gamma)_-^m = (n \cdot S \cdot \gamma_+)^n \cdot (m \cdot S \cdot \gamma_-)^m \text{ или}$$

$$SP = (n^n \cdot m^m) \cdot S^{(n+m)} \cdot \gamma_{\pm}^{(n+m)}.$$

В формулу введен среднеионный коэффициент активности в виде:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^n \cdot \gamma_-^m)^{\frac{1}{n+m}}.$$

Именно  $\gamma_{\pm}$ , а не коэффициенты активности отдельных ионов можно определить экспериментально или рассчитать.

### *Влияние состава раствора на растворимость*

Рассмотрим растворимость  $AgCl$ :

В чистой воде  $\gamma_{\pm}$  можно принять равным единице, так как концентрация ионов мала;  $n=m=1$ :

$$SP=1^1 \cdot 1^1 \cdot S^2 \cdot 1^{1/2}, \quad S = \sqrt{SP} = [Ag^+] = [Cl^-].$$

В растворе, содержащем одноименные с солью хлорид анионы  $Cl^-$ , например, из  $KCl$ , растворимость определяется концентрацией ионов серебра, а  $\gamma_{\pm}$  отличен от 1 за счет сильного электролита  $KCl$ :

$$SP=[Ag^+] \cdot [Cl^-] \cdot \gamma_{\pm}^2 = S \cdot [Cl^-] \cdot \gamma_{\pm}^2. \quad S = \frac{SP}{[Cl^-] \cdot \gamma_{\pm}^2}.$$

В растворе, содержащем посторонние ионы, например, из  $KNO_3$ , растворимость отождествляется с концентрацией ионов  $Ag^+$  или  $Cl^-$ , а  $\gamma_{\pm}$  отличен от 1 за счет сильного электролита  $KNO_3$ :

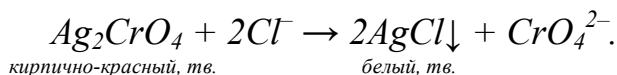
$$SP=[Ag^+] \cdot [Cl^-] \cdot \gamma_{\pm}^2 = S^2 \cdot \gamma_{\pm}^2. \quad S = \frac{\sqrt{SP}}{\gamma_{\pm}}.$$

Расчеты показывают, что растворимость малорастворимого соединения незначительно повышается при введении постороннего электролита и резко (на несколько порядков) уменьшается при введении электролита, имеющего одноименные ионы. Это используется на практике для достижения полноты осаждения отделяемых ионов при систематическом анализе, когда берут некоторый избыток реагента, например, HCl при осаждении катионов первой аналитической группы в виде хлоридов, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при осаждении катионов второй группы в виде сульфатов и т.д.

### *Превращение одних малорастворимых электролитов в другие*

В практике качественного анализа часто приходится превращать одни осадки в другие. Сущность происходящего можно объяснить, используя понятие «произведение растворимости» (SP).

Если к системе, состоящей из насыщенного раствора Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и кирпично-красного осадка Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> прилить избыток раствора KCl и содержимое встряхнуть, то наблюдается изменение цвета осадка за счет образования белого творожистого AgCl:



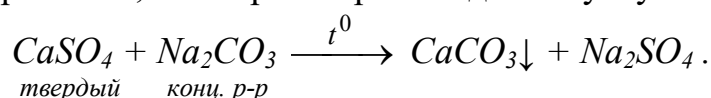
Это происходит потому, что растворимость хлорида много меньше растворимости хромата  $S_{\text{AgCl}} \ll S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ . В насыщенном растворе Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> концентрация Ag<sup>+</sup> достаточна, чтобы превысить SP<sub>AgCl</sub>. Образование осадка AgCl уменьшает [Ag<sup>+</sup>] в растворе, и он становится ненасыщенным относительно Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, что приводит к его растворению. При избытке KCl весь осадок хромата серебра можно перевести в хлорид серебра. Сказанное подтвердим расчетом [Ag<sup>+</sup>] в насыщенном растворе AgCl и Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>:

$$\text{SP}_{\text{AgCl}} = 1,73 \cdot 10^{-10} \text{ (моль/л)}^2 = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-], \text{ откуда } [\text{Ag}^+] = S_{\text{AgCl}} = \sqrt{\text{SP}} = \sqrt{1,73 \cdot 10^{-10}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{SP}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4,71 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/л)}^3 = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 2^2 \cdot S^3 = 4S^3, \text{ откуда}$$

$$S_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{\text{SP}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4,7 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,055 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л. } [\text{Ag}^+] = 2S = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Аналогично нерастворимые ни в кислотах, ни в щелочах сульфаты Ba, Sr и Ca переводят в карбонаты, легко растворимые даже в уксусной кислоте:



Реакция идет практически до конца, так как  $\text{SP}_{\text{CaCO}_3} \ll \text{SP}_{\text{CaSO}_4}$  ( $3,7 \cdot 10^{-9} \ll 1,7 \cdot 10^{-5}$ ).

Следует отметить, что обратный переход превращения менее растворимых в более растворимые затруднен, а при большой разнице в SP ( $\sim 10^6$ ) вообще не идет, например, переход AgI → AgCl ( $S_{\text{AgI}} = 8,1 \cdot 10^{-17}$ ,  $S_{\text{AgCl}} = 1,73 \cdot 10^{-10}$ ).

## ЛЕКЦИИ № 2,3

### КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ – совокупность методов (теоретических и практических) определения абсолютного или относительного содержания химических элементов в веществах и (или) веществ в смесях.

*Оптические методы.* Основаны на исследовании спектров поглощения, излучения и рассеяния веществ.

1. *Фотометрический* – изучение поглощения окрашенными веществами в видимой и УФ областях.
2. *Нефелометрический* – измерение рассеяния света коллоидными системами.
3. *Эмиссионный спектральный* – изучение спектров излучения (эмиссии) возбужденных атомов.
4. *Фотометрия пламени* – измерение интенсивности излучения при возбуждении пламенем с помощью фотоэлементов; чувствительность  $10^{-3}$  г.
5. *Люминесцентный* – измерение люминесценции (свечения) при возбуждении УФ. Интенсивность свечения  $\sim$  концентрации. Чувствительность  $10^{-8\div-10}$  г.
6. *Рентгеноспектральный* – исследование вещества с помощью рентгеновских (X) лучей по:
  - характеристическому рентгеновскому излучению;
  - анализу энергии испускаемых электронов – электронная спектроскопия.

Таблица 6

#### Методы количественного анализа

Химические	Физические	Физико-химические
------------	------------	-------------------

Гравиметрический (весовой)	Титриметрический (объемный)	Газовый	Используют взаимозависимость физических и химических свойств (например, концентрация раствора кислоты и плотность ее растворов)	Химические реакции, сопровождающиеся изменением физических свойств (например, электропроводности, интенсивности окраски)
- составная часть выделяется в виде осадка, масса которого определяется - убыль массы при нагреве - летучий компонент улавливается поглотителем, и определяют его массу	Измеряют объемы растворов, концентрация одного из которых известна – титрованный раствор	Определяют объемы газообразных веществ, обычно после поглощения сорбентами	Определение состава вещества, не прибегая к химическим превращениям	Делятся на: 1. Оптические 2. Электрохимические 3. Хроматографические 4. Радиометрические

*Электрохимические методы:*

1. *Электрогравиметрический.* Электролиз с выделением веществ на электродах и их взвешивание (метод внутреннего электролиза здесь же).
  2. *Электротитриметрический (объемный).* Эквивалентную точку определяют по изменению некоторых электрических свойств раствора.
  3. *Потенциометрический.* Измеряют потенциал электрода.
  4. *Кондуктометрический.* Измеряют электропроводимость системы.
  5. *Кулонометрический.* Определяют количество электричества, идущего на окисление или восстановление вещества.
  6. *Вольтамперометрический.* Изучают зависимость ток - потенциал.
- Полярографический.* Определяют величину диффузионного тока, пропорциональную концентрации вещества.

*Масс-спектральный метод.* Основан на разделении потока ионов в электрическом и магнитном поле в зависимости от отношения их массы к заряду. Чувствительность до  $10^{-15}$  г.

*Хроматографический метод.* Основан на разделении смеси растворенных веществ, смеси газов, паров жидкостей сорбционным методом в динамических условиях. Существует жидкостная (колоночная, бумажная, тонкослойная), газо-жидкостная, газовая хроматография.

*Радиометрический метод.* Основан на измерении счетчиками Гейгера-Мюллера интенсивности излучения в единицу времени радиоактивных элементов, входящих в вещество. Чувствительность до  $10^{-11}$  г.

## Гравиметрический анализ

*Сущность гравиметрического анализа*

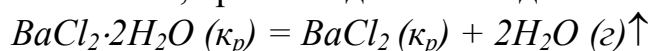
Гравиметрический анализ основан на определении массы вещества.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество или отгоняется

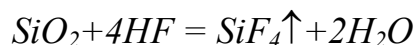


в виде какого-либо летучего соединения (*метод отгонки*), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (*метод осаждения*).

*Метод отгонки* определяет, например, содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах, если вещество при нагревании не претерпевает других химических изменений, кроме выделения воды:



Для определения содержания  $\text{SiO}_2$  часто используют реакцию с фтороводородной (плавиковой) кислотой, в результате которой образуется летучий  $\text{SiF}_4$ :



Метод отгонки применяют также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции. Содержание анализируемого компонента определяют по изменению массы вещества в результате термической обработки (обычно, уменьшению) или по увеличению массы поглотителя газообразных продуктов реакции.

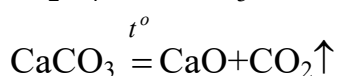
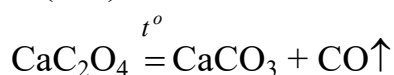
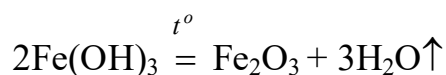
*Методы осаждения* применяются более широко и их практическое значение намного больше, чем методов отгонки.

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

Например, при осаждении сульфата формой осаждения является  $\text{BaSO}_4$ , при осаждении железа (III) – соответствующий гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . После фильтрования и промывания осадок высушивают или прокаливают до постоянной массы и взвешивают.

Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют *гравиметрической формой*.

При высушивании и прокаливании осадков могут происходить химические процессы, например:



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

#### *Форма осаждения*

К форме осаждения предъявляются следующие основные требования:

- осадок должен быть малорастворим, т.е. осаждение должно быть достаточно полным;
- полученный осадок должен быть чистым и легко фильтрующимся.

Необходимо также, чтобы из формы осаждения легко получалась гравиметрическая форма.

Решающее влияние на полноту осаждения и свойства осадков оказывают следующие условия:

- концентрация (количество) осадителя;
- температура;
- концентрация посторонних солей.

#### *Полнота осаждения*

Путь, например,  $SO_4^{2-}$  осаждается ионами  $Ba^{2+}$  в виде  $BaSO_4$ . Концентрация ионов  $SO_4^{2-}$  и  $Ba^{2+}$  в растворе над осадком будут определяться произведением растворимости:

$$SP_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] r_{\pm}^2$$

Требование полноты осаждения сульфата вовсе не означает, что концентрация сульфат-иона в растворе после осаждения должна быть равна нулю, так как ПР – величина конечная.  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л - это означает часто принимают как количественный критерий полноты осаждения. Найдем, при какой концентрации ионов  $Ba^{2+}$  сульфат будет полностью осажден из раствора, если условием полноты осаждения считать  $[SO_4^{2-}] \leq 1 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Подставляем это значение в выражение произведения растворимости:

$$[Ba^{2+}] > \frac{PP_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4^{2-}} \gamma_{Ba^{2+}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \quad \text{моль / л.}$$

Коэффициенты активности для простоты расчета принимаем равными 1.

ПР зависит от температуры. Эта зависимость выражается известным в химической термодинамике уравнением изобары реакции. Процесс растворения малорастворимой соли обычно эндотермичен, т.е.  $\Delta H > 0$ , и следовательно,  $\frac{d \ln PP}{dT} > 0$ , т.е. с ростом температуры ПР растет. Таким образом, с точки зрения полноты осаждения низкая температура является благоприятным условием. Влияние температуры на полноту осаждения оказывается практически несущественным, так как полнота осаждения достигается при всех температурах.

Таким образом, для достижения полноты осаждения необходим избыток осадителя и нежелательны посторонние электролиты, вызывающие уменьшение коэффициентов активности и, как следствие, возрастание растворимости осадка. Однако чрезмерно большой избыток осадителя также нежелателен, так как это может привести к частичному растворению осадка за счет комплексообразования и солевого эффекта: кроме того, избыток осадителя увеличивает загрязнение осадка вследствие соосаждения.

#### *Чистота осадка*

Образование осадков является сложным физико-химическим процессом, закономерности протекания которого раскрыты не полностью. Образование незагрязненных крупнокристаллических осадков является необходимым условием получения точных результатов в гравиметрическом анализе. Крупнокристаллические осадки получаются более чистыми, чем мелкокристаллические или аморфные, так как имеют менее развитую поверхность и поэтому адсорбируют меньше примесей и, кроме того,

крупнокристаллические осадки могут забивать поры фильтра и тогда скорость фильтрования падает практически до нуля.

На размер кристаллов оказывают влияние относительные скорости двух основных процессов: скорость образования центров кристаллизации и скорость роста кристаллов. При небольшой скорости образования центров кристаллизации по сравнению со скоростью роста кристаллов в растворе будет происходить образование небольшого числа крупных кристаллов.

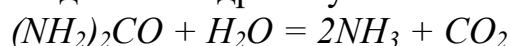
Скорость образования центров кристаллизации, а следовательно, и их число зависят от величины *относительного пересыщения (ОП)* раствора, которое выражается:

$$ОП = \frac{Q - S}{S},$$

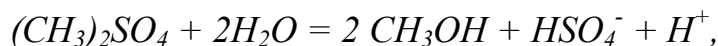
где  $Q$  – концентрация осаждаемого компонента;  
 $S$  – его растворимость.

Чем больше относительное пересыщение, тем больше скорость образования центров кристаллизации и тем мельче будут образующиеся кристаллы. Для уменьшения числа центров кристаллизации в растворе в соответствии с формулой, необходимо уменьшить  $Q$  и увеличить  $S$ . По этой причине перед осаждением многих веществ раствор рекомендуется разбавить для уменьшения  $Q$  и нагреть для увеличения  $S$ , а также ввести электролит, чаще всего соли аммония, для увеличения  $S$  или с этой же целью подкислить раствор.

Еще более эффективным приемом равномерного введения небольших концентраций осадителя является *осаждение из гомогенного раствора* (гомогенное осаждение), или *метод возникающих реактивов*. В этом методе осадитель образуется в результате гидролиза специально введенного реагента в анализируемом растворе. Например, при осаждении оксалата кальция в кислый раствор, содержащий ионы  $Ca^{2+}$  и щавелевую кислоту, вводят карбамид, который при нагревании медленно гидролизуеться:



Образующийся аммиак уменьшает кислотность раствора, что приводит к медленному увеличению концентрации  $C_2O_4^-$  ионов и, как следствие, к осаждению крупнокристаллического осадка оксалата кальция. Сульфат-ион в растворе по этому методу получают при гидролизе диметил- или диэтилсульфата:



а фосфат – при гидролизе триметилфосфата.

Основными причинами, вызывающими загрязнение осадков, являются процессы *адсорбции и окклюзии*. Чем мельче кристаллы осадка, тем больше их суммарная поверхность и тем больше число ионов будет на них адсорбировано. С этой точки зрения в гравиметрическом анализе более предпочтительными являются крупнокристаллические, а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью.

При повышении температуры адсорбция уменьшается, что приводит к получению более чистых осадков.

Для уменьшения загрязнения за счет соосаждения часто применяют

*настаивание*; кристаллический осадок вместе с маточным раствором выдерживают более или менее длительное время, в течение которого в системе раствор – осадок протекают сложные физико-химические процессы, называемые *старением осадка*. Длительность старения или созревания различных осадков колеблется в очень широких пределах (от 0,5 до 10...20 ч), а нередко раствор с осадком рекомендуется оставить на ночь. В процессе старения происходит *рекристаллизация* первичных частиц, растворение мелких и рост крупных кристаллов, поскольку растворимость кристаллов с уменьшением их размера увеличивается, превращение осадка в устойчивую модификацию и т.д. При этом протекает также *обменная адсорбция*, сущность которой заключается в замене ионов, не удаляющихся при прокаливании осадка, на ионы удаляющиеся, большей частью на ионы аммония, соли которых при прокаливании образуют газообразные продукты разложения и таким образом не вносят погрешности при взвешивании осадка. Во многих аналитических прописях рекомендуется проводить осаждение в присутствии солей аммония. Одной из основных причин такой рекомендации является создание условий для обменной адсорбции, т.е. для замены адсорбированных ионов на ионы аммония.

Наиболее радикальным средством борьбы с загрязнением осадка является *пересаждение*, или повторное осаждение. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей в полученном таким образом осадке резко снижается.

Сопоставление условий, при которых достигается полнота осаждения и получается крупнокристаллический чистый осадок, показывает, что на первый взгляд они довольно противоречивы. Для достижения полноты осаждения нужна низкая температура (чтобы понизить ПР), а для получения чистых, легко фильтрующихся крупнокристаллических осадков необходимо вести осаждение из горячих растворов. Для полноты осаждения требуется избыток осадителя, а для получения чистых крупнокристаллических осадков следует ограничиваться минимальным количеством осадителя и т.д. Противоречия здесь чисто кажущиеся. Требования, относящиеся к образованию чистых крупнокристаллических осадков (горячие растворы, концентрация осадителя и т.д.), соблюдаются в начале осаждения, когда идет формирование кристаллов, а для обеспечения полноты осаждения в конце процесса следует добавить избыток осадителя. Конкретные рекомендации о количестве осадителя и других условиях осаждения обычно указываются в аналитических прописях.

### *Промывание осадков*

Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки промывают непосредственно на фильтре. Аморфные студенистые осадки обычно перед перенесением на фильтр промывают *декантацией*, сливая прозрачную жидкость над осадком через фильтр и снова взмучивая осадок промывной жидкостью и опять ее сливая. Промывание декантацией часто применяют при пересаждении. При этом первичный осадок совсем не переносят на фильтр, а после промывания декантацией растворяют и пересаждают, не забывая,

разумеется, и ту небольшую массу осадка, которая могла оказаться на фильтре при промывании декантацией.

Осадок на фильтре промывают небольшими порциями *промывной жидкости*, так как при одном и том же общем объеме промывных вод многократная промывка небольшими порциями является более эффективной, чем при меньшем числе раз большими порциями жидкости.

В качестве промывной жидкости только в редких случаях применяют воду. Обычно берут раствор соли аммония, имеющей общий ион с осадком, разбавленный раствор аммиака или азотной кислоты или какого-либо другого электролита.

### *Гравиметрическая форма*

На заключительной стадии анализа осадок (форму осаждения) после фильтрования и промывания высушивают или прокаливают и получают в результате такой термической обработки гравиметрическую форму – соединение, пригодное для взвешивания. Высушивание или прокаливание осадка продолжают до тех пор, пока его масса не станет постоянной, что обычно рассматривается как критерий достигнутой полноты превращения формы осаждения в гравиметрическую форму и указывает на полноту удаления летучих примесей – растворителя, адсорбированных солей аммония и т.д.

Главное требование к гравиметрической форме: необходимость точного соответствия ее состава определенной химической формуле, так как только тогда по массе осадка можно рассчитать содержание анализируемого компонента в пробе. Гравиметрическая форма должна обладать также определенной химической устойчивостью в некотором достаточно широком интервале температур, оставаться устойчивой на воздухе при обычной температуре, то есть не быть гигроскопичной и не реагировать с другими компонентами окружающей атмосферы.

Желательно, чтобы у гравиметрической формы была большая относительная молекулярная масса, и содержание определяемого элемента в ней было возможно меньшим.

### *Расчеты в гравиметрическом анализе*

Если  $m$  - масса гравиметрической формы, например  $BaSO_4$ , а в результате анализа требуется определить массу серы  $S$ , то результат можно рассчитать по простой пропорции. Обозначим молярную массу  $BaSO_4$ , как  $M(BaSO_4)$ , молярную массу  $S$  как  $M(S)$ . Составим пропорцию:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{из } M(BaSO_4) \text{ г } BaSO_4 & \text{получается} & M(S) \text{ г } S \\ \ll m(BaSO_4) \ll & & \ll x \ll S. \end{array}$$

Решая эту пропорцию, получаем:

$$x = m(BaSO_4) \frac{M(S)}{M(BaSO_4)}.$$

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называют *фактором пересчета*, или *гравиметрическим фактором* (множителем), или просто фактором и обозначают буквой  $F$ . Следовательно,  $x = mF$ .

## Титриметрический анализ

Основан на определении объемов растворов (взаимодействующих веществ), концентрация одного из которых известна.

По используемым реакциям различают:

### 1. Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации)

Определяют кислоты, щелочи, гидролизующиеся соли. Используются индикаторы, изменяющие окраску в зависимости от pH среды.

### 2. Методы окисления-восстановления (редоксиметрия)

- перманганатометрия, рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$  является окислителем; определяют  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ;
- йодометрия, рабочий раствор  $\text{I}_2$  – окислитель, вспомогательный раствор  $\text{KI}$  – восстановитель; определяют  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ;
- хроматометрия,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – окислитель;
- броматометрия,  $\text{KBrO}_3$  – окислитель;
- ванадатометрия, рабочий раствор  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  – окислитель;
- цериметрия, окислитель и рабочий раствор – соединения  $\text{Ce (IV)}$ .

### 3. Методы осаждения – определяемый элемент переходит в осадок.

По применяемому рабочему раствору существует

- аргентометрия ( $\text{AgNO}_3$ );
- роданометрия ( $\text{NH}_4\text{CNS}$ );
- меркурометрия ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ).

### 4. Методы комплексообразования.

Основаны на образовании комплексных ионов. Используются комплексоны (трилон Б).

#### Способы титрования:

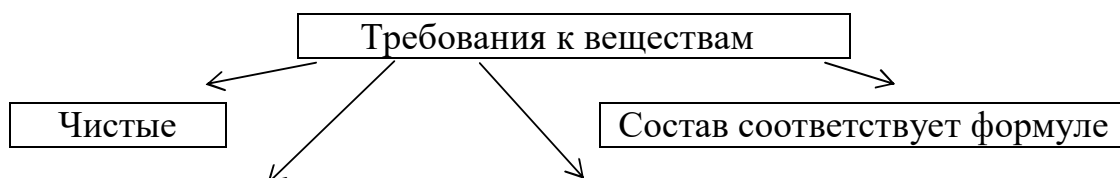
- 1) прямого титрования;
- 2) обратного титрования (избытка);
- 3) замещения.

#### Исходные и рабочие титрованные растворы

Титрованные растворы – растворы с точно известной концентрацией. Первичный стандартный (исходный) раствор готовят из веществ, которые должны удовлетворять ряду требований.

В качестве веществ для исходных растворов обычно применяют буру  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , щавелевую кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , оксалат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , янтарную кислоту  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и т.д.

В качестве вторичных стандартных растворов, которые называют также рабочими растворами или титрантами, применяют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (стандартизируют по тетраборату натрия),  $\text{KOH}$  (стандартизируют по щавелевой кислоте),  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (стандартизируют по дихромату калия) и т.д.



Таким образом в титриметрии существует следующая последовательность определения характеристик растворов: первичный стандартный → вторичный стандартный (титрант) → исследуемый раствор.

### Кислотно-основное титрование

Основная реакция:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ .

Первичные стандартные растворы:

*I. Для стандартизации кислот*

1.1. 0,1н р-р  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – тетраборат натрия (бура).

*Реакции:*  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NaOH} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$  – гидролиз, +

$2\text{NaOH} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  – титрование;

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaCl}$  – итоговое уравнение

$$\mathcal{E}_B = \frac{M_B}{2} = \frac{381,37}{2} = 190,79 \text{ г/экв.}$$

1.2. 0,1н р-р  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – безводный карбонат натрия.

$$\mathcal{E}_{\text{кн}} = \frac{M_{\text{кн}}}{2} = \frac{105,99}{2} = 52,99 \text{ г/экв.}$$

*II. Для стандартизации щелочей*

2.1. 0,1н р-р  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – щавелевая кислота.

*Реакция:*  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\mathcal{E}_{\text{щк}} = \frac{M_{\text{щк}}}{2} = \frac{126,06}{2} = 63,03 \text{ г/экв.}$$

2.2. 0,1н р-р  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  – янтарная кислота

$$\mathcal{E}_{\text{як}} = \frac{M_{\text{як}}}{2} = \frac{118,09}{2} = 59,05 \text{ г/экв.}$$

Вторичные стандартные растворы	1. 0,1н р-р HCl или 0,1н р-р H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> для определения щелочей; 2. 0,1н р-р KOH или 0,1н р-р NaOH для определения кислот.			
Фиксирование точки эквивалентности (ТЭ)	Кислотно-основные индикаторы, меняющие окраску в интервале рН, называемом интервалом перехода рТ=рК <sub>ii</sub> ±1, совпадающем с областью скачка титрования на кривой титрования			
	1. Метилоранжевый	Красный - желтый	3,1÷4,4	рК <sub>ii</sub> 3,7
	2. Бромтимоловый голубой	Желтая – голубая	6,0÷7,6	рК <sub>ii</sub> 7,0
Определяемые вещества	3. Фенолфталеин	Бесцветный – малиновый	8,3÷10,0	рК <sub>ii</sub> 9,4
	Кислоты, HCl; Основания, NaOH; Соли, гидролизующиеся в водных растворах, аммония, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , и т.д.			

### Расчет кривой кислотно-основного титрования

1. Сильная одноосновная кислота титруется сильной одноосновной щелочью.

Пусть к 20 мл 0,1н HCl приливают 0,1н NaOH  
(HCl+NaOH→NaCl+HOH)

1.1. Начальная точка.

Объем добавленной щелочи  $V_{щ} = 0$   $pH = -\lg(0,1 \cdot \gamma_{\pm}) = -\lg(0,1 \cdot 0,796) = 1,10$ ;  
без учета  $\gamma_{\pm}$   $pH = -\lg 0,1 = 1,00$ .

1. Прилили (+) 18 мл NaOH. Не прореагировало 2 мл 0,1н HCl.  
За счет разбавления концентрация кислоты стала ( $N_1 V_1 = N_2 V_2$ )

$$N_2 = N_1 \frac{V_1}{V_2} = 0,1 \frac{2}{20+18} = 5,26 \cdot 10^{-3}. \quad pH = 2,28.$$

1.3. + 19,8 мл NaOH. Не прореагировало 0,2 мл 0,1н HCl.

$$N_2 = 0,1 \frac{0,2}{20+19,8} = 5,03 \cdot 10^{-4}. \quad pH = 3,30.$$

1.4. + 20 мл NaOH. Полная нейтрализация. Конечная точка титрования (КТТ).  $pH = 7,00$ .

1.5. + 20,2 мл NaOH. Не прореагировало 0,2 мл 0,1N NaOH. За счет эффекта разбавления.

$$[OH^-] = 0,1 \frac{0,2}{20+20,2} = 4,98 \cdot 10^{-4}. \quad pH = 14,0 - pOH = 14,0 - 3,30 = 10,7.$$

1.6. + 22 мл NaOH. Не прореагировало 2 мл 0,1N NaOH.

$$[OH^-] = 0,1 \frac{2}{20+22} = 4,76 \cdot 10^{-3}. \quad pH = 14,0 - 2,32 = 11,7.$$

1.7. + 40 мл NaOH. Не прореагировало 20 мл 0,1 NaOH.

$$[OH^-] = 0,1 \frac{20}{20+40} = 0,033. \quad pH = 14,0 - 1,48 = 12,5.$$

Полученные данные удобно свести в таблицу

Объем щелочн. $V_{щ}$ , мл	0	18	19,8	20	20,2	22	40
pH раствора	1,00	2,28	3,30	7,00	10,7	11,7	12,5

Строим кривую титрования в координатах  $pH=f(V_{щ})$  (рис.1 а).

Особенности случая:

1. Точка эквивалентности лежит на кривой титрования.
2. Имеет место большой скачок pH на кривой титрования (4÷10).
3. Применимы кислотно-основные индикаторы, показатель титрования  $pT$  которых лежит в области скачка титрования ( $pH=4÷10$ ).

$pT \sim pK_{ii} \pm 1$ .  $K_{ii}$  – константа ионизации индикатора. Подойдут индикаторы:

- метиловый оранжевый 3,1÷4,4;
- метиловый красный 4,2÷6,3;
- бромтимоловый голубой 6,0÷7,6;
- фенолфталеин 8,3÷10,0.

2. Слабая одноосновная кислота титруется щелочью.



Пусть 20 мл 0,1N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  титруют 0,1N  $\text{NaOH}$ .

По мере титрования до точки эквивалентности имеем буферную смесь (слабая кислота + соль), в которой количество кислоты уменьшается, а соли увеличивается. Для кислого буфера  $pH = pK_{ia} + \lg\left(\frac{c_s}{c_a}\right)$ . Для  $\text{CH}_3\text{COOH}$

$$pK_{ia} = 4,76.$$

$$2.1. V_{\text{tit}}=0. \quad pH \approx -\lg\sqrt{K_{ia} \cdot c_a} = -\lg\sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 2,88.$$

2.2. + 5 мл  $\text{NaOH}$ . Осталось 15 мл 0,1н непрореагировавшей кислоты. С учетом разбавления ее концентрация  $c_a = 0,1 \frac{15}{20+5} = 0,06$  моль/л. Образовалось

соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$   $\frac{5 \cdot 0,1}{1000}$  моль, ее концентрация  $c_s = \frac{5 \cdot 0,1 \cdot 1000}{1000(20+5)} = 0,02$  моль/л.

$$pH = 4,76 + \lg \frac{0,02}{0,06} = 4,28.$$

2.3. + 10 мл  $\text{NaOH}$ . Осталось 10 мл кислоты.  $c_a = 0,1 \frac{10}{20+10} = 0,033$  моль/л.

Образовалось соли  $\frac{10 \cdot 0,1}{1000}$  моль,  $c_s = 0,1 \frac{10}{20+10} = 0,033$  моль/л.

$$pH = 4,76 + \lg \frac{0,033}{0,033} = 4,76.$$

2.4. + 18 мл  $\text{NaOH}$ . Осталось 2 мл кислоты.  $c_a = 0,1 \frac{2}{38} = 5,26 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

$$c_s = 0,1 \frac{18}{38} = 4,74 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}, \quad pH = 4,76 + \lg \frac{4,74 \cdot 10^{-2}}{5,26 \cdot 10^{-3}} = 5,71.$$

2.5. + 19,8 мл  $\text{NaOH}$ . Осталось 0,2 мл кислоты.  $c_a = 0,1 \frac{0,2}{39,8} = 5,2036 \cdot 10^{-4}$

моль/л,  $c_s = 0,1 \frac{19,8}{39,8} = 4,97 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $pH = 4,76 + \lg \frac{4,97 \cdot 10^{-2}}{5,03 \cdot 10^{-4}} = 6,76$ .

2.6. + 20 мл  $\text{NaOH}$ . В точке эквивалентности имеем соль (ацетат натрия), гидролизующуюся по аниону, концентрация которой

$$c_s = 0,1 \frac{20}{20+20} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

$$[OH] = \sqrt{K_h \cdot c_s} = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_{ia}}}, \quad pOH = -\lg \sqrt{\frac{K_w \cdot c_s}{K_{ia}}},$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,05}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 8,73.$$

2.7. + 20,2 мл  $\text{NaOH}$ . Избыток  $\text{NaOH}$  0,2 мл. Концентрация основания

$$c_{\text{в}} = 0,1 \frac{0,2}{20 + 20,2} = 4,98 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = [\text{OH}^-]. \quad \text{pH} = 10,7.$$

2.8. + 22 мл NaOH. Избыток 2 мл NaOH,  $[\text{OH}^-] = 0,1 \frac{2}{42} = 4,76 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  
 pH = 11,7.

2.9. + 40 мл NaOH. Избыток 20 мл NaOH,  $[\text{OH}^-] = 0,1 \frac{20}{20 + 40} = 0,0333$   
 моль/л, pH = 12,5.

Полученные данные сведем в таблицу

Объем щелочи, $V_{\text{щ}}$ , мл	0	5	10	18	19,8	20	20,2	22	40
pH раствора	2,88	4,28	4,76	5,71	6,76	8,73	10,7	11,7	12,5

Строим кривую титрования в координатах  $\text{pH} = f(V_{\text{щ}})$  (Рис.1 б).

Особенности случая:

1. Точка эквивалентности лежит в щелочной области (pH=8,73).
  2. Скачок титрования относительно небольшой, от pH=8 до pH=10.
  3. Начальная точка лежит в менее кислой области (pH=2,88).
5. Применим только фенолфталеин в качестве индикатора, так как pT других лежит вне зоны скачка pH.

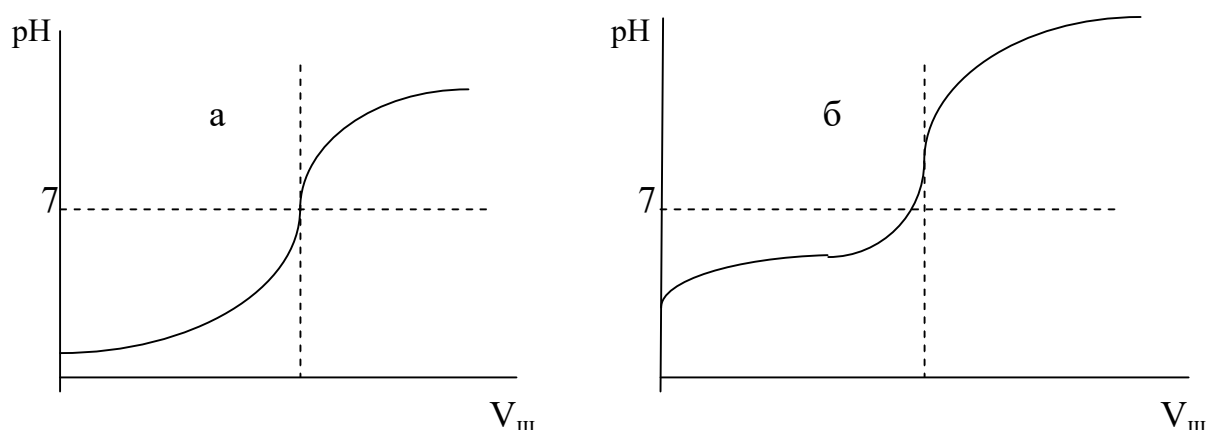


Рис.1. Внешний вид кривых титрования сильной (а) и слабой (б) кислот щелочью.

### RedOX процессы. Редоксиметрия

Широко используются в качественном анализе, например,

$\text{Mn}^{2+}$  открывают с помощью характерной реакции окисления до розово-фиолетового  $\text{MnO}_4^-$ .

$\text{Cr}^{3+}$  обнаруживают по желтой окраске  $\text{CrO}_4^{2-}$ , оранжевой  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  или синей окраске надхромовой к-ты  $\text{H}_2\text{CrO}_6$  в неводном растворителе.

Избирательное окисление применяют для разделения ионов, например, из смеси  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$  хром переводят в раствор окислением в щелочной среде до  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Окислительно-восстановительные процессы в количественном анализе – это титриметрические методы редоксиметрии (хроматометрия, перманганатометрия, иодометрия и т.д.), а также редокс индикаторы, у которых

окраска меняется при достижении определенного значения окислительно-восстановительного потенциала системы. Например, бесцветный дифениламин  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  в присутствии окислителей окрашивается в сине-фиолетовый цвет. Переход цвета происходит в некотором интервале значений потенциала от  $E^\circ$  индикатора.

### Перманганатометрия

Основная реакция:  $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы  $\varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^\circ = 1,51\text{В}$ .

Первичный стандартный раствор:

1.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – щавелевая кислота, 0,02н раствор.

$$\mathcal{E}_{\text{щк}} = \frac{M_{\text{щк}}}{2} = \frac{126,067}{2} = 63,03 \text{ г/экв.}$$

Реакция:  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{CO}_2$ .

2.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – оксалат Na, щавелевокислый Na, 0,02н раствор.

$$\mathcal{E}_{\text{он}} = \frac{M_{\text{он}}}{2} = \frac{134,0}{2} = 67,0 \text{ г/экв.}$$

Вторичный стандартный раствор (титрант)	Перманганат калия $\text{KMnO}_4$ , 0,02н р-р. $\mathcal{E}_{\text{нм}} = \frac{M_{\text{нм}}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/экв.}$
Фиксирование точки эквивалентности, ТЭ	1. Безиндикаторный – по появлению устойчивой слаборозовой окраски. 2. Редоксиндикатор дифениламин изменяет цвет при $E = E^\circ \pm \frac{0,059}{n} = (0,76 \pm 0,1)\text{В}$ из бесцветного окисляется в сине-фиолетовый.
Определяемые вещества	1. Окислители – методом обратного титрования. 2. Восстановители – методом прямого титрования. 3. Вещества типа солей кальция – методом замещения или избытка.

### Иодометрия

Основная реакция:  $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}^-$ . Йод – окислитель, йодид – восстановитель.

Индикатор (специфический) – 5% раствор крахмала.

Первичный стандартный раствор: Дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,02н раствор.

Реакция:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ .

$$\mathcal{E}_{\text{дх}} = \frac{M_{\text{дх}}}{6} = \frac{294,18}{6} = 49,03 \text{ г/экв.}$$

Вторичный стандартный раствор (титрант):

1. Тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,02н раствор.

Реакция:  $S_4O_6^{2-} + 2e \leftrightarrow 2S_2O_3^{2-}$ ,  $\varphi_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^0 = 0,08B$ .

$\mathcal{E}_{тс} = M_{тс} = 248,19$  г/экв.

2. Йод  $I_2$ , 0,02н раствор.

Реакция:  $I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$ ,  $\varphi_{I_2/I^-}^0 = 0,536B$ .

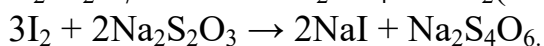
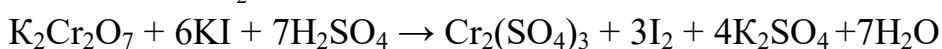
$$\mathcal{E}_{й} = \frac{M_{й}}{2} = \frac{253,8}{2} = 126,9г / экв.$$

*Вспомогательный раствор:* 10% KI; 2н  $H_2SO_4$ .

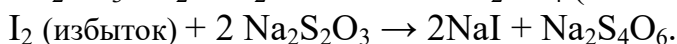
*Индикатор:* 0,5% раствор крахмала.

*Определяемые вещества:*

1. Окислители. Определяют методом замещения, например, дихромат калия;  $n_{ох} = n_{I_2} = n_{тс}$ .



2. Восстановители. Определяют обратным титрованием, например, сульфит натрия;  $n_{сн} = n_{I_2} - n_{тс}$ .



### Комплексометрия

Основная реакция:  $Na_2H_2EDTA + Me^{2+} \rightarrow Na_2MeEDTA + 2H^+$ .

*Первичные стандартные растворы:*

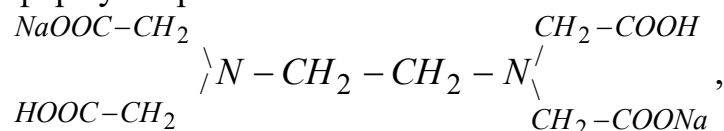
Сульфат магния  $MgSO_4$ , оксид магния  $MgO$ , оксид цинка  $ZnO$ , 0,01н растворы.

$$\mathcal{E}_i = \frac{M_i}{2}$$

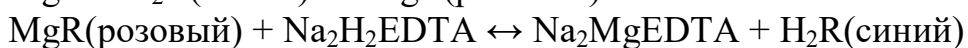
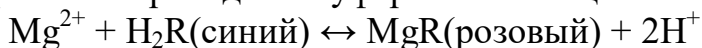
*Вторичный стандартный раствор:* Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б, комплексон-III)  $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$  (или  $Na_2H_2ЭДТА \cdot 2H_2O$ ), 0,05н раствор.

$$\mathcal{E}_{тб} = \frac{M_{тб}}{2} = \frac{372,1}{2} = 186,05г / экв.$$

Структурная формула трилона Б:



Фиксирование ТЭ осуществляют индикаторным методом с применением металлоиндикаторов  $H_2R$ . Это слабые органические кислоты, образующие неустойчивые окрашенные комплексы с катионами металлов, которые разрушаются в присутствии более сильных лигандов, входящих в комплексон. Титрование проводят в буферном слабощелочном растворе.



*Определяемые вещества:*

1. Катионы, например,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Tl^{4+}$  – прямым титрованием;

$$n_{C^{m+}} = n_{тб} \cdot$$

4. Анионы – обратным титрованием;  $n_{A^{n-}} = n_{C^{m+}} - n_{тб} \cdot$

## **ЛЕКЦИЯ № 6**

### **ПРАВИЛЬНОСТЬ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА**

Главное требование к анализу заключается в том, чтобы полученные результаты отражали истинное содержание элементов в пробе.

#### **Методы установления правильности анализа**

1. Проведение анализа несколькими независимыми методами. Например, свинец можно определять:

- гравиметрически в виде  $PbSO_4$ ;
- йодометрически через  $PbCrO_4$  по образовавшемуся  $I_2$ ;
- комплексонометрическим титрованием;
- электролитически по образуемому на аноде  $PbO_2$ .

2. Применение стандартных образцов с аттестованным содержанием элементов, указанном в паспорте. Методика верна, если найденное содержание элементов в стандартном образце соответствует паспортным данным.

3. Метод добавок. Ведут несколько параллельных определений, прибавляя к некоторым пробам точно известное количество определяемого элемента. Количество элемента в пробах с добавкой и без, должна соответствовать количеству добавки.

#### **Погрешности**

В любом аналитическом определении можно выделить три этапа: отбор пробы, проведение анализа, статистическая обработка результатов.

Анализ включает много различных операций: физических, химических, математических. Так методика определения  $Ca$  в известняке предусматривает: отвешивание, перенесение в стакан, растворение в кислоте, нагревание, осаждение, нейтрализацию, отстаивание, отделение осадка фильтрованием,

промывку, сушку осадка, перенесение в тигель, сжигание до весовой формы, охлаждение тигля, взвешивание, вычисление результатов (примерно 15 операций).

Даже при всей тщательности выполнения анализа найденный результат всегда в большей или меньшей степени отличается от истинного. Различают абсолютные и относительные систематические и случайные погрешности.

*Абсолютная погрешность* – отклонение результата измерения  $x_i$  от истинного значения  $x_0$  измеряемой величины:

$$\Delta x_i = x_i - x_0,$$

имеет те же единицы измерения, что и  $x_i$ .

*Относительная погрешность* – отношение абсолютной погрешности к истинному значению

$$\frac{\Delta x_i}{x_0} (\cdot 100\%),$$

безразмерная величина, выраженная в долях единицы или процентах.

*Систематическая погрешность* – та, которая при повторных измерениях остается постоянной или закономерно изменяется. Является следствием эффектов, которые не распознаны или не учтены. Источники: приборы, метод, реактивы, исследователь, посуда. Систематическую погрешность в принципе можно измерить и учесть. Она не меняется от опыта к опыту (результат всегда завышен или занижен).

*Случайная погрешность* – та, которая при повторном измерении изменяется случайным образом. Знак ее меняется. Случайные погрешности рассматриваются как случайные события и могут быть обработаны на основе теории вероятности и математической статистики.

*Грубые погрешности (промахи)* – существенно превышающие ожидаемые при данных условиях (потеря раствора при фильтровании, осадка при прокаливании и т.д.).

*Правильность* измерения – качество измерения, отражающее близость к нулю систематической погрешности. Статистическая обработка не показывает правильность;

*Воспроизводимость* измерений – качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов, выполняемых в различных условиях; степень рассеивания результатов вокруг некоторого среднего значения.

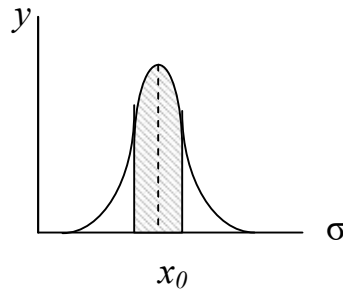
*Точность* измерений – качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины.

### **Статистическая обработка результатов**

Имеет две задачи:

1. Представить результаты многих определений в компактной форме – свертывание информации.
2. Оценить надежность результатов – степень их соответствия истинному содержанию элемента.

Случайные ошибки появляются по определенным законам, которые отражены в кривой нормального распределения Гаусса  $y - \sigma$ .



Здесь  $y$  – частота появления каждого значения,

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x_0)^2}{n}} \quad - \quad \text{стандартное отклонение, среднее квадратичное}$$

отклонение – количественная мера воспроизводимости, то есть степень близости отдельных результатов к среднему значению.

Практически вместо нормального распределения Гаусса используют  $t$ -распределение Стьюдента, справедливое для малого объема выборки. Вместо истинного значения  $x_0$  (которое редко известно) используют среднее арифметическое

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

Среднее арифметическое – сумма вариантов, деленная на число вариантов. Варианта – численное значение единичного определения.

Единичное отклонение (случайное отклонение):

$$d_i = x_i - \bar{x}.$$

Выборочный метод состоит в вычислении характеристик совокупности на основе наблюдения части ее элементов на основе случайного отбора. Малая выборка – выборка небольшого объема, менее  $20 \div 30$  единиц.

Стандартное (выборочное) отклонение малой выборки отдельного определения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

отклонение среднего результата:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

Квадрат отклонения называют дисперсией.

$S^2$  – выборочная дисперсия отдельного определения;

$S_{\bar{x}}^2$  – выборочная дисперсия среднего значения, служащая для оценки воспроизводимости.

Для малых выборок для определения границ доверительного интервала используют  $t$ -распределение Стьюдента

$$\bar{x} - t_{P,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} < x_0 < \bar{x} + t_{P,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}},$$

где  $t_{p,f}$  – коэффициент Стьюдента (коэффициент нормированного отклонения) для данной доверительной вероятности  $P$  и вариантности  $f=n-1$ .

Истинное значение  $x_0$  или генеральное среднее находится в пределах, которые называются доверительные границы.

### Обнаружение промахов

Используют  $Q$ -критерий. Если  $x_i$  значительно отличается от других и среднего, то рассчитывают разность с ближайшим значением по отношению к размаху  $R = x_{\max} - x_{\min}$ .

$$Q = \frac{x_{\min+1} - x_{\min}}{R} \text{ для сомнительного минимального значения,}$$

$$Q = \frac{x_{\max} - x_{\max-1}}{R} \text{ для сомнительного максимального значения,}$$

$$Q = \frac{x_i - x_{i\pm 1}}{R} \text{ в общем случае.}$$

Если  $Q > Q_{\text{табл}}$ , то подозреваемый результат является грубой ошибкой и его следует исключить при расчете  $\bar{x}$ .

### Сравнение двух средних (критерий Фишера)

Используют  $F$ -критерий. Вычисляют  $S_1^2/S_2^2 = F$ . Если  $F > F_{\text{табл}}$ , то при заданной вероятности и числе степеней свободы существует значительная разница, то есть  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  сравнивать между собой нельзя. Они принадлежат разным генеральным совокупностям.



## ЛЕКЦИИ № 7-8

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Основаны на изучении явлений, происходящих при взаимном превращении электрической и химической форм движения материи. К ним относятся потенциометрия, кондуктометрия, амперометрия, вольтамперометрия, электролиз и кулонометрия.

#### Кондуктометрия

##### *Электропроводимость растворов электролитов*

Электропроводимость обусловлена направленным движением ионов в электрическом поле, создаваемом электродами, погруженными в раствор: катионы движутся к отрицательному электроду (катоде), анионы – к положительному электроду (аноду).

К электролитам применим закон Ома (Ohm) для внутреннего участка электрической цепи:

$$\frac{1}{C} = R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S} = \frac{k}{\kappa},$$

где  $C$  – электропроводимость (Сименс, См, Siemens, S, Ом<sup>-1</sup>);

$R$  – электросопротивление (Ом, Ohm, Ω);

$\rho$  – удельное электросопротивление (Ом·м, Ω·m);

$l$  – длина проводника (м, m);

$S$  – площадь поперечного сечения проводника (м<sup>2</sup>, m<sup>2</sup>);

$\kappa$  – удельная электропроводимость (Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>, Ω<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>);

$k$  – константа ячейки для измерения электропроводимости ( $k = \frac{l}{S}$ , м<sup>-1</sup>, m<sup>-1</sup>).

Удельная электропроводимость зависит от природы растворенного

вещества, растворителя, концентрации, температуры. Зависимость от концентрации имеет куполообразный характер, имеющая максимум в районе  $c = 5$  моль/л.  $\kappa$  – аддитивная величина, например,

$$\kappa (\text{раствор}) = \kappa (\text{вещество}) + \kappa (\text{растворитель}).$$

Удельная электропроводимость связана с эквивалентной электропроводимостью  $\lambda$  выражением:

$$\lambda = \kappa \cdot V,$$

где  $V$  – разведение, величина, обратная концентрации,  $V = \frac{1}{c}$  ( $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Единицы измерения  $\lambda$  в СИ:  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . С увеличением разведения (уменьшением концентрации) эквивалентная электропроводимость и сильных, и слабых электролитов возрастает. Для сильных – стремится к некоторому пределу, называемому эквивалентной электропроводимостью при бесконечном разведении  $\lambda_0$ . При этих условиях, как установил Кольрауш, катионы и анионы движутся не зависимо друг от друга с их индивидуальными скоростями. Эквивалентная электропроводимость бесконечно разбавленного раствора определяется суммой подвижностей катиона  $\lambda_0^+$  и аниона  $\lambda_0^-$ :

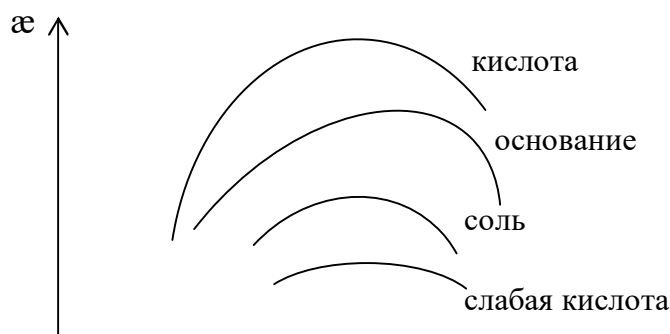
$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-.$$

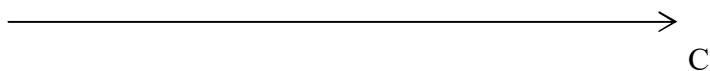
Большинство катионов и анионов в водных растворах имеют мало различающиеся друг от друга подвижности в пределах  $40 \div 70 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  при температуре  $25^\circ \text{C}$ . Аномально высокими подвижностями обладают ионы воды (растворителя) ввиду эстафетного механизма переноса заряда, при котором диполи воды ориентируются в цепочные структуры в электрическом поле электродов:  $\lambda_{0, \text{OH}^-} = 198,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda_{0, \text{H}^+} = 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

При измерении электропроводимости (например, электролитов) различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование. В первом случае это метод исследования чистых веществ и растворов, во втором – титриметрический метод количественного анализа, в котором эквивалентное состояние фиксируется по электропроводимости системы.

В данном методе аналитическим сигналом является электрическая проводимость  $S$  исследуемой системы.

$\kappa$  – индивидуальная характеристика вещества раствора, зависящая от концентрации  $c$ . В водных растворах зависимость  $\kappa - c$  для сильных электролитов куполообразна: начальный рост удельной электропроводимости связан с увеличением числа переносчиков зарядов, а снижение – с увеличением вязкости и ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия.





Для смеси  $\kappa$  – аддитивная величина, определяемая подвижностью  $i^{\text{го}}$  иона  $\lambda_i$  и его концентрацией  $c_i$ :

$$\kappa = \frac{\sum \lambda_i \cdot c_i}{1000}.$$

Если  $c_i$  – молярная концентрация, то  $\lambda_i$  измеряется в  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , а  $\kappa$  в  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Подвижность иона  $\lambda_i$  определяется скоростью его движения  $U_i$ . Абсолютная скорость движения иона  $U_i^0$  – скорость при единичной (1 В/см) напряженности внешнего электрического поля.

$$\lambda_i = U_i \cdot F,$$

$$U_i = U_i^0 \cdot \frac{V}{\ell},$$

где  $F$  – число Фарадея, 96485 Кл/моль,

$V$  – разность потенциалов,

$\ell$  – расстояние между электродами.

Максимальная подвижность иона  $\lambda_i^0$  наблюдается в бесконечно разбавленном растворе ( $c \rightarrow 0$ ), в котором ион движется независимо от других ионов. Сумма подвижностей катиона и аниона есть эквивалентная (молярная) электропроводимость электролита  $\lambda$ :

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-,$$

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0.$$

Последнее уравнение выражает закон независимого движения ионов Кольрауша. Эквивалентная электропроводимость раствора убывает с ростом концентрации по уравнению

$$\lambda_c = \lambda^0 - a\sqrt{c},$$

где  $a$  – константа, зависящая от  $\lambda^0$ .

Для большинства ионов в водных растворах составляет  $40 \div 70 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$  и мало зависит от природы иона. Аномально высокой (в несколько раз) подвижностью обладают ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , ионы растворителя, за счет эстафетного механизма переноса заряда от одного ориентированного диполя воды другому. Этим объясняется взаимное положение кривых на рисунке. В соответствии с приведенным уравнением  $\kappa$  убывает в ряду

$$\kappa_{\text{к-та}} > \kappa_{\text{осн.}} > \kappa_{\text{соль}} > \kappa_{\text{сл.к-та}}$$

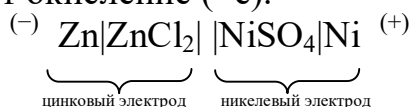
## Потенциметрия

### Электроды и гальванические элементы

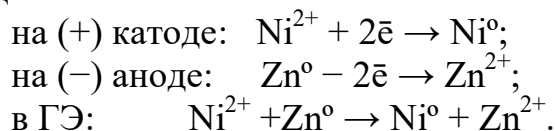
Различают прямую потенциometriю или ионометрию и потенциметрическое титрование. В обоих случаях аналитическим сигналом является величина электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента (ГЭ), системы, в которой химическая энергия превращается в электрическую. В электролизере (в электролитической ванне) происходит обратный процесс превращения электрической энергии в химическую. ГЭ состоит, как минимум,

из двух соединенных электродов. Электродом называют совокупность двух (и более) контактирующих фаз с разной природой проводимости (электронной, ионной, дырочной и т.д.). При обозначении электрода участники электродной реакции перечисляются через запятую; фазы, на границе которых происходит скачок потенциала, отделяют вертикальной чертой, например, никелевый электрод (металлический никель, погруженный в раствор сульфата никеля) обозначают  $Ni^{+2}|Ni$  или  $NiSO_4|Ni$ . Иногда вертикальные линии внутри одного электрода опускают, например, окиснортутный электрод (металлическая ртуть, покрытая оксидом, залита раствором щелочи) обозначают  $Hg, HgO, OH^-$ .

В условной записи ГЭ справа располагают более положительный электрод, катод, на котором при необратимой работе ГЭ протекает реакция восстановления ( $+e$ ). Слева располагают отрицательный анод, на котором происходит окисление ( $-e$ ).



Реакции:



ЭДС ГЭ  $E$  равна разности потенциалов  $\varphi$  на концах цепи:

$$E = \varphi^+ - \varphi^- = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{правого}} - \varphi_{\text{левого}}.$$

Измерить  $\varphi$  отдельного электрода не представляется возможным, поэтому относительный потенциал электрода приводят в справочнике как ЭДС ГЭ, составленного из данного электрода и другого, выбранного за начало отсчета, чаще стандартного водородного электрода. Стандартный электрод – электрод, активности участников реакции для которого равны единице.

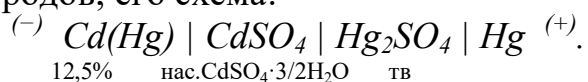
### Измерение ЭДС ГЭ

Для расчета потенциала рабочего (индикаторного) электрода ЭДС ГЭ ( $E_x$ ) измеряют в условиях, близких к равновесным, т.е. в условиях отсутствия тока в цепи. Это достигается использованием компенсационного метода (рис.1), при котором  $E_x$  компенсируется внешним источником  $E$  при сопротивлении магазина сопротивлений  $R_x$ . Гальванометр  $\Gamma$  показывает отсутствие тока. Переключателем  $K$   $E_x$  сравнивают с ЭДС стандартного источника (например, элемента Вестона)  $E_{ст}$ , для которого компенсация наблюдается при  $R_{ст}$ .

$$\text{Из равенства токов } \frac{E_x}{R_x} = \frac{E_{СТ}}{R_{СТ}}, \text{ откуда } E_x = E_{СТ} \cdot \frac{R_x}{R_{СТ}}.$$

Выполнявшийся ранее вручную компенсационный метод в современных приборах реализуется автоматически.

Равновесные условия (или близкие к ним) достигаются также при использовании потенциометров с высоким входным сопротивлением. Элемент Вестона состоит из кадмиевого (амальгамного) и ртутносульфатного электродов; его схема:



В элементе протекает реакция  $Cd + Hg_2^{2+} \leftrightarrow 2Hg + Cd^{2+}$ .

Стандартная ЭДС  $E_B^0 = 0,615 - (-0,403) = 1,018 \text{ В}$ .

Температурная зависимость  $E_B^0 = 1,018 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t^0 - 20^0C)$ .

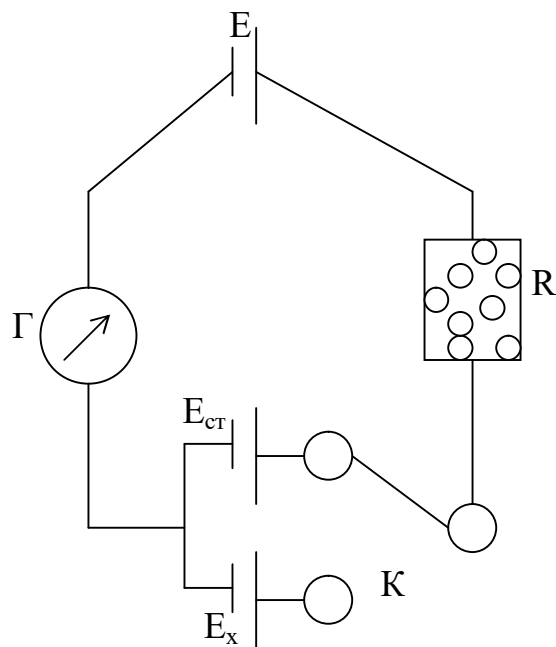
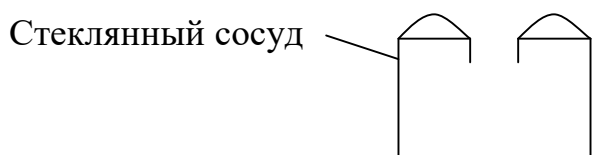
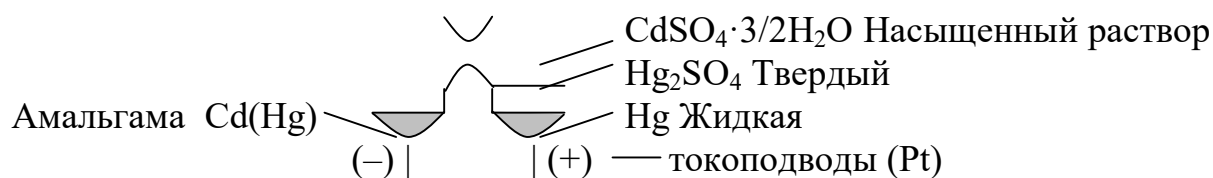


Рис.2. Компенсационная схема

*Конструкция элемента Вестона*





### Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование можно рассматривать как разновидность объемного анализа, точку эквивалентности в котором определяют по точке перегиба кривой титрования – «потенциал индикаторного электрода»  $\varphi_{\text{инд}}$  – «объем титранта»  $V$ . Здесь  $\varphi_{\text{инд}}$  является аналитическим сигналом. При кислотно-основном титровании индикаторными могут быть стеклянный, водородный, хингидронный электроды, обладающие водородной функцией.

Для измерений собирают установку показанную на рис.3. Стакан с известным объемом  $V_x$  исследуемого раствора  $1$  устанавливают на магнитную мешалку  $2$ , ротор которой  $3$  находится в растворе. Индикаторный электрод  $4$  (например, хингидронный) и вспомогательный (например, хлоридсеребряный) помещают в раствор  $1$  и подключают к потенциометру. Бюретку  $6$  с титрантом устанавливают над стаканом. ЭДС собранного элемента  $E$  измеряют каждый раз после добавления очередной порции титранта и установления равновесия. Потенциал хингидронного электрода  $\varphi_{\text{хг}}$  и pH раствора вычисляют:

$$\varphi_{\text{хг}} = E + \varphi_{\text{хс}},$$

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{хг}}^0 - \varphi_{\text{хг}}}{0,059},$$

где  $\varphi_{\text{хс}} = 0,201$  В – потенциал насыщенного хлоридсеребряного электрода;  
 $\varphi_{\text{хг}}^0 = 0,699$  В – потенциал стандартного хингидронного электрода.

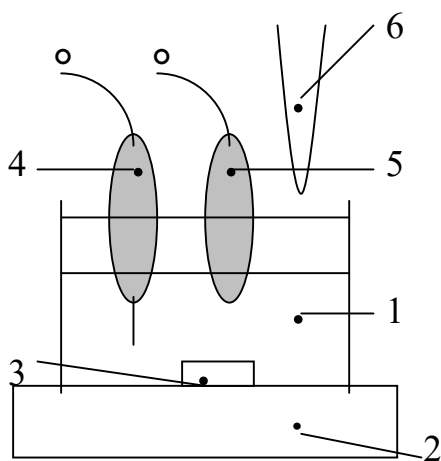


Рис.3. Схема установки для потенциометрического титрования

Типичные кривые титрования сильной кислоты щелочью показаны на рис.4.

Для определения точки эквивалентности можно использовать дифференциальную кривую  $\frac{\Delta\varphi_{\text{ХГ}}}{\Delta V} = f(V)$ , показанную на рис.5, максимум которой соответствует объему титранта  $V_T$  в конечной точке титрования.

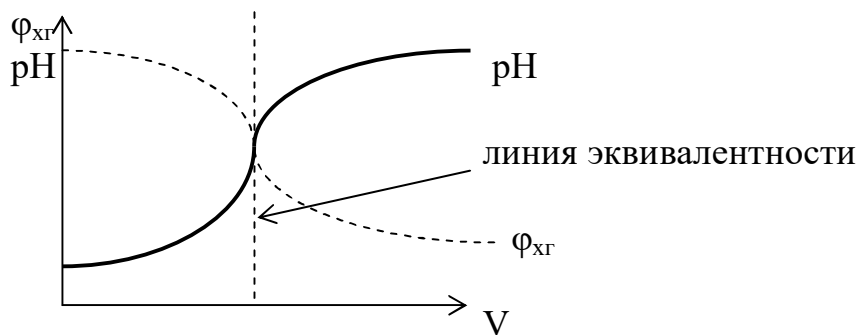


Рис.4. Кривая потенциометрического титрования

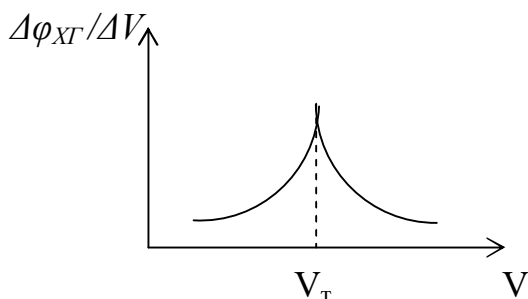


Рис.5. Дифференциальная кривая титрования

Для определения  $V_T$  также можно использовать зависимость  $\Delta V/\Delta\phi_{xГ} = f(V)$ , показанную на рис.6.

Расчет количества определяемого вещества  $x$  аналогичен таковому в титриметрическом анализе:

$$n_x = n_T = N_x \cdot V_x = N_T \cdot V_T = \frac{m_x}{\mathcal{E}_x} = \frac{T_x}{\mathcal{E}_x} \cdot V_x \cdot 1000,$$

где  $n$  – число (моль) эквивалентов;

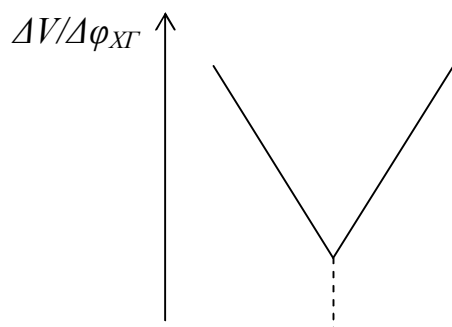
$N$  – нормальность раствора, (моль) экв/л;

$V$  – объем, л;

$m$  – масса, г;

$\mathcal{E}$  – масса эквивалента, г/(моль) экв;

$T$  – титр, г/мл.



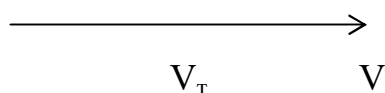


Рис.6. Обратная дифференциальная кривая титрования

### Мембранные электроды

Мембранный электрод представляет собой тонкий слой (м) твердого материала (например, стекло, полимер и т.д.), разделяющий растворы (1) и (2) разного состава или (и) концентрации (рис.7).

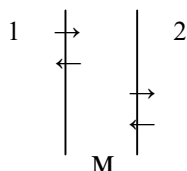
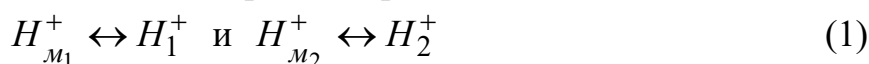


Рис.7. Схема мембранного электрода

Раствор и мембрана могут обмениваться одноименными ионами на обеих границах. Если это только катионы водорода, то равновесиям



соответствуют скачки потенциала

$$\varphi_1 = \varphi_1^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_1^+}}{a_{H_{M_1}^+}} \quad \text{и} \quad \varphi_2 = \varphi_2^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2^+}}{a_{H_{M_2}^+}}.$$

Потенциал мембранного электрода  $\varphi_M$  в целом

$$\varphi_M = \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_1^* - \varphi_2^* + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_1^+} \cdot a_{H_{M_2}^+}}{a_{H_{M_1}^+} \cdot a_{H_2^+}}.$$

Если состав и концентрация раствора (2) (так называемого внутреннего раствора) постоянны ( $a_{H_2^+} = const$ ) и мембрана симметрична ( $a_{H_{M_2}^+} = a_{H_{M_1}^+}$ ) или стабильна ( $a_{H_{M_2}^+} / a_{H_{M_1}^+} = const'$ ), то объединив константы в  $\varphi_M^*$ , получим выражение:

$$\varphi_M = \varphi_M^* + \frac{RT}{F} \ln \cdot a_{H_1^+} \quad (2)$$

Из уравнения (2) следует, что мембранный электрод обладает функцией по соответствующим ионам раствора (1) и может быть для них индикаторным электродом.

Примером мембранного электрода является стеклянный, нашедший широкое применение для измерения рН и концентрации катионов щелочных металлов, а также  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $NH_4^+$ . В равновесие (1) включаются катионы металла  $Me^+$ :



где -  $p$  и  $M$  обозначают раствор и мембрану, независимо от стороны. Можно показать, что потенциал стеклянного электрода  $\varphi_{ст}$ :



$$\varphi_{cm} = \varphi_{cm}^* + \frac{RT}{F} \ln \left( a_{H_p^+} + k \cdot a_{Me_p^+} \right), \quad (4)$$

где  $k$  – константа обмена равновесия (3), значение которой зависит от сорта стекла ( $\sim 10^{-10}$ ). Если  $a_{H_p^+} \gg k \cdot a_{Me_p^+}$ , что справедливо для кислых и слабощелочных растворов вплоть до рН 10÷12, то уравнение (4) упрощается до линейной зависимости потенциала стеклянного электрода от рН раствора (внешнего)

$$\varphi_{cm} = \varphi_{cm}^* + 0,059 \lg(a_{H_p^+}) = \varphi_{cm}^* - 0,059 pH,$$

что показано на рисунке 8.

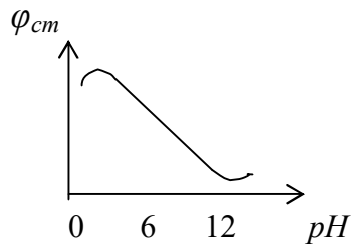


Рис.8. Зависимость потенциала стеклянного электрода от рН раствора

Если, наоборот,  $a_{H_p^+} \ll k \cdot a_{Me_p^+}$ , т.е. в щелочной области, то уравнение (4) упрощается до линейной зависимости  $\varphi_{cm}$  от  $pMe^+$  и стеклянный электрод можно использовать в качестве индикаторного для определения активности катионов металла.

Для измерения потенциала  $\varphi_{cm}$  используют конструкцию, называемую «стеклянный электрод», состоящую из тонкого ( $\sim 0,01$  мм) стеклянного шарика, внутреннего раствора 0,1 н НСl, в который для токоподвода помещен хлоридсеребряный электрод. В исследуемый (внешний) раствор погружают «стеклянный электрод» и электрод сравнения, например, хлоридсеребряный электрод. Электрическая цепь может быть представлена схемой:



Измеряемая ЭДС этого гальванического элемента зависит от ионного состава исследуемого раствора.

На основе различных мембран созданы ионоселективные электроды, важной характеристикой которых является коэффициент селективности, показывающий, во сколько раз данный электрод чувствительнее к определенному иону, чем к другим, посторонним. Высокой селективностью обладают кристаллические мембраны, изготовленные из малорастворимого вещества, имеющего ионную проводимость по определяемым ионам. Например, для фторидного электрода используют мембрану из монокристалла  $LaF_3$ . Отклонений от уравнения Нернста в области концентраций ионов  $F^-$  от  $10^{-6}$  до 1 моль/л не наблюдается даже при тысячекратном избытке посторонних ионов (галогенид-, нитрат-ионов и др.). Ионоселективные электроды применяются для определения ионов в биологических объектах (крови, плазме и т.д.), питьевой воде, при контроле окружающей среды.

Ионоселективный электрод с мембраной из сульфида серебра используют для определения ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{S}^{2-}$  в интервале концентраций  $1 \div 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Модифицирование  $\text{Ag}_2\text{S}$  соответствующими галогенидами делает мембрану чувствительной к ионам  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , а введение сульфидов соответствующих металлов – чувствительной к ионам  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и т.д.

Существуют гетерогенные мембраны, состоящие из малорастворимого активного вещества и инертной матрицы (из эпоксидной смолы, силиконового каучука и др.).

Известны жидкостные ионоселективные мембраны, разделяющие анализируемый и раствор сравнения. Пластиковая гидрофобная основа пропитана жидким ионитом, не смешивающимся с водой. Например, для определения  $\text{Ca}^{2+}$  используют кальциевую соль алкилфосфорной кислоты в качестве ионита, растворенную в диалкилфенилфосфонате.

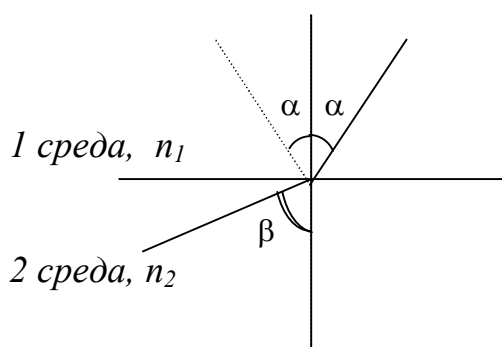
Сконструированы мембранные электроды, чувствительные к газам, для анализа  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  и т.д.

## ЛЕКЦИЯ 9.

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

#### Рефрактометрия

*Преломление света* – изменение направления распространения оптического излучения (света) при его прохождении через границу раздела двух сред.



На протяженной плоской границе раздела однородных изотропных прозрачных (не поглощающих) сред с показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$  преломление определяется двумя закономерностями:

1. Преломленный луч лежит в плоскости, проходящей через падающий луч и нормаль к поверхности раздела.
2. Углы падения  $\alpha$  и преломления  $\beta$  связаны законом Снелля (голландец, 1620):

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta.$$

Позднее Р. Декарт (француз, 1627) установил, что

$$\sin \alpha / \sin \beta = \text{const}$$

и не зависит от  $\alpha$ .

Преломление сопровождается и отражением, при этом энергия падающего луча распределяется между преломленным и отраженным пучками:

$$E_{nad} = E_{np} + E_{omp}.$$

Их интенсивности зависят от  $\alpha$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ , поляризации в падающем пучке. При нормальном падении:

$$\frac{E_{np}}{E_{nad}} = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2}.$$

Например, при прохождении света из воздуха ( $n_1 = 1$ ) в стекло ( $n_2 = 1,5$ ) отношение составляет 96%.

Если угол падения  $\alpha$  равен или больше некоторого значения:

$$\alpha \geq \arcsin(n_2/n_1)$$

(при условии  $n_2 < n_1$ ), то луч не входит в среду 2, “преломления не происходит ( $E_{np} = 0$ )” – явление полного внутреннего отражения ( $E_{np} = E_{omp}$ ).

При любых  $\alpha$ , кроме  $\alpha = 0$ , преломление сопровождается изменением состояния поляризации света, максимальным при угле Брюстера:

$$\alpha = \arctg(n_2/n_1),$$

что используется для получения линейно поляризованного света.

В общем случае  $n$  среды зависит от длины волны  $\lambda$  света (дисперсия света), поэтому при преломлении монохроматического света составляющие его лучи с различными  $\lambda$  идут по разным направлениям.

Показатель преломления – относительная величина, которая определяется отношением скоростей распространения света в средах 1 и 2:

$$n_{21} = c_1/c_2 \text{ или } n_{21} = \sin\alpha/\sin\beta.$$

Если первая среда – вакуум, то показатель преломления называют абсолютным

$$n = c_0/c$$

Тогда относительный показатель равен отношению абсолютных  $n_{21} = n_2/n_1$ . В справочнике приводятся величины  $n$  относительно воздуха, практически мало отличающиеся от абсолютных.

С диэлектрической и магнитной проницаемостью показатель преломления связан выражением:

$$n = \sqrt{\epsilon_\lambda \cdot \mu_\lambda}.$$

Абсолютный показатель преломления среды определяется поляризуемостью составляющих ее частиц, структурой и ее агрегатным состоянием.

Рефрактометр Аббе, основанный на использовании явления полного внутреннего отражения, используют для определения  $n$  жидкостей.

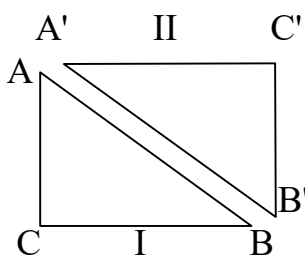


Рис.9. Расположение призм в рефрактометре

Несколько капель исследуемой жидкости помещают между двумя гипотенузными гранями призм I и II. Призма I с отполированной гранью АВ является измерительной, а призма II с матовой гранью А'В' – осветительной. От источника света лучи падают на грань В'С', преломляются и падают на матовую поверхность А'В', вследствие рассеяния света матовой поверхностью в исследуемую жидкость входят лучи различных направлений. Далее лучи, пройдя жидкость, падают на поверхность АВ призмы I (рис.9). Так как  $n_{ж} < n_c$ , то лучи всех направлений, преломившись на границе жидкость – стекло войдут в призму I. Максимальное значение угла преломления  $\beta$  соответствует углу падения  $\alpha=90^\circ$ . По закону преломления Снелля  $n_c \cdot \sin\beta = n_{ж} \cdot \sin\alpha$ . Так как зазор между призмами I и II очень мал, то можно считать, что лучи с наибольшим углом падения являются скользящими, то есть  $\alpha=90^\circ$ , тогда  $n_{ж} = n_c \cdot \sin\beta$ .

В поле зрения трубы справа по ходу луча окажется темнота, слева – свет. Положение границы света и тени определяется соотношением показателей преломления жидкости и стекла. Наблюдая в зрительную трубу, вращением маховика совмещают неокрашенную границу света и тени с перекрестием и по шкале прибора (слева) делают отсчет величины  $n_{ж}$ .

### Основные понятия оптической спектроскопии

*Спектроскопия* - это раздел науки, занимающийся изучением качественного и количественного состава электромагнитного излучения (поглощенного, рассеянного, испускаемого или отраженного веществом). Электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн или по энергии, образует спектр.

Классификацию спектроскопии, как и спектров, проводят по различным признакам. По диапазонам длин электромагнитных волн в спектроскопии выделяют радиоспектроскопию, охватывающую всю область радиоволн ( $\lambda=10^4 \div 10^2$  м); оптическую спектроскопию, изучающую оптические спектры ( $\lambda=10^8 \div 10^4$  м) и включающую в себя инфракрасную и ультрафиолетовую спектроскопию; рентгеновскую спектроскопию ( $\lambda=10^{-8} \div 10^{-10}$  м) и гаммаспектроскопию ( $\lambda=10^{-10} \div 10^{-11}$  м).

По типам исследуемых систем спектроскопию разделяют на атомную, изучающую атомные спектры; молекулярную, изучающую молекулярные спектры; спектроскопию веществ в конденсированном состоянии.

Свойства электромагнитного излучения отражают явления взаимодействия света с веществом.

Электромагнитное излучение обладает одновременно как волновыми, так и корпускулярными свойствами.

Электромагнитные волны представляют собой быстропеременные электрические и магнитные поля, которые изменяются по тому или иному закону в зависимости от свойств источника, испускающие эти поля, и среды, в

которой они распространяются.

Распространение электромагнитных волн подчиняется уравнению Максвелла. Теория Максвелла показывает, что направления электрического  $\vec{E}$  и магнитного  $\vec{H}$  векторов в электромагнитной волне взаимно перпендикулярны.  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$  изменяются так, что они, одновременно проходя через максимум и минимум, распространяются волнообразно с общей скоростью

$$v = c\sqrt{\varepsilon\mu},$$

где  $\varepsilon$  и  $\mu$  – соответственно относительная диэлектрическая и магнитная проницаемость среды;

$c$  – скорость света в вакууме, равная  $3 \cdot 10^8$  м/с.

Под светом обычно понимается электромагнитное излучение в интервале длин волн  $10^{-11} \div 10^{-4}$  м. Электромагнитное излучение в области  $4 \cdot 10^{-7} \div 7,6 \cdot 10^{-7}$  м воспринимается непосредственно глазом и называется видимым светом.

Согласно квантовой корпускулярной теории поглощение, излучение, а также распространение света происходит дискретно – квантами:

$$E = h\nu,$$

где  $E$  – энергия кванта;

$\nu$  – частота колебаний электромагнитной волны;

$h$  – постоянная Планка, равная  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

Излучение и поглощение атомами электромагнитных волн связано с переходами электронов с одних энергетических уровней на другие, причем энергия излучения или поглощения при каждом таком переходе определяется как

$$h\nu_{mn} = E_m - E_n,$$

где  $\nu_{mn}$  – частота электромагнитного излучения, поглощенного (излученного) при переходе электронов с энергетического уровня  $E_m$  на энергетический уровень  $E_n$ .

Если  $m > n$  – происходит поглощение излучения извне.

Совокупность переходов с нижних уровней на верхние дает спектр поглощения, с верхних уровней на нижние – спектр испускания.

Таким образом, в атомах существенную роль играет только движение электронов.

В молекулах наряду с движениями электронов существенную роль играют колебательное и вращательное движения молекулы.

Полная энергия молекулы  $E$  может быть представлена как сумма энергий электронного  $E_{эл.}$ , колебательного  $E_{кол.}$  и вращательного  $E_{вр.}$  движения

$$E = E_{эл.} + E_{кол.} + E_{вр.}$$

Частота излучения молекулами света  $\nu$  будет определяться формулой:

$$\nu = (E_m - E_n) / h = (E_{m(эл.)} - E_{n(эл.)}) / h + (E_{m(кол.)} - E_{n(кол.)}) / h + (E_{m(вр.)} - E_{n(вр.)}) / h$$

Различие в энергии между наиболее низким и первым возбужденным состояниями составляет 2-10 эВ (1 эВ равен  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Дж) для энергий электронного движения; 0,2-2 эВ – для колебательных энергий и  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  эВ –

для вращательных энергий.

Спектральные линии испускания и поглощения, соответствующие электронным переходам, обычно расположены в самой близкой инфракрасной, видимой и ультрафиолетовых областях спектра ( $\lambda=0,1\div 1$  мкм). Линии соответствующие колебательным переходам, лежат в близкой инфракрасной области спектра ( $\lambda=1\div 50$  мкм), а линии чисто вращательного спектра расположены в далекой инфракрасной области спектра ( $\lambda=50\div 2000$  мкм).

Основные компоненты пищевых систем представляют собой сложные органические соединения, поглощательные, излучательные, преломляющие свойства которых определяются в основном специфическими особенностями их состава, структуры, а также характером химической связи.

Присутствие в них таких функциональных групп, как  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{HC}=\text{CH}-$ ,  $=\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$  и др. вызывает поглощение в ближней ультрафиолетовой и видимой областях. Такие ненасыщенные группы называются хромофорными.

Некоторые группы усиливают поглощение, хотя сами не поглощают в данной области спектра (например,  $\text{NH}_2\text{-OH}$ ), они называются ауксохромными.

Ауксохромы могут сдвигать спектр поглощения (и связанный с ним спектр излучения) или в длинноволновую область (батохромный сдвиг), или в коротковолновую (гипсохромный сдвиг), а также вызывать либо увеличение интенсивности (гиперхромный эффект), либо ее уменьшение (гипохромный эффект).

Наличие в молекулах анализируемых веществ сопряженных (конъюгированных) связей оказывает значительное влияние на характер спектров поглощения. Происходит смещение полос поглощения в длинноволновую область спектра с одновременным увеличением интенсивности.

Например, при окислении полиненасыщенных жирных кислот образуются конъюгированные изомеры, поглощающие в области длин волн 230-260 нм.  $\beta$ -каротин, который имеет восемь двойных сопряженных связей, обладает сильным поглощением в видимой области при 420-480 нм, в то время как витамин А, который образуется при расщеплении  $\beta$ -каротина по центральной двойной связи, поглощает только в ближней ультрафиолетовой области.

## Спектрофотометрия

При взаимодействии электромагнитного излучения с веществом всегда имеет место соотношение, выражающее закон сохранения энергии, падающей на вещество в единицу времени, т.е. падающий поток излучения  $\Phi_o$  равен сумме поглощенного  $\Phi_a$ , отраженного  $\Phi_r$  и пропущенного веществом потока  $\Phi_m$ :

$$\Phi_o = \Phi_a + \Phi_r + \Phi_m \text{ или } A + R + T = I$$

$R = \Phi_a/\Phi_o$  – коэффициент поглощения;

$R = \Phi_r/\Phi_o$  – коэффициент отражения;

$T = \Phi_m/\Phi_o$  – коэффициент пропускания.

При прохождении через однородную среду монохроматического

луча света ослабление интенсивности светового потока описывается законом Бугера:

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{o\lambda} \exp(-x_{\lambda}l) \quad \text{или} \quad T_{\lambda} = \exp(-x_{\lambda}l),$$

где  $\Phi_{o\lambda}$  и  $\Phi_{\lambda}$  – соответственно интенсивности падающего и прошедшего через анализируемый слой ( $l$ ) вещества света при монохроматической длине света ( $\lambda$ ).

$x_{\lambda}$  - показатель поглощения.

Объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера устанавливает следующую зависимость:

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{o\lambda} \exp(-x_{o\lambda}cl),$$

где  $c$  - концентрация вещества, моль/л;

$l$  - толщина исследуемого слоя вещества, см.

Логарифм величины обратной пропусканию носит название погашения (экстинции) или оптической плотности  $D$ :

$$D = \frac{1}{T} = \lg \frac{\Phi_{o\lambda}}{\Phi_{\lambda}} = x_{o\lambda}cl.$$

Графическая зависимость « $D$ - $c$ » представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Методом экстраполяции определяют концентрацию анализируемого вещества на градуировочной прямой ( $D$ - $C$ ).

Применяют также метод добавок.

При соблюдении основного закона светопоглощения при постоянной толщине слоя отношение оптических плотностей исследуемого раствора и исследуемого раствора с добавкой будет равно отношению их концентраций:

$$D_x/D_{x+a} = C_x/(C_x+C_a), \text{ откуда:}$$

$$C_x = C_a D_x / (D_{x+a} - D_x),$$

где  $D_x$  - оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{x+a}$  - оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой;

$C_x$  - неизвестная концентрация определяемого вещества в исследуемом растворе;

$C_a$  - концентрация добавки ( $C_{доб}$ ) она связана соотношением:

$$C_a = C_{доб} V_{доб} / V_{x+a}$$

Добавки следует брать в таких количествах, чтобы не происходило «потери точности при вычитании»; минимальная разность  $D_{x+a} - D_x$  должна быть не менее 0,1.

При большом солевом фоне, особенно когда примеси взаимодействуют с реагентом, метод добавок может привести к получению завышенных результатов, из-за отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера.

Приборы, используемые для измерения светопоглощения фотоэлектроколориметры, спектрофотометры, принцип работы которых заключается в преобразовании световой энергии в электрическую с помощью фотоэлементов (явление фотоэффекта).

Спектрофотометры с автоматической записью спектров поглощения позволяют непосредственно получить зависимость  $D$  от  $\lambda$ .

По спектру определяют длину волны максимального поглощения.

Большое число методик фотометрического анализа посвящено также определению микроэлементов (Fe, Ni, Co, Zn, Pb, Mo и т.д.), основанных на предварительном получении окрашенных комплексных соединений с такими реагентами, как дитизон, роданид аммония, диметилглиоксим, ферроцианид калия и др.

Нижний предел обнаружения составляет  $n \cdot 10^{-5}$  моль/л.

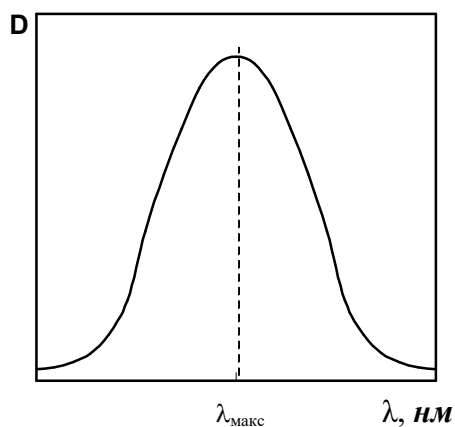


Рис.10. Спектр поглощения

### Атомно-абсорбционный анализ

*Атомно-абсорбционная спектроскопия* — это аналитический метод определения, основанный на поглощении электромагнитного излучения свободными (невозбужденными) атомами.

Атомно-абсорбционный анализ основан на явлении абсорбции резонансного излучения, представляющего собой характеристическое излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень.

В ходе анализа часть анализируемого образца переводят в атомный пар (аэрозоль) и измеряют поглощение излучения резонансного (характеристического) для данного определяемого элемента. Атомный пар получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени. Атомы элемента, находящиеся в плазме в невозбужденном (свободном) состоянии, поглощают характеристическое резонансное излучение определенной для каждого элемента длины волны. В результате этого электрон атома переходит на более высокий энергетический уровень. При этом одновременно пропускаемое через плазму излучение ослабляется.

Основным преимуществом метода является использование резонансного излучения, вследствие чего процесс является высокоселективным.



Поглощение резонансного света атомами описывается законом убывания интенсивности проходящего через плазму монохроматического излучения ( $I_v$ ), которое зависит от толщины слоя плазмы ( $l$ ) и концентрации ( $c$ ) поглощающих световую энергию атомов:

$$I_v = I_0 \exp(-\kappa_v l c),$$

где  $\kappa_v$  – коэффициент поглощения.

$I_0$  – интенсивность падающего на плазму монохроматического излучения.

При преобразовании выражения получаем:

$$A = \lg(I_0/I_v) = \kappa_v l c,$$

где  $A$  – абсорбционность поглощающего слоя плазмы.

Эта зависимость аналогична закону Бугера-Ламберта-Бера и графически выражается прямой линией. Но коэффициенты атомного поглощения характеризуются значениями порядка  $n \cdot 10^8$ , т.е. на три порядка больше молярных коэффициентов светопоглощения для цветных реакций в водных растворах ( $n \cdot 10^5$ ).

Наряду с высокой селективностью, метод практически свободен от эффектов спектрального наложения, характерных для явлений эмиссии, мало чувствителен к изменениям температуры пламени.

Благодаря высокой чувствительности ( $10^{-5}\%$ ) метод позволяет работать с малыми количествами веществ, обладает большой экспрессностью.

Установки для атомно-абсорбционной спектроскопии всегда содержат разрядную трубку (т.е. лампу с полым катодом, изготовленную из определяемого элемента), горелку атомизатор или графитовую кювету, монохроматор, фотоумножитель и выходной измерительный прибор.

Для диспергирования излучений в монохроматорах служат призмы или дифракционные решетки.

Используют главным образом, ультрафиолетовую и видимую область спектра.

Для атомизации различных элементов используют пламя: воздух-пропан, воздух-водород, воздух-ацетилен, оксид азота (I) – ацетилен и др.

При выделении определяемого элемента из исследуемого образца с помощью экстракции или хроматографии можно повысить на порядок чувствительность метода (экстракционно-атомно-абсорбционный вариант).

Выпускают атомно-абсорбционные спектрометры различных типов, с чувствительностью определения элементов 0,01-0,5 мкг/мл.

Приборы комплектуются набором катодных ламп для различных металлов. В основе метода лежит способ построения градуировочного графика. Вначале измеряют абсорбцию эталонных растворов, строят градуировочный график в координатах “А-С” и затем, измерив величину абсорбции анализируемой пробы, находят концентрацию определяемого элемента.

*Атомно-абсорбционный метод* – это универсальный метод определения микроколичеств металлов (и некоторых неметаллов). Описаны методы атомно-абсорбционной спектрометрии около 80 элементов в образцах проб различных отраслей промышленности. Он используется в металлургической, горной, химической, пищевой промышленности, в сельском хозяйстве, экологических

исследованиях, биохимии и медицине, анализе природных, а также промышленных сточных вод на содержание следов металлов.

### Люминесцентный анализ

Явление люминесценции относится к оптической спектроскопии.

По определению С.И.Вавилова «*люминесценцией тела*» в данной спектральной области называют избыток излучения над температурным при условии, что это избыточное излучение обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний».

Такое предельно сжатое и точное определение позволяет отличать люминесценцию от других видов излучения: температурного, рассеяния света (Рэлеевского и комбинационного), отражение света, излучения Вавилова-Черенкова и др., которые прекращаются непосредственно вместе с прекращением возбуждения.

Люминесцировать могут вещества, находящиеся в газообразном, жидком и твердом состоянии.

Люминесценцию классифицируют по различным признакам: а) по методу возбуждения и его характеру; б) по длительности послесвечения; в) по внутриатомным процессам при возбуждении.

Классификация люминесценции по методу возбуждения имеет большое практическое значение в реализации методик анализа. Различают фотолюминесценцию – свечение возбуждаемое ультрафиолетовым или видимым излучением; катодолюминесценцию – свечение, возникающее под действием ускоренных электронов; хемилюминесценцию – свечение, сопровождающее ряд химических реакций; рентгено- и радиолюминесценцию – свечение, возбуждаемое рентгеновскими лучами, или быстрыми частицами, такими как продукты радиоактивного распада, космические лучи.

По длительности послесвечения люминесценцию классифицируют на флуоресценцию, т.е. свечение, затухающее после прекращения возбуждения, и *фосфоресценцию*, свечение, продолжающееся в течение более или менее длительного промежутка времени после прекращения возбуждения.

Квант флуоресценции всегда меньше кванта возбуждения, поглощенного атомом или молекулой на величину энергии, израсходованной на колебания, а длина волны флуоресценции больше длины волны вызывающего ее ультрафиолетового излучения (правило Стокса). Расстояние на графике между максимумами спектра поглощения и спектра люминесценции (флуоресценции) называется Стоксовым смещением, причем спектры могут располагаться изолированно или частично перекрываться.

Сопоглощение (445 нм) и флуоресценция (535 нм) раствора рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>).

По характеру внутриатомных процессов при возбуждении люминесценцию классифицируют на спонтанную, вынужденную и рекомбинационную.

При спонтанной люминесценции излучение возникает при возвращении предварительно возбужденной молекулы (или атома) в невозбужденное

состояние. Излучаемая энергия может быть равна или меньше энергии поглощенного кванта света.

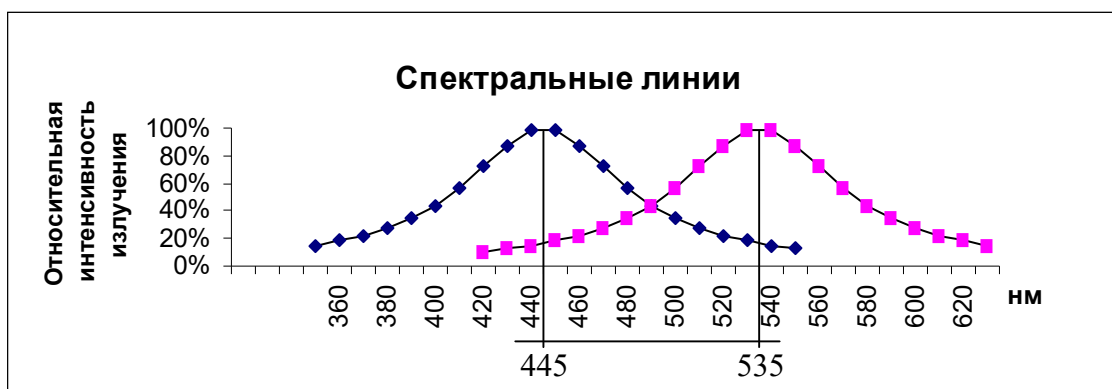


Рис. 11. Стоксово смещение

В процессе вынужденного излучения происходит переход молекулы из возбужденного состояния на промежуточный метастабильный уровень, непосредственный переход с которого на основной (невозбужденный) уровень является запрещенным (маловероятным). На метастабильном уровне молекула находится до тех пор, пока она не будет переведена вынужденным путем на энергетический уровень, переход с которого разрешен.

Длительность этих процессов свечения в значительной мере зависит от температуры. Эти явления, называемые длительным послесвечением или фосфоресценцией, характерны для органических соединений в твердых средах, замороженных и вязких растворах.

Спонтанное и вынужденное излучения, которые наиболее характерны для молекулярных систем, называют молекулярной люминесценцией.

Рекомбинационное свечение характерно тем, что при возбуждении люминесцирующего вещества не происходит перехода молекулы в возбужденное состояние (как при молекулярной люминесценции), а происходит отрыв электронов от люминесцирующего центра с последующей рекомбинацией электронов и ионизированных центров свечения. Наблюдается рекомбинационное свечение в сложных неорганических веществах, называемых кристаллофосфорами, а также в газах.

Важнейшими характеристиками люминесцирующего вещества являются интенсивность люминесценции, спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, выход люминесценции, длительность возбужденного состояния, степень поляризации, поляризационный спектр.

Интенсивность люминесценции ( $J$ ) определяется как суммарное число квантов люминесценции, испускаемое единицей поверхности люминесцирующего вещества в единицу времени.

Для количественного анализа используют зависимость интенсивности люминесценции от концентрации вещества, имеющую линейный диапазон ( $10^{-4}$ - $10^{-7}$  моль/л).

При дальнейшем повышении концентрации выше пороговой сближение молекул вещества приводит к дополнительному расходу энергии на колебательное резонансное взаимодействие, вследствие чего интенсивность

люминесценции падает и наступает концентрационное гашение люминесценции. Оно заметно выражено у органических окислителей. Убывание выхода люминесценции описывается соотношением:

$$\eta = \eta_0 \exp [-K(C-C_0)],$$

где  $K$  – постоянная;

$C_0$  – пороговая концентрация, по достижении которой начинается концентрационное гашение.

Различают и другие виды гашения. Гашение электролитами (введение посторонних веществ).

Гашение кислородом особенно сильно проявляется при свечении таких веществ, как нафталин, антрацен и др. полициклические углеводороды.

Повышение температуры люминесцирующих веществ обычно сопровождается уменьшением выхода свечения. Температурное гашение в той или иной степени проявляется у всех люминесцирующих веществ и лимитируется величиной константы скорости ( $\beta$ ) безызлучательного перехода, определяемой формулой Больцмана:

$$\beta = \beta_0 \exp (-E_A/KT),$$

где  $\beta_0$  – постоянная, не зависящая от температуры;

$K$  – постоянная Больцмана;

$E_A$  – энергия активации.

Определение концентрации вещества проводится методом построения градуировочного графика, методом добавок.

Спектр люминесценции определяется как спектральная плотность излучения люминесцирующего вещества.

$$\Phi_\lambda = d\Phi/d\lambda; \quad \Phi_{hv} = d\Phi/d(h\nu), \quad n_{hv} = dn/d(h\nu),$$

где  $\Phi$  – мощность излучения;

$n$  - число квантов, испускаемых в единицу времени,

$h\nu$  - энергия испускаемых квантов,

$\lambda$  - длина волны.

Спектром возбуждения люминесценции называют зависимость интенсивности люминесценции от энергии квантов (или длины волны) возбуждающего света.

Эффективность процессов преобразования поглощенной в молекулах энергии в излучаемую характеризуется выходом люминесценции, под которым понимают отношение энергии (т.е. мощности или интенсивности излучения  $\Phi_\lambda$ ), к энергии поглощаемой веществом за то же время (т.е. к мощности поглощения  $\Phi_A$ ):

$$\eta = \Phi_\lambda/\Phi_A$$

Энергия возбуждающего света и света люминесценции может измеряться либо в энергетических единицах, например, в джоулях, либо в числах квантов.

Понятие квантового выхода используют только в случае оптического возбуждения.

Квантовый выход люминесценции определяется как отношение числа квантов люминесценции, используемых веществом за единицу времени ( $n_\lambda$ ), к числу квантов возбуждающего света, поглощаемых им за то же время ( $n_n$ ):

$$\eta_{\text{кв}} = n_{\text{л}} / n_{\text{н}}$$

Квантовый выход люминесценции, как правило, меньше единицы вследствие наличия тушения люминесценции (наличия безизлучательных переходов).

При наличии  $N$  возбужденных молекул число квантов люминесценции, испускаемых веществом за единицу времени равно  $\alpha N$  ( $\alpha$  – константа скорости излучательного перехода – вероятность излучательного перехода молекулы).

Число квантов возбуждающего света, поглощаемых веществом за то же время равно  $(\alpha + \beta)N$  ( $\beta$  – вероятность безизлучательного перехода).

Поэтому квантовый выход люминесценции определяется соотношением:

$$\eta_{\text{кв.}} = \lambda N / (\alpha + \beta)N = \alpha / (\alpha + \beta)$$

В случае отсутствия безизлучательных переходов  $\beta = 0$  и  $\eta_{\text{кв.}} = 1$

Однако, чаще всего часть энергии возбуждающего света тратится на развитие безизлучательных переходов, что приводит к тушению люминесценции.

Вещества, обладающие молекулярным свечением, подчиняются экспоненциальному закону затухания (изменение интенсивности свечения  $J$  со временем  $t$  после прекращения возбуждения):

$$J = J_0 \exp [-(t/\tau)],$$

где  $J_0$  – интенсивность свечения в начальной период затухания;

$\tau$  – естественная длительность возбужденного состояния.

Длительность свечения является одним из основных признаков люминесценции, а законы затухания имеют важное значение для исследования кинетики свечения.

*Поляризованной люминесценцией*, называется свечение, у которого амплитуды колебаний светового вектора по двум направлениям, взаимно перпендикулярным направлению распространения лучей, неодинаковы. Степень поляризации люминесценции зависит от природы элементарных излучателей, способа возбуждения, а также от различных деполаризирующих факторов.

Зависимость степени поляризации люминесценции от длины волны называется поляризационным спектром.

Поляризационный спектр каждого соединения является индивидуальным, что позволяет использовать его для качественного анализа.

Люминесцентный анализ используется для определения в пищевых продуктах целого ряда люминесцирующих компонентов: ароматических аминокислот, полиненасыщенных жирных кислот, и продуктов их окисления, витаминов и т.п.

## **ЛЕКЦИЯ 10.** **ХРОМАТОГРАФИЯ**

### **Общие положения**

#### *Адсорбция вещества – основа хроматографии*

Хроматографический метод анализа разработан русским ботаником М.С.Цветом в 1903 г.

*Хроматографию* можно определить как процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частью сорбируется, а сорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется.

При постоянной температуре адсорбция увеличивается с ростом

концентрации растворов или давления газа. Зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора или давления газа при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции*. Типичная изотерма адсорбции приведена на рис.12. Математически эта зависимость может быть выражена *уравнением Лэнгмюра*:

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \quad (5)$$

где  $n$  – количество адсорбированного вещества при равновесии; /

$n_{\infty}$  - максимальное количество вещества, которое может быть адсорбировано на данном адсорбенте;

$b$  – постоянная;

$c$  – концентрация.

По Лэнгмюру на поверхности твердого тела имеется некоторое число мест с минимальной энергией, расположенных через определенные интервалы по всей поверхности. Их число равно  $n_{\infty}$ . На этих местах могут адсорбироваться молекулы из раствора или газа. В области небольших концентраций изотерма линейна. Действительно, при  $bc \ll 1$  знаменатель (5) становится равным единице и уравнение (5) переходит в:

$$n = n_{\infty} bc = \Gamma c \quad (6)$$

Это уравнение линейной адсорбции. Оно соответствует уравнению Генри ( $\Gamma$  – коэффициент Генри). Область линейной адсорбции иногда называют также областью Генри.

Однако известны случаи, когда зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации раствора или давления газа существенного отличается от изображенной на рис.12.

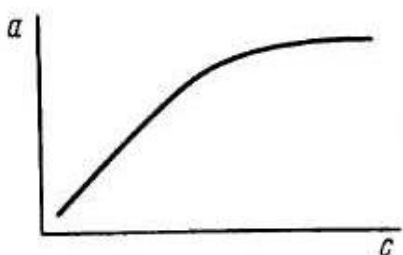


Рис.12. Изотерма адсорбции

Изотерма адсорбции может быть, например, вогнутой или S-образной. Это может быть вызвано образованием на поверхности адсорбента не моно-, а полимолекулярного слоя, что не предусматривается теорией Лэнгмюра, а также тем, что поверхность реальных твердых тел неоднородна, и другими причинами. Несмотря на некоторые существенные ограничения, применимость уравнений (5) и (6) в теории хроматографических процессов остается довольно широкой.

При адсорбции двух или нескольких веществ уравнение (5) для  $i$ -го компонента принимает вид:

$$n = n_{\infty} \frac{b_i c_i}{1 + \sum_{i=1}^{i=m} b_i c_i}$$

Таким образом, количество адсорбированного вещества будет определяться не только его концентрацией, но и сродством к адсорбенту. При адсорбции нескольких веществ проявление сродства особенно заметно, так как возможно вытеснение одних сорбированных веществ другими, обладающими бóльшим сродством, хотя имеющими, может быть, и меньшую концентрацию.

### Классификация методов хроматографии

Различные методы хроматографии можно классифицировать по агрегатному состоянию фаз, способу их относительного перемещения, аппаратному оформлению процесса и т.д. По агрегатному состоянию фаз хроматографические методы обычно классифицируют следующим образом (табл.7).

Таблица 7

#### Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	газообразная	жидкая
Твердая	Газо-адсорбционная хроматография	Жидкостно-адсорбционная колоночная, тонкослойная, ионообменная, осадочная
Жидкая	Распределительная газожидкостная хроматография	Распределительная жидкостно-жидкостная хроматография

По способу относительного перемещения фаз различают фронтальную проявительную, или элюэнтную, и вытеснительную хроматографию.

**Фронтальный метод.** Это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь, например, компонентов *A* и *B* в растворителе *Solv*. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах концентрация вещества – объем раствора, прошедшего через колонку. Эту зависимость обычно и называют *хроматограммой* или *выходной кривой* (рис.13).

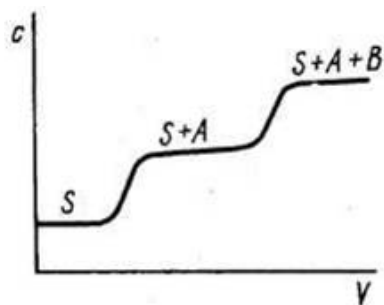


Рис.13. Выходная кривая фронтального

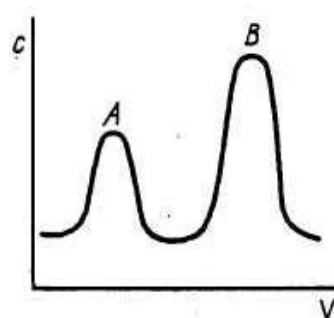


Рис.14. Выходная кривая проявительного анализа



Вследствие сорбции веществ  $A$  и  $B$  сначала из колонки будет вытекать растворитель  $Solv$ , затем растворитель и менее сорбирующийся компонент  $A$ , а затем и компонент  $B$  и, таким образом, через некоторое время состав раствора при прохождении через колонку меняться не будет. Фронтальный метод используется сравнительно редко. Он применяется, например, для очистки раствора от примесей, если они сорбируются существенно лучше, чем основной компонент, или для выделения из смеси наиболее слабо сорбирующегося вещества.

*Проявительный (элюэнтный) метод.* При работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты  $A$  и  $B$  в растворителе  $Solv$ , и колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем  $Solv$ . При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на *зоны*: хорошо сорбирующееся вещество  $B$  занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент  $A$  будет занимать нижнюю часть. Типичная выходная кривая изображена на рис.14.

В газе или растворе, вытекающем из колонки, сначала появляется компонент  $A$ , далее – чистый растворитель, а затем компонент  $B$ . Чем больше концентрация компонента, тем выше пик и больше его площадь, что составляет основу количественного хроматографического анализа. Проявительный метод дает возможность разделять сложные смеси, он наиболее часто применяется в практике. Недостатком метода является уменьшение концентрации выходящих растворов за счет разбавления растворителем (газом-носителем).

*Вытеснительный метод.* В этом методе анализируемую смесь компонентов  $A$  и  $B$  в растворителе  $Solv$  вводят в колонку и промывают раствором вещества  $D$  (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси.

Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является частое наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

#### *Хроматографический пик и элюционные характеристики*

В хроматографии чаще всего используют методику *проявительного (элюэнтного) анализа*, при которой газ или раствор, выходящий из колонки, анализируется непрерывно. Типичная выходная кривая (*хроматограмма*) проявительного анализа приведена на рис.14. Рассмотрим ее более подробно (рис.15).

Если точка  $A'$  соответствует вводу анализируемой пробы,  $A$  – появлению на выходе какого-то несорбирующегося компонента, а  $B$  – появлению анализируемого вещества, то линию  $A'AB$  и ее продолжение  $BF$  называют *нулевой линией*. Кривую  $BDF$  называют *хроматографическим пиком* и характеризуют *высотой, шириной и площадью*. С удовлетворительной точностью контур пика описывается уравнением Гаусса:

$$c = c_{max} e^{-\frac{(V - V_0)^2}{2\mu_{CT}}}, \quad (7)$$

где  $V$  – объем подвижной фазы;

$V_0$  – объем подвижной фазы, соответствующий  $c_{max}$ ;

$\mu_{CT}$  – стандартное отклонение, равное полуширине пика при  $\frac{c_{max}}{c} = e^{1/2}$ .

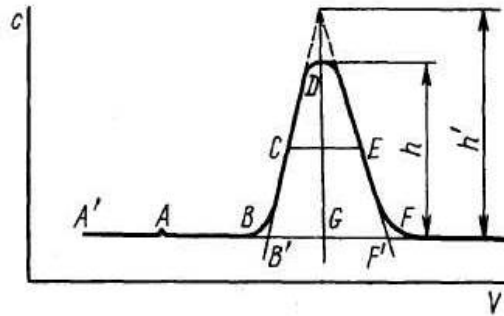


Рис.15. Кривая проявительного анализа (хроматографический пик)

Высотой пика считают либо величину  $h$ , либо  $h'$  (см. рис.15). Последняя равна расстоянию от нулевой линии до точки пересечения касательных к кривой в точках перегиба. Шириной пика называют расстояние между точками контура на половине его высоты ( $CE = \mu_{0,5}$ ) или на какой-то другой отметке по высоте, либо расстояние между точками перегиба ( $\mu_n$ ) или между точками пересечения нулевой линии с касательными к кривой в точках перегиба ( $B'F' = \mu_k = \omega$ ). Соотношения между этими величинами хорошо известны:

$$\begin{aligned} \mu_{0,5} &= 2,36\mu_{CT}; \quad \mu_n = 0,850\mu_{0,5} = 2\mu_{CT}; \\ \mu_k &= 1,700\mu_{0,5} = \omega = 4\mu_{CT}. \end{aligned} \quad (8)$$

Важной хроматографической характеристикой системы является *время удерживания* или пропорциональный ему *удерживаемый объем*. На рис.15 приведенному удерживаемому объему соответствует отрезок  $AG$ , а *общий удерживаемый объем* характеризуется отрезком  $A'G$ .

Если длину отрезка  $A'G$  обозначить  $l$ , то время удерживания  $t_r$  будет равно:

$$t_r = l/U,$$

где  $U$  – скорость движения ленты самописца.

Удерживаемый объем  $V_r$  пропорционален времени удерживания  $t_r$ :

$$V_r = t_r \omega,$$

где  $\omega$  – объемная скорость газа-носителя.

Приведенный удерживаемый объем  $V'_r$ , соответствующий отрезку  $AG$ , определяется соотношением:

$$V'_r = V_r - V_0,$$

где  $V_0$  – пропорционален отрезку  $AA'$ , длина которого  $l_0$ .

Величина  $V_0$  характеризует удерживаемый объем несорбирующего газа, или мертвый обмен колонки.

Приведенному удерживаемому объему соответствует *приведенное время удерживания*  $t'_r$ :

$$t'_r = t_r - t_0,$$

где  $t_0$ , пропорциональное величине  $l_0$ , характеризует время удерживания несорбирующегося газа.

Произведение приведенного удерживаемого объема  $V'_r$  на коэффициент сжимаемости  $j$  называют *эффективным удерживаемым объемом*  $V_{эфф}$ :

$$V_{эфф} = V'_r j.$$

Коэффициент сжимаемости:

$$j = \frac{3}{2} \frac{(p_1 / p_0)^2 - 1}{(p_1 / p_0)^3 - 1},$$

где  $p_1$  и  $p_0$  – соответственно давление на входе в колонку и на выходе из нее.

Важной характеристикой является абсолютный удельный удерживаемый объем  $V_m$ , рассчитываемый по формуле:

$$V_m = \frac{V_{эфф}}{m} \frac{273,16}{T_k}, \quad (9)$$

где  $m$  – масса адсорбента;  $T_k$  – температура колонки.

Величина  $V_m$  не зависит от геометрических параметров колонки и может быть использована для качественной характеристики системы адсорбент – адсорбированный газ. Однако на эту величину заметное влияние оказывают случайные факторы. В значительно меньшей степени они влияют на *относительный удерживаемый объем*, равный отношению абсолютно удельного удерживаемого объема исследуемого вещества  $V_{m,i}$  к соответствующему объему вещества, принятого за стандарт,  $V_{m,ст}$ :

$$V_{отн} = \frac{V_{m,i}}{V_{m,ст}}. \quad (10)$$

Значения относительных удерживаемых объемов приводятся в справочных таблицах.

Полнота разделения двух компонентов количественно может быть выражена *критерием разделения*  $K$ :

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}} = \frac{\Delta V_r}{\mu_{об,0,5(1)} + \mu_{об(1),0,5(2)}}, \quad (11)$$

где  $\Delta l$  или  $\Delta V_r$  – расстояние между максимумами пиков разделяемых элементов;

$\mu_{0,5}$  – полуширина хроматографического пика первого (1) и второго (2) компонентов на половине высоты, а нижний индекс «об» указывает на объемные единицы измерения.

При  $K = 1$  разделение бывает достаточно полным.

Если допустить, что ширина хроматографического пика обоих компонентов примерно одинакова, т.е.  $\mu_1 \approx \mu_2$ , уравнение (11) принимает вид:

$$K = \frac{\Delta V_r}{2\mu_{об,0,5}}.$$

При взаимном перекрытии пиков определение ширины зоны каждого пика становится невозможным (рис.16). В таких случаях рассматривают *степень разделения*  $\Psi$ :

$$\Psi = (h_2 - h_{min})/h_2, \quad (12)$$

где  $h_2$  – высота пика вещества, имеющего меньшую концентрацию;

$h_{min}$  – высота минимума.

Значение тех или иных элюиционных характеристик меняется в зависимости от цели анализа. В качественном анализе основное внимание уделяется определению характеристик удерживания и устранению искажений этих величин за счет второго компонента. В количественном анализе важно, чтобы четкость разделения обеспечивала достаточную точность определения площади или высоты хроматографического пика.

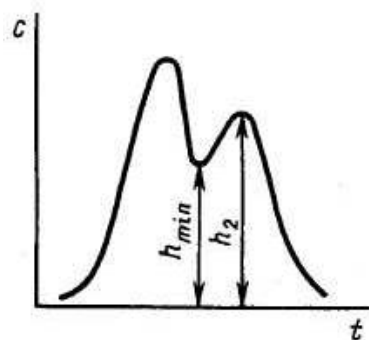


Рис.16. Определение степени разделения  $\Psi$

#### *Основные узлы приборов для хроматографического анализа*

Отечественная промышленность и зарубежные фирмы выпускают большое количество хроматографов самых различных типов. Однако сложные хроматографические установки требуются не всегда. Для проведения хроматографического разделения методами бумажной, тонкослойной и некоторыми другими видами хроматографии используются простые установки, которые могут быть собраны в любой химической лаборатории. Независимо от сложности устройства основными узлами хроматографической установки являются дозатор (система ввода пробы), хроматографическая колонка и детектор. Кроме того, в установке имеются устройства для подачи газ-носителя или растворителя, для преобразования импульса детектора в соответствующий сигнал и некоторые другие.

Дозатор предназначен для точного количественного отбора пробы и введения в нее в хроматографическую колонку. Одним из основных требований к дозатору является воспроизводимость размера пробы и постоянство условий ее введения в колонку. Кроме того, введение пробы не должно вызывать резкого изменения условий работы колонки и других узлов хроматографической установки, а внутренняя поверхность дозатора не должна обладать каталитической или адсорбционной активностью по отношению к пробе.

Газообразные и жидкие пробы обычно вводят с помощью специальных шприцев, прокалывая в месте ввода пробы каучуковую мембрану. Применяются газовые шприцы для газообразных проб и микрошприцы для жидких. Микрошприцы позволяют вводить в хроматограф пробы объемом от долей до десятков микролитров. Нередко в лабораторной практике в качестве дозатора применяется медицинский шприц.

Твердые пробы вводятся в хроматограф или после перевода их в раствор, или непосредственным испарением пробы в нагретом дозаторе, куда она вводится с помощью игольного ушка. Известны и другие устройства.

В хроматографической колонке происходит разделение компонентов. Колонки весьма различны по форме, размерам и конструкционным материалам. Применяются прямые, спиральные и другие колонки длиной от 1÷2 м (и менее) и до нескольких десятков метров. Внутренний диаметр колонок составляет обычно несколько миллиметров. В зависимости от свойств анализируемой системы в качестве конструкционных материалов для колонок чаще всего используют сталь, латунь, медь, стекло и др. Материал колонки должен обладать определенной химической инертностью по отношению к компонентам пробы, например, медные колонки будут непригодны при разделении ацетиленсодержащих смесей.

Адсорбент, наполняющий колонку, должен обладать рядом свойств: необходимой селективностью, достаточной механической прочностью, химической инертностью к компонентам смеси и быть доступным. Практически в качестве адсорбентов используются оксид алюминия, силикагели, активированные угли, пористые полимеры на основе стирола, дивинилбензола и т.д. и синтетические цеолиты. Широко используют модифицированные адсорбенты, которые получают обработкой исходных адсорбентов растворами кислот, щелочей, неорганических солей и т.д. Выбор адсорбента зависит от агрегатного состояния фаз, методики хроматографирования и других факторов.

Большое влияние на сорбируемость газа оказывает температура, поэтому хроматографические колонки, как правило, термостатируются, используя обогрев жидкостью или парами кипящей жидкости, воздушное термостатирование или какой-либо другой прием. Обычно термостатирование производится при температурах, значительно превышающих комнатные, однако в некоторых случаях создаются температуры ниже 0°С при разделении низкокипящих газов. В бумажной, тонкослойной и некоторых других видах хроматографии функцию колонки выполняет хроматографическая бумага, тонкий слой сорбента на подложке и т.д.

Детектор предназначен для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку. Показания детектора обычно преобразуются в электрический сигнал и передаются фиксирующему или записывающему прибору, например на ленту электронного потенциометра. Основными характеристиками детектора являются чувствительность, пределы детектирования, инерционность и диапазон линейной зависимости между концентрацией и величиной сигнала. Детекторы подразделяются на дифференциальные, которые отражают мгновенное изменение концентрации, и интегральные, суммирующие изменения концентрации за некоторый отрезок времени.

В интегральных детекторах анализируемый газ на выходе из колонки поглощается каким-либо раствором, а затем анализируется или поглощающий раствор или оставшийся непоглощенный газ. Если носителем является диоксид

углерода, то после колонки газ барботируется через раствор щелочи и измеряется объем газа, не поглощенного этой жидкостью. Достоинствами интегральных детекторов являются их простота и широкая область линейной зависимости показаний детектора от количества вещества. К недостаткам относятся значительная инерционность и низкая чувствительность, в связи с чем, такие детекторы в настоящее время применяются редко.

К группе дифференциальных относятся детекторы по теплопроводности (катарометр), по плотности, по электрической проводимости, пламенный, пламенно-ионизационный (ПИД) и другие ионизационные детекторы, термохимический, пламенно-фотометрический и т.д. Детектор выбирают в зависимости от свойств изучаемой системы, агрегатного состояния фаз и других особенностей.

### **Газовая хроматография**

Подвижной фазой в газовой хроматографии является газ или пар. В зависимости от состояния неподвижной фазы газовая хроматография подразделяется на газо-адсорбционную, когда неподвижной фазой является твердый адсорбент, и газо-жидкостную, когда неподвижной фазой является жидкость, а точнее пленка жидкости на поверхности частиц твердого сорбента.

Как уже отмечалось, в качестве дозаторов в газовой хроматографии используются шприцы и микрошприцы.

#### *Хроматографические колонки и детекторы*

*Колонки.* В газо-адсорбционной хроматографии колонки заполняются твердым сорбентом. Адсорбция газа на твердом сорбенте подчиняется уравнению изотермы адсорбции (5). Строение и свойства сорбентов весьма многообразны. По классификации Киселева к первому типу относятся неспецифические сорбенты, не имеющие на поверхности каких-либо функциональных групп (например, угли), ко второму типу принадлежат сорбенты, имеющие на поверхности заряды (например, гидроксидные группы силикагеля), и к третьему – адсорбенты, имеющие на поверхности связи или группы атомов с сосредоточенной электронной плотностью (например, полимеры с нитрильными группами).

Возможности хроматографического определения вещества в газовой фазе значительно возросли с открытием в 1952 г. метода *газо-жидкостной хроматографии*. При анализе по этому методу анализируемая газовая смесь проходит через колонку, наполненную твердым носителем, на поверхность которого нанесен тонкий слой жидкой фазы. Таким образом, с компонентами пробы здесь взаимодействует уже вещество жидкой пленки, хотя в реальных условиях газо-жидкостной хроматографии компоненты смеси частично взаимодействуют и с твердым адсорбентом.

Эффективность разделения в газо-жидкостной хроматографии зависит главным образом от правильности выбора жидкостной фазы. Строго обоснованных теоретических способов выбора жидкой фазы не существует в связи со сложностью протекающих процессов и недостаточной разработанностью теории растворов. Однако требования к жидкой фазе

предъявляются совершенно определенные. Жидкая фаза должна обладать достаточно высокой селективностью, т.е. способностью разделять смеси компонентов, быть химически инертной по отношению к компонентам смеси и к твердому носителю, оставаться термически устойчивой, не растворять газ-носитель, иметь малую вязкость и быть нелетучей (или иметь летучесть незначительную).

При выборе жидкой фазы полезным оказалось старое правило – «подобное растворяется в подобном». В соответствии с этим правилом для разделения смеси двух веществ выбирают жидкую фазу, близкую по химической природе одному из компонентов. Ограниченность такого подхода для веществ с близкими свойствами или смесями сложного состава очевидна.

В качестве жидкой фазы в газо-жидкостной хроматографии используют вазелиновое масло, силиконовое масло, фталаты (дибутил, диоктил и др.), диметилформамид, трикрезилфосфат и др.

В качестве твердых носителей применяют инертные вещества с развитой поверхностью, но малой микропористостью, чтобы по возможности исключить адсорбцию газа на поверхности. Наибольшее распространение получили носители на основе кизельгура или диатомита. Применяют также стеклянные микрошарики. Для разделения реакционноспособных веществ используется тефлон.

Существенно повышается эффективность разделения в *капиллярной хроматографии*. Название метода связано с тем, что в качестве хроматографической колонки используется капилляр с внутренним диаметром  $0,1 \div 0,5$  мм и длиной в несколько десятков метров. Жидкая фаза наносится непосредственно на стенку этого капилляра, которая в данном случае играет роль носителя. В капиллярной колонке существенно уменьшается сопротивление потоку газа, поэтому появляется возможность увеличить длину колонки и повысить таким образом эффективность разделения. Значительно уменьшается в капиллярной хроматографии объем пробы для анализа и сокращается длительность анализа: метод становится близким к экспрессному.

*Детекторы.* Одним из наиболее распространенных дифференциальных детекторов является катарометр. Принцип его работы основан на измерении сопротивления нагретой платиновой или вольфрамовой нити, которое зависит от теплопроводности омывающего газа. Количество теплоты, отводимое от нагретой нити, при постоянных условиях зависит от состава газа. Чем больше теплопроводность определяемых компонентов смеси будет отличаться от теплопроводности газа - носителя, тем большей чувствительностью будет обладать катарометр. Наиболее подходящим газом – носителем с этой точки зрения является водород, теплопроводность которого значительно превышает соответствующую характеристику большинства других газов. Однако в целях техники безопасности чаще применяется гелий, теплопроводность которого также достаточно высока.

Принцип действия пламенного детектора основан на том, что температура водородного пламени горелки изменяется при попадании в него органических веществ. Наибольшей чувствительностью обладают ионизационные детекторы,

например, пламенно - ионизационный (ПИД), позволяющие обнаруживать до  $10^{-12}$  г. В этих детекторах измеряют электрическую проводимость пламени водородной горелки. Чисто водородное пламя обладает очень низкой электрической проводимостью. При появлении в водороде примесей органических соединений происходит ионизация пламени, пропорциональная концентрации примеси, что легко может быть измерено. Высокая чувствительность детекторов этого типа обусловила их широкое применение. Однако высокая чувствительность ПИД проявляется по отношению только к органическим соединениям, а к неорганическим, таким, как аммиак, сероводород, оксиды серы, кислород, азот и т.д., чувствительность детектора резко падает.

Известны и другие типы детекторов: ультразвуковые, диафрагменные, микрокулометрические и т.д. Для проведения количественных расчетов детектор обычно градуируется.

#### *Качественный анализ*

Хроматографический качественный анализ основан на использовании характеристик удерживания – времени удерживания или пропорционального ему удерживаемого объема и *индексов удерживания*. Для этой цели применяются относительные удерживаемые объемы [см. формулу (10)], которые в значительно меньшей степени, чем абсолютные величины, подвержены действию случайных факторов. Идентификация исследуемых веществ производится сравнением полученных и табличных данных. Условия опыта, естественно, не должны отличаться от тех, в которых были получены табличные данные.

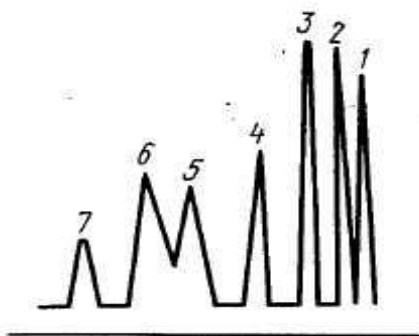


Рис.17. Хроматограммы смеси воды и кислот (115° С):

1 – вода; 2 – муравьиная кислота; 3 – уксусная кислота; 4 – пропионовая кислота; 5 – изомасляная кислота; 6 – *n* – масляная кислота; 7 – изовалериановая к-та

#### *Количественный анализ*

Количественный хроматографический анализ основан на измерении различных параметров пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ – высоты, ширины, площади и удерживаемого объема – или произведения удерживаемого объема на высоту пика. При достаточной стабильности условий хроматографирования и детектирования определяющим параметром пика можно считать его высоту.

Основными в количественной хроматографии являются методы:



нормировки, нормировки с калибровочными коэффициентами, внутренней стандартизации и абсолютной калибровки.

При использовании *метода нормировки* принимают сумму каких-либо параметров пиков, например сумму высот всех пиков или сумму их площадей, за 100%. Тогда отношение высоты отдельного пика к сумме высот или отношение площади одного пика к сумме площадей, умноженное на 100, будет характеризовать массовую долю (%) компонента в смеси. Вполне понятно, что такой метод предполагает существование одинаковой зависимости величины измеряемого параметра от концентрации для всех компонентов смеси.

В *методе нормировки с калибровочными (градуировочными) коэффициентами* за 100% принимается сумма параметров пиков с учетом чувствительности детектора. Различие в чувствительности детектора учитывается с помощью поправочных коэффициентов для каждого компонента. Один из преобладающих компонентов смеси считают сравнительным и поправочный коэффициент для него принимают равным единице. Калибровочные (градуировочные) коэффициенты  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K_i = \frac{P_{cm}\omega_i}{P_i\omega_{cm}},$$

где  $P_{cm}$  – параметр пика (высота, площадь и т.д.) стандартного вещества;

$P_i$  – параметр пика определяемого компонента.

За 100% принимается сумма исправленных параметров  $K_iP_i$  и результат анализа рассчитывается также, как и в методе нормировки.

Наиболее точным является *метод абсолютной калибровки*. В этом методе экспериментально определяют зависимость высоты или площади пика от концентрации вещества и строят градуировочные графики. Далее определяют те же характеристики пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого вещества. Этот простой и точный метод является основным методом определения микропримесей. Кроме того, метод не требует разделения всех компонентов смеси, а ограничивается лишь теми, определение которых необходимо в данном конкретном случае.

*Метод внутреннего стандарта* основан на введении в анализируемую смесь точно известного количества стандартного вещества. В качестве стандартного выбирают вещество, близкое по физико-химическим свойствам к компонентам смеси, но не обязательно являющееся ее компонентом. После хроматографирования измеряют параметры пиков анализируемого компонента и стандартного вещества. Если стандартное вещество не входит в состав анализируемой смеси, массовую долю компонента (%) рассчитывают по формуле

$$\omega_i = \frac{Q_i}{Q_{cm}} 100r,$$

где  $Q_i$  и  $Q_{cm}$  – параметры пиков анализируемого компонента и стандарта соответственно;

$r$  – отношение массы внутреннего стандарта к массе пробы.

*Практическое применение*

Широкое применение и большое значение газовой хроматографии в практике вызвано тем, что с ее помощью можно идентифицировать отдельные компоненты сложных газовых смесей и определять их количественно, выполнение анализа не требует больших затрат времени, и метод является достаточно универсальным. Эффективно используется газовая хроматография в препаративных целях, в физико–химических исследованиях и других областях.

Методом газовой хроматографии анализируют пищевые продукты и продовольственное сырье, нефтяные и рудничные газы, воздух, продукцию основной химии и промышленности органического синтеза, нефть и продукты ее переработки, многочисленные металлоорганические соединения и т.д. Методы газовой хроматографии пригодны для разделения изотопов некоторых элементов, например водорода. Хроматография газов используется в биологии и медицине, в технологии переработки древесины, в лесохимии и пищевой промышленности, в технологии некоторых высокотемпературных процессов и многих других. Газовая хроматография может быть применена для анализа жидкостей после перевода их в пар в условиях работы хроматографической колонки.

Аналитическая реакционная газовая хроматография применяется для анализа сложных многокомпонентных смесей, определения микропримесей, анализа нелетучих соединений (например, различных полимеров), для элементного анализа и т.д.

### **Тонкослойная хроматография**

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ), получивший в настоящее время широкое распространение, был разработан Н.А.Измайловым и М.С.Шрайбер еще в 1938 г.

В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. В 2÷3 см от края пластинки на стартовую линию вносят пробу анализируемой жидкости и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза жидкостной адсорбционной хроматографии. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс следует рассматривать как двумерный.

#### *Основные характеристики ТСХ*

Схема ТСХ и экспериментально определяемые величины, которые характеризуют этот процесс, приведены на рис.18.

Сорбционные свойства системы в ТСХ характеризуются *подвижностью*  $R_f$ , которая рассчитывается из экспериментальных данных (рис.16) по уравнению:

$$R_f = \frac{X_l}{X_f}, \quad (13)$$

где  $X_l$  – расстояние от стартовой линии до центра зоны;

$X_f$  – расстояние, пройденное за то же время растворителем.

Строго говоря, при определении подвижности вместо расстояний  $X_1$  и  $X_f$  следовало бы учитывать скорость движения соответствующих веществ в тонком слое, так как в теории ТСХ принято считать, что скорость движения центра зоны хроматографируемого вещества составляет строго определенную долю скорости движения растворителя. Однако измерение этих величин затруднительно, а значения  $R_f$ , рассчитанные по соотношению (13), так же характеризуют подвижность. По смыслу определения  $R_f$  как свойство, характерное для данной системы, не должно зависеть от концентрации и других факторов. Опыт показывает, однако, что воспроизводимость и постоянство значений  $R_f$  не всегда достаточны, особенно при анализе неорганических ионов. На  $R_f$  влияет качество и активность сорбента, его влажность, толщина слоя, качество растворителя и другие факторы, не всегда поддающиеся достаточному контролю. На практике часто пользуются относительной величиной:

$$R_{f, \text{отн}} = \frac{R_{f,x}}{R_{f,cm}}$$

где  $R_{f,cm}$  - так же рассчитывается по уравнению (13).

Стандартное вещество (свидетель) в том же растворителе наносится на стартовую линию рядом с анализируемой пробой и, таким образом, хроматографируется в тех же условиях.

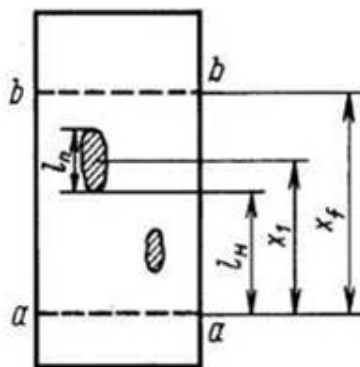


Рис.18. ТСХ – схема:  $a-a$  – стартовая линия;  $b-b$  – граница фронта растворителя в конце опыта; заштрихованные пятна характеризуют положение компонентов в тонком слое в конце опыта

Теоретический анализ показывает, что при небольших значениях  $R_f$  и уменьшении длительности анализа размывание зоны вещества на сорбенте бывает максимальным, следовательно, концентрация вещества будет максимальна и чувствительность анализа увеличится. Уменьшение диаметра зерна в тонком слое приводит к увеличению продолжительности анализа и усиливает диффузное размывание.

#### *Основные элементы установок ТСХ*

Подложки для сорбента (пластинки) обычно изготавливают из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. Одно из достоинств пленки состоит в том, что она прозрачна примерно до 320 нм и это позволяет

проводить прямое фотометрирование многих веществ непосредственно в слое.

Сорбент может быть нанесен на подложку в виде пасты (закрепленный слой), тонкого порошка (незакрепленный слой) или быть приготовленным при обжиге силикагеля на стеклянной пластине.

В качестве сорбента в ТСХ применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу и некоторые другие вещества с высокой адсорбционной способностью. Для характеристики сорбционной активности оксида алюминия часто используется шкала Брокмана, составленная по  $R_f$  стандартного набора красителей. Эффективно применяются в ТСХ в качестве сорбентов жидкие иониты и другие вещества, обладающие ионообменными свойствами и свойствами молекулярных сит (например, сефадексы). Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трех компонентов. Например, при хроматографировании аминокислот используют смесь  $n$  – бутанола с уксусной кислотой и водой, при анализе неорганических ионов – водные буферные растворы, создающие постоянное значение  $pH$ .

В *восходящей хроматографии* растворитель поднимается снизу вверх под действием капиллярных сил, в *нисходящей* – растворитель передвигается по слою вниз под действием и капиллярных и гравитационных сил. *Горизонтальная хроматография* выполняется в виде круговой и со свободным испарением растворителя. В *круговой хроматографии* в центр горизонтально установленной пластинки вносят каплю анализируемой смеси и непрерывно подают растворитель, который под действием капиллярных сил движется в радиальном направлении от центра. Компоненты смеси располагаются в слое в виде концентрических колец.

По окончании хроматографирования непроточным методом зоны на хроматограмме проявляют химическим или физическим способом. При химическом способе пластинку опрыскивают раствором реактива, взаимодействующего с компонентами смеси. При обработке, например, парами йода четко проявляются неперелые соединения. В физических способах проявления используется способность некоторых веществ флуоресцировать под действием ультрафиолетового излучения, часто при добавлении флуоресцирующего индикатора, взаимодействующего с компонентами смеси. Вещества, обладающие радиоактивным излучением, обнаруживаются методом радиоавтографии с помощью различных фотоматериалов (бумаги или пленки). После проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ и дальнейшему анализу.

#### *Качественный анализ*

Проще всего идентификация вещества может быть сделана, если пятно определяемого вещества имеет характерную окраску или определяемое вещество образует на хроматограмме окрашенное пятно под действием специального реактива. Однако число таких веществ, особенно органических, невелико, поэтому метод имеет ограниченное применение.

Наиболее общий подход к качественному анализу основан на значениях  $R_f$ .

Хроматографическая подвижность является чувствительной характеристикой вещества, однако она существенно зависит от условий определения. Эта трудность преодолевается путем опыта в строго фиксированных стандартных условиях, которые регламентируют размер пластин, толщину слоя сорбента, объем пробы, длину пути фронта растворителя и другие факторы. При соблюдении стандартных условий получают воспроизводимые значения  $R_f$ , которые можно использовать в аналитических целях при сравнении с табличными, если они получены в тех же условиях опыта.

Самым надежным является метод свидетелей, когда на стартовую линию рядом с пробой наносятся индивидуальные вещества, соответствующие предполагаемым компонентам смеси. Влияние различных факторов на все вещества будет одинаковым, поэтому совпадение  $R_f$  компонента пробы и одного из свидетелей дает основания для отождествления веществ с учетом возможных наложений. Несовпадение  $R_f$  интерпретируется более однозначно: оно указывает на отсутствие в пробе соответствующего компонента.

#### *Количественный анализ*

Количественные определения в ТСХ могут быть сделаны или непосредственно на пластинке, или после удаления вещества с пластинки. При непосредственном определении на пластинке измеряют тем или иным методом площадь пятна (например, с помощью миллиметровой кальки) и по заранее построенному градуировочному графику находят количество вещества.

Применяют также прямое спектрофотометрирование пластинки с помощью спектроденситометров. Для количественных расчетов также предварительно строят градуировочный график, используя оптическую плотность в центре пятна.

В настоящее время ТСХ является одним из важных методов аналитической химии. Это непревзойденный метод анализа сложных смесей. Он прост по методике выполнения и аппаратуре, экспрессен, не требует для анализа больших количеств веществ.

### **Жидкостно-жидкостная распределительная хроматография**

Жидкостно-жидкостная хроматография, по сути близка к газо-жидкостной хроматографии. На твердый носитель также наносится пленка жидкой фазы и через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают жидкий раствор. Этот вид хроматографии называют жидкостно-жидкостной распределительной хроматографией или просто распределительной хроматографией. Жидкость, нанесенную на носитель, называют неподвижной жидкой фазой, а растворитель, передвигающийся через носитель, – подвижной жидкой фазой. Жидкостно-жидкостная хроматография может проводиться в колонке (колоночный вариант) и на бумаге (бумажная хроматография, или хроматография на бумаге).

#### *Колоночный вариант*

Разделение смеси веществ в жидкостно-жидкостной хроматографии основывается на различии коэффициентов распределения вещества между

несмешивающимися растворителями. Коэффициент распределения вещества равен

$$K_{n,n} = c_n/c_n$$

где  $c_n$  и  $c_n$  – концентрация вещества в подвижной и неподвижной фазах.

Для членов одного гомологического ряда установлены некоторые закономерности в величинах  $K_{n,n}$ . Известна, например, зависимость  $K_{n,n}$  в данном гомологическом ряду от числа атомов углерода.

Поиск несмешивающихся фаз, обеспечивающих разделение, обычно производится эмпирически на основе экспериментальных данных. Широкое применение в жидкостно-жидкостной хроматографии получили тройные системы, состоящие из двух несмешивающихся растворителей и третьего, растворимого в обеих фазах. Такие системы позволяют получать набор несмешивающихся фаз различной селективности. В качестве примера можно привести систему из несмешивающихся между собой гептана и воды, в которую введен этанол, растворяющийся в обоих растворителях.

Хотя в качестве подвижной и неподвижной фаз выбирают растворители, не смешивающиеся между собой, все же во многих системах наблюдается некоторая взаимная растворимость. Чтобы предотвратить процессы взаимного растворения жидкостей в ходе хроматографирования, подвижную жидкую фазу предварительно насыщают неподвижной. Для сохранения неизменного состава фаз применяют также метод химического закрепления неподвижной фазы на сорбенте. При этом используют взаимодействие растворителя с группами ОН на поверхности носителя. Адсорбенты с закрепленной на их поверхности жидкой фазой выпускаются промышленностью.

Эффективность колонки связана с вязкостью, коэффициентом диффузии и другими физическими свойствами жидкостей. С уменьшением вязкости подвижной фазы сокращается продолжительность анализа, но с увеличением вязкости несколько возрастает эффективность. В практике обычно используют маловязкие растворители, так как возрастание эффективности колонок при увеличении вязкости не очень легко.

Носитель неподвижной фазы должен обладать достаточно развитой поверхностью, быть химически инертным, прочно удерживать на своей поверхности жидкую фазу и не растворяться в применяемых растворителях. В качестве носителей используют вещества различной химической природы: гидрофильные носители – силикагель, целлюлоза и др. и гидрофобные – фторопласт, тефлон и другие полимеры. Успешно развивается применение в жидкостно-жидкостной распределительной хроматографии высокого давления.