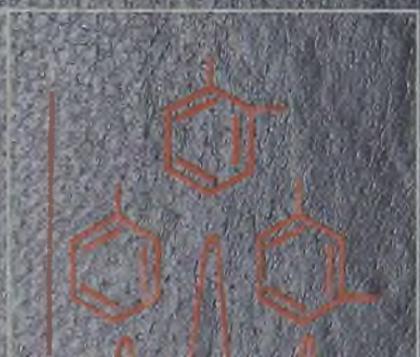


199739

В. Д. ПОНОМАРЕВ

Аналитическая ХИМИЯ



Фундаментальные постоянные

Скорость света в вакууме	c	$2,99792458 (1) \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Диэлектрическая проницаемость вакуума	$\epsilon_0 = (\mu \cdot \text{с}^2)^{-1}$	$8,85418782(5) \cdot 10^{-12} \text{ ф} \cdot \text{м}^{-1}$
Элементарный заряд	e	$1,6021892(46) \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Планка	h	$6,626176(36) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{Гц}^{-1}$
	$\hbar = h \cdot 2\pi$	$1,0545887(57) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Авогадро	L, N_A	$6, 022045(31) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Атомная единица массы	$\text{а. е. м.} = 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} / L$	$1,6605655(86) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,109534(47) \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	m_p	$1,6726485(86) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Фарадея	$F = Le$	$9,648456(27) \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Ридберга	$R_\infty = \mu_0^2 m e^4 c^3 / 8h^3$	$1,097373177(83) \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
Газовая постоянная	R	$8,31441(26) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Нуль на шкале Цельсия	T_0	$273,15 \text{ К (точное значение)}$
Цельсия	$R T_0$	$2,271081(71) \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Нормальная атмосфера	p_0	$1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па (точное значение)}$
Стандартный молярный объем идеального газа	$V_0 = R T_0 / p_0$	$2,241383(70) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k = R/L$	$1,380662(44) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
		$6,6720(27) \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$
Гравитационная постоянная	G	
Ускорение свободного падения	g_n	$9,80655 \text{ м с}^{-2}$
		(точное значение)

Основные законы и уравнения количественного анализа

Закон действующих масс

$$V = K a_A a_X$$

Константа химического равновесия

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^m \cdot a_B^n}$$

Закон эквивалентов

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

Закон Бугера-Ламберта-Бера

$$A = k c l$$

Закон Ома

$$I = V/R$$

Закон Фарадея

$$It = \frac{F m z}{M}$$

Уравнение Нернста-Петерса

$$E = E_0 \pm \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[OK]}{[BOC]}$$

Уравнение Ильковича

$$I = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} l^{1/2}$$

Уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Логарифмы и антилогарифмы чисел в степенной форме

$$N = b \cdot 10^a; \lg N = \lg b + a; \lg(2 \cdot 10^3) = \lg 2 + 3 = 3,3010$$

$$\lg(2 \cdot 10^{-3}) = \lg 2 - 3 = -2,6990$$

$$a = n + m; \text{antilg } a = \text{antilg}(n + m) = \text{antilg } n \times \text{antilg } m;$$

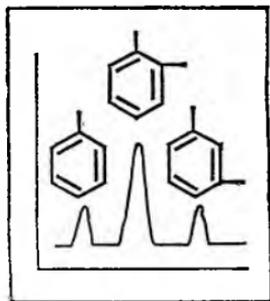
$$a = n - m; \text{antilg } a = \text{antilg}(n - m) = \text{antilg } n \times \text{antilg } (-m)$$

$$2,30 = 2,000 + 0,301; \text{antilg } 2,301 = \text{antilg } 2 \times \text{antilg } 0,30 = 2 \cdot 10^2$$

$$-3,50 = -0,50 - 4,00; \text{antilg } (-3,50) = \text{antilg } (0,50) \cdot \text{antilg } (-4,00) = 3,17 \times 10^{-4}$$

В. Д. ПОНОМАРЕВ

Аналитическая ХИМИЯ



В двух частях

1 часть.

Теоретические основы.

Качественный анализ

2 часть.

Количественный анализ

756

В. Д. ПОНОМАРЕВ

Аналитическая химия

Количественный
анализ



ДОПУЩЕНО ГЛАВНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ
УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ МИНИСТЕРСТВА
ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР В КАЧЕСТВЕ
УЧЕБНИКА ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ИНСТИТУТОВ
И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ФАКУЛЬТЕТОВ
МЕДИЦИНСКИХ ИНСТИТУТОВ

МОСКВА
«ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1982

ББК 24.4
П56
УДК 543(075.8)

Рецензенты:

кафедра физической и аналитической химии Харьковского фармацевтического института (зав. кафедрой проф. В. Д. Безуглый), кафедра токсикологической и аналитической химии Рязанского медицинского института (зав. кафедрой доц. Т. М. Моисеева) и доц. З. Г. Калугина (Пермский фармацевтический институт)

Пономарев В. Д.

П56 Аналитическая химия в (двух частях). Учебник для фармац. и фак. мед. ин-тов. — М.: Высш. школа, 1982. Ч. 2. Количественный анализ. 288 с., ил.

В пер.: 90 к.

В первой части изложены основы теории аналитической химии и химические методы качественного анализа.

Во второй части описаны химические (гравиметрические, титриметрические) и инструментальные (оптические, электрометрические, хроматографические) методы количественного анализа неорганических и органических соединений, принципы анализа смесей веществ. Уделено внимание метрологическим вопросам аналитической химии и методам планирования эксперимента.

П $\frac{1804000000-347}{001(01)-82}$ 50—82

ББК 24.4
543

ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

1. ЗАДАЧИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Аналитическая химия — наука о методах определения качественного и количественного состава веществ и материалов, идентификации и установления структуры химических состояний. Количественный состав и структура веществ и их идентичность определенному образцу устанавливаются с помощью количественного анализа. Количественный анализ предусматривает измерение определенных характеристик веществ и материалов, например количества металла в сплаве или руде, температуры плавления вещества, количества примесей в веществе и т. д.

От характеристик веществ и материалов зависит их пригодность к применению. Так, полупроводниковые материалы должны содержать очень малые количества примесей (не более $10^{-8} \div 10^{-9} \%$), иначе они теряют свои свойства; для внутривенного вливания в медицине применяют 0,9 %-ный раствор NaCl, снижение или увеличение концентрации NaCl приводит к нежелательным последствиям для больного человека; температура плавления лекарственного препарата «камфора» $178,4^\circ$, изменение температуры плавления свидетельствует о примесях в препарате и, следовательно, о невозможности применения и т. д.

Количественный анализ позволяет определить соответствие характеристик веществ, лекарств, материалов требованиям нормативно-технических документов. Поэтому количественный анализ — основное средство определения качества веществ и материалов, которое зависит от количества основных компонентов, примесей и т. д. В связи с этим особую важность приобретают метрологические аспекты количественного анализа, к которым относят воспроизводимость и правильность анализа. Нормативно-технические документы разрабатывают на основе результатов анализа стандартных образцов веществ и материалов, отвечающих определенным потребительским требованиям. При этом образец характеризуют как количеством составных частей, примесей, так и физическими константами, например температурой плавления, кипения, спек-

тром поглощения. При идентификации анализируемого образца со стандартным определяют не только количество составных частей исследуемого образца, но и его физические константы.

Методами количественного анализа проверяют правильность технологических процессов, проводя их поэтапный контроль. Каждая стадия технологического процесса оценивается рядом параметров — выходом полупродукта, содержанием примесей, побочных продуктов и т. д. Количественным анализом решают многие вопросы исследовательско-прикладного характера: оценивают содержание ценных веществ в рудах, биологических объектах (растениях), присутствие токсичных веществ в продуктах питания, окружающей среде. Велико научное значение количественного анализа — основного метода химии как науки. С его помощью устанавливают состав и строение веществ, скорость и механизм протекания химических реакций.

2. ПРИНЦИПЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Все количественные аналитические определения основаны на функциональной зависимости аналитических свойств определяемых веществ от их структуры и концентрации, а также на эквивалентности взаимодействия веществ в химических реакциях. Можно выделить три основных принципа количественных определений.

Измерение физических свойств веществ или продуктов их химических реакций. Из физических свойств используют плотность, цвет, электрическую проводимость растворов веществ и др. Интенсивность физического свойства (например, интенсивность окраски раствора) пропорциональна количеству (концентрации) вещества. Измеряя интенсивность свойства, следовательно, можно провести количественное определение вещества.

Измерение количества продукта химической реакции вещества с каким-либо реагентом (по массе осадка, объему газа). Используя закон эквивалентов, по количеству продукта реакции можно рассчитывать количество (концентрации или массу) определяемого вещества.

Измерение объема реагента (газа или раствора реактива), израсходованного на химическое взаимодействие с определяемым веществом. При этом, например, реагент — раствор реактива — добавляют небольшими порциями и устанавливают точку эквивалентности химической реакции. Зная концентрацию и объем реагента, по закону эквивалентов рассчитывают количество (концентрацию или массу) определяемого вещества.

3. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Различают химические и инструментальные методы количественного анализа. В химических методах проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта —

гравиметрические методы, либо объем реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом, — волюмометрические методы.

Гравиметрические методы по способу получения продукта реакции делят на: химиогравиметрические — измерение массы продукта химической реакции; электрогравиметрические — измерение массы продукта электрохимической реакции и термогравиметрические — измерение массы образца при термическом воздействии. Основная операция гравиметрического анализа — взвешивание на аналитических весах.

Волюмометрические методы в зависимости от характера вещества делят на газоволюмометрические — измерение объема газа и ликвидоволюмометрические, или титриметрические, — измерение объема жидкого реагента, израсходованного на взаимодействие с веществом. Термин «титриметрический» получил название от слова *титр*, обозначающий концентрацию веществ в граммах в 1 см³ раствора. Растворы реактивов (жидкие реагенты) с точной концентрацией, используемые в титриметрическом анализе, называют *титрантами* (вторичными стандартами или рабочими растворами). Концентрацию титрантов устанавливают с помощью специальных веществ, обладающих подходящими химическими свойствами, постоянством состава, устойчивостью и называемых *стандартами* (первичными стандартами или установочными веществами). Например, для титриметрического определения оснований применяют титрант — раствор HCl с точной концентрацией, которую устанавливают по точной навеске стандарта Na₂CO₃ или Na₂B₄O₇ · 10H₂O.

Определение точки эквивалентности в титриметрическом анализе проводят *титрованием* — постепенным добавлением титранта к раствору определяемого вещества. При этом точку эквивалентности фиксируют с помощью *индикаторов* химического или инструментального типа. Химические индикаторы изменяют свой цвет в зависимости от pH, окислительно-восстановительного потенциала, при появлении в растворе избытка реагента или исчезновении определяемого вещества. Это служит сигналом о наступлении эквивалентности реакции и окончании титрования. В качестве инструментальных индикаторов используют приборы, фиксирующие pH, окислительно-восстановительный потенциал, электрическую проводимость раствора или другие свойства среды. Методы, в которых используют инструментальные индикаторы, называют инструментальным или физико-химическим титрованием и относят к группе инструментальных методов анализа.

Методы титриметрического анализа основаны на реакциях кислотно-основных, осаждения, окисления — восстановления, комплексобразования. В соответствии с применяемой реакцией их называют кислотно-основным, осадительным, окислительно-восстановительным и комплексиметрическим титрованием. В свою очередь их подразделяют по применяемым реагентам на ацидиметрическое, перманганатометрическое, подометрическое титрование и т. д.

Титрование можно выполнять различным путем. Различают

прямое, обратное и заместительное титрование. При *прямом титровании* к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциями титрант (рабочий раствор). Иногда используют *реверсивное титрование* — титрование раствором определяемого вещества точного объема титранта. При *обратном титровании* используют два титранта. Сначала к анализируемому раствору добавляют избыток титранта I. Непрореагировавший титрант I оттитровывают другим титрантом II. Количество израсходованного на взаимодействие с веществом титранта I определяют по разнице между добавленным и оттитрованным его объемом. Например, NaCl в растворе можно определить прямым титрованием раствором AgNO_3 . Хлорид натрия также можно определить обратным титрованием, добавив к его раствору избыток титранта I — раствора AgNO_3 и оттитровав непрореагировавшую часть AgNO_3 титрантом II — раствором NH_4SCN . Количество израсходованного на взаимодействие с NaCl раствора нитрата серебра V определяют по разнице между добавленным его объемом V_1 и объемом V_2 , оттитрованным раствором NH_4SCN : $V = V_1 - V_2$.

Заместительное титрование применяют в тех случаях, когда прямое или обратное титрование вещества невозможно или вызывает затруднения. К веществу добавляют какой-либо реагент, при взаимодействии с которым количественно выделяется продукт реакции. Его титруют подходящим титрантом. Например, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ определяют путем добавления KI и H_2SO_4 . Выделившийся в результате реакции окисления — восстановления I_2 титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Инструментальные методы количественного анализа делят на физические — определение веществ по их физическим свойствам и физико-химические — проведение химической реакции с веществами и их определение либо по физическим свойствам продукта реакции, либо с помощью физической индикации точки эквивалентности реакции.

В развитие методов количественного анализа громадный вклад внесли русскими и советскими учеными. Все химические методы количественного анализа базируются на законе сохранения массы веществ, открытом М. В. Ломоносовым. Многие методы количественного анализа, особенно оптические и электрометрические, развились благодаря работам И. П. Алимарины, С. Б. Саввина, И. М. Коренмана, Ю. А. Золотова, А. И. Бусева, В. Д. Безуглого и др.

4. ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Чтобы результаты количественного анализа были точными и правильными, необходимо соблюдать ряд условий. Должна быть подобрана подходящая аналитическая реакция или физическое свойство вещества, правильно выполнены все аналитические процедуры, применены достаточно надежные способы измерения ре-

зультатов анализа. К реакциям, применяемым в количественном анализе, предъявляют следующие требования:

1. Реакция должна быть стехиометричной, и результат реакции должен отражать количество анализируемого вещества. Это требование необходимо для того, чтобы можно было рассчитать количество вещества, вступающего в реакцию. Например, калий нельзя определять гравиметрическим путем, осаждая в виде $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ вследствие высокой растворимости осадка в воде — 3,2 г/л (осаждается не количественно). С другой стороны, осаждение BaSO_4 , имеющего низкую растворимость ($1,0 \cdot 10^{-5}$ г/л), широко используется в гравиметрическом анализе благодаря полноте осаждения.

2. Для количественного анализа используют аналитические реакции с выраженным и устойчивым аналитическим эффектом. Например, титрование слабых кислот в воде раствором NaOH не применяют для их количественного определения вследствие малого изменения рН, которое трудно точно зафиксировать индикатором. Титрование сильных кислот, наоборот, сопровождается значительными изменениями рН, что позволяет провести их определение этим методом.

3. Окончание реакции должно определяться достаточно легко и точно. Если оно определяется не точно, то возрастает ошибка анализа. Например, окончание реакции между сильной кислотой и сильным основанием надежно определяется специальными приборами — рН-метрами. Достаточно в этом случае достигнуть нейтральной среды (рН7) в точке эквивалентности.

4. При проведении количественного анализа применяют растворы реактивов с точной концентрацией. Концентрацию титрантов необходимо определять с высокой точностью, для чего применяют стандарты, к которым предъявляются высокие требования: 1) они должны иметь большую молярную массу, так как это позволяет снизить ошибки, возникающие при их взвешивании; 2) постоянный состав, отвечающий определенной формуле и не изменяющийся при хранении, высушивании, взвешивании; 3) они должны легко очищаться кристаллизацией; 4) быть устойчивыми к окислению, не поглощать влагу и CO_2 из воздуха.

Для приготовления титрантов и растворов стандартов применяют также специальные *стандарт-титры* — *фиксаналы*. Фиксанал представляет собой запаянную ампулу, в которую помещено точно 0,1 моля вещества, которое при растворении в 1 дм³ воды образует 0,1 н. раствор. Чтобы приготовить титрант с точной концентрацией, достаточно вставить в мерную колбу воронку, разбить в нее ампулу, а затем смыть содержимое ампулы водой в воронку в мерную колбу и довести раствор в мерной колбе до метки. В настоящее время применяют фиксаналы почти всех титрантов и стандартов.

5. Все процедуры количественного анализа проводят с особой точностью и аккуратностью. При этом необходимо помнить, что любые потери при проведении процедур анализа приведут к искажению его результатов. Отмеривание всех растворов в количе-

ственном анализе осуществляют с помощью специальных объемных измерителей — бюреток, пипеток, мерных колб. Объем растворов замеряют с точностью до 0,01—0,02 см³, используют титранты с концентрацией не выше 0,1 н. Навески веществ берут с точностью до четвертого знака и не менее 0,2 г. Для отмеривания, сжигания, высушивания, фильтрования применяют специальную аналитическую посуду — бюксы, тигли, воронки, фильтры, стаканы, колбы, чашки. Вся химическая аналитическая посуда должна быть идеально чистой.

6. Перед проведением измерений в мерной посуде, на аналитических приборах — весах, фотоколориметрах, спектрофотометрах, рН-метрах и др. — сначала необходимо провести калибровку мерной посуды и настройку приборов. Калибровка и настройка проводятся специальными приемами с помощью стандартов — растворов веществ с известными свойствами: рН, электрической проводимостью, оптическим поглощением, концентрацией и др. Часто при проведении инструментальных определений такие стандарты применяют для построения калибровочного графика, с помощью которого затем определяют концентрацию вещества.

7. При выполнении инструментального анализа используют достаточно интенсивные свойства веществ, что позволяет снизить ошибку, или применяют реакции, приводящие к получению продуктов с интенсивными свойствами.

8. Результаты количественного определения подвергают математической обработке, устанавливая воспроизводимость и правильность анализа.

ГЛАВА II

МЕТРОЛОГИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

5. ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

Метрологией называют науку, изучающую методы измерения величин. Под измерением понимают определение числового значения измеряемой величины, выраженного в определенных единицах. Вопросы метрологии в аналитической химии имеют первостепенное значение. При химическом анализе получают метрологические характеристики веществ и выясняют их соответствие определенным стандартным нормам.

Нормирование качественных и количественных характеристик веществ в СССР осуществляется системой стандартизации, включающей нормативно-техническую документацию — Государственные стандарты — ГОСТ, стандарты общесоюзные — ОСТ, республиканские — РСТ, стандарты предприятий — СТП, технические условия — ТУ. Любое вещество или материал допускается к применению в народном хозяйстве только при наличии утвержденной государственными организациями нормативно-технической документации.

В фармации и медицине основным государственным документом, нормирующим качество лекарственных препаратов, является Государственная Фармакопея СССР (ГФ). В ГФ находятся фармакопейные статьи (ФС) на лекарственные препараты, в которых излагаются официальные (утвержденные государством и включенные в ГФ) методики качественного и количественного анализа, оценки примесей, основные физические константы, дозировки, применение препаратов. Государственная Фармакопея СССР кроме лекарственных препаратов нормирует методики приготовления химических реактивов, применяемых в анализе, общие методы химического и инструментального анализа лекарств.

Аналитическая химия обладает специфическим математическим аппаратом, позволяющим провести метрологическую оценку вещества и определить его соответствие требованиям нормативно-технической документации. При проведении количественного анализа важное место принадлежит его правильности и воспроизводимости. Они тесно связаны с метрологическими параметрами химических реакций, аналитических приборов и измерителей. Все аналитические приборы регулярно подвергаются обязательной государственной проверке в специальных метрологических лабораториях. В случае необходимости проводят настройку и калибровку приборов и измерителей. В задачи аналитической химии как метрологической науки входит следующее:

1) расчет количественного содержания веществ в материалах, элементов, функциональных групп в веществах; 2) определение и расчет правильности и воспроизводимости химического анализа; 3) оценка правильности аналитических приборов и измерителей и их калибровка; 4) разработка метрологических документов, нормирующих качественные и количественные химические показатели веществ и материалов, — государственных стандартов, технических условий, фармакопейных статей; 5) метрологическая оценка применимости химических реакций для целей анализа.

6. ОТБОР ПРОБ ДЛЯ АНАЛИЗА

Существенное место в химическом анализе занимает отбор проб веществ и материалов. Различают несколько видов проб: а) *первичную*, или *генеральную пробу* отбирают на первом этапе от большой массы материала; б) *лабораторную*, или *паспортную пробу* получают после уменьшения генеральной пробы до массы, необходимой для проведения полностью всего анализа; в) *аналитическую пробу* — отбирают от лабораторной для проведения единичного определения. В пробе различают определяемое вещество и основу. Определяемых веществ в пробе может быть несколько. Например, в стали определяют железо, хром, углерод и т. д.

Перед отбором генеральной пробы необходимо определить ее представительность, а при получении лабораторной, кроме того, рассчитать массу пробы, позволяющую провести весь анализ. Под *представительностью* понимают соответствие состава пробы

среднему составу анализируемого материала. Если материал неоднороден, получению представительной пробы необходимо уделить самое серьезное внимание, чтобы результаты анализа отвечали действительному составу материала. Методы отбора представительной пробы зависят от характера материала. Если анализу подвергается жидкость, находящаяся в большой емкости, то перед взятием пробы достаточно ее перемешать. При отборе пробы из нескольких емкостей жидкость в каждой из них перемешивают, отбирают из каждой емкости одинаковые объемы жидкости и смешивают их друг с другом. Если жидкие материалы расфасованы (например, жидкие лекарства во флаконах или ампулах), из определенного числа упаковок каждой серии отбирают по несколько флаконов или ампул, содержимое которых достаточно для проведения трех контрольных и трех арбитражных анализов (в случае проверки серийной заводской продукции). Флаконы вскрывают и жидкость смешивают. Жидкости с осадком перед взятием проб тщательно перемешивают, стремясь, чтобы осадок равномерно распределился по всему объему жидкости, и быстро отбирают пробу. Для отбора проб жидкостей применяют специальные пробоотборники, которые погружают на определенную глубину и захватывают ими порции жидкости.

Пробы вязких материалов отбирают после тщательного перемешивания из верхней, средней и нижней частей массы. Пробы твердых и сыпучих материалов отбирают из разных мест упаковки, стремясь, чтобы были захвачены наружные и внутренние слои материала, которые могут отличаться составом вследствие выветривания, увлажнения и т. д. Так как твердые и сыпучие материалы часто неоднородны и имеют частицы разного размера, рассчитывают представительность пробы. Массу m представительной пробы сыпучих неоднородных материалов определяют по формуле, учитывающей размер частиц r , содержащих определяемое вещество, плотность этих частиц ρ , вероятность нахождения частиц в материале P , относительное стандартное отклонение распределения частиц в массе материала σ :

$$m = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{1 - P}{P \sigma^2}. \quad (1)$$

Например, если в материале по данным предварительного химического и фазового (по размерам частиц) анализа находится 20 % частиц ($P = 0,2$) с определяемым веществом, 80 % — частиц, не содержащих вещества ($1 - P = 0,8$), частицы имеют размер $r = 0,2$ см, плотность $\rho = 2,0$, то при стандартном отклонении, например $\sigma = 0,02$ (2,0 %), масса представительной пробы, достаточно правильно отражающей состав материала, равна:

$$m = 2,0 \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot 0,2^3 \frac{0,8}{0,2 \cdot 0,02^2} = 670 \text{ г.}$$

При определении представительности пробы подобным образом предварительно проводит фазовый анализ материала, определяя

в нем количество (в %) и стандартное отклонение частиц, содержащих определяемое вещество, их размер и плотность материала. Если анализу подвергается биологический материал (растения, части животных), то среднюю пробу отбирают из разных мест биологического материала: берут все части растений, стремясь, чтобы они равномерно были представлены в пробе. Опытным путем установлено, что средняя проба является представительной, если отбираются следующие количества, например, растительного материала: кора и корни цельные — 600—650 г.; кора и корни измельченные — 150—200; листья, травы цельные — 400—600; листья, травы измельченные — 200; цветки — 300 г.

Отобрав представительную первичную пробу сухих материалов, ее измельчают, перемешивают и сокращают до размеров лабораторной пробы. Сокращение обычно проводят *квартованием*. При *квартовании* измельченную пробу высыпают на ровную поверхность, перемешивают, разравнивают в форме квадрата и делят квадрат по диагонали на четыре части. Две противоположные части отбирают, затем с остатком повторяют *квартование* до получения необходимой лабораторной пробы. Масса лабораторной пробы зависит от содержания определяемого вещества и чувствительности применяемой методики анализа. Чем чувствительнее методика, тем меньше масса лабораторной пробы. Подготовив лабораторную пробу, для проведения отдельных анализов из нее отбирают аналитические пробы, которые взвешивают на аналитических или технических весах и подвергают дальнейшей аналитической обработке.

7. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. ВЕСЫ

Все измерения в химическом анализе проводятся с помощью аналитических приборов и мерной посуды. Правильность и воспроизводимость аналитических приборов и измерителей существенно влияет на адекватность результатов химического анализа истинным данным. Химик-аналитик осуществляет текущий контроль за правильностью и воспроизводимостью показаний аналитических приборов и измерителей.

Основным аналитическим прибором являются лабораторные технические и лабораторные аналитические весы. Лабораторные технические весы предназначены для измерения массы тел и выпускаются четырех классов точности. Различают весы с равноплечим коромыслом и двумя чашками и одноплечие — с одной чашкой и противовесом-квадрантом (рис. 1). В равноплечих весах груз на одной чашке уравнивается гирями, которые помещают на вторую чашку до уравнивания. В одноплечих весах груз, положенный на чашку, компенсируют снятием с плеча соответствующего количества грузиков, находившихся на нем. Это осуществляется полуавтоматически с помощью специального дискового устройства. Лабораторные технические весы используют для взвешивания навесок, не требующих высокой точности. Некоторое

марки выпускаемых в СССР лабораторных технических весов и их параметры приведены в табл. 1.

Лабораторные аналитические весы имеют по сравнению с техническими повышенную чувствительность и точность. Существует несколько типов аналитических весов по размерам предельной нагрузки и точности; большегрузные (до 1000 г; точность 1 мг),

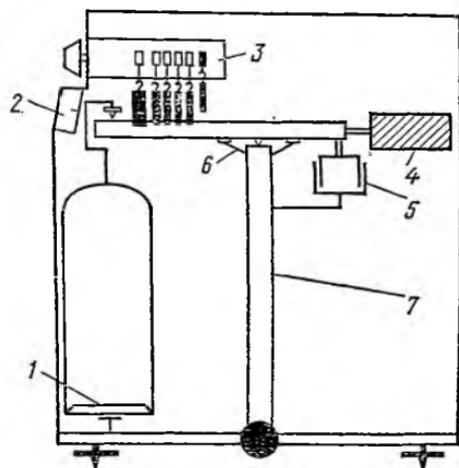


Рис. 1. Схема одноплечих весов:

1 — чашка; 2 — шкала; 3 — балансир;
4 — квадрант; 5 — демпфер; 6 — арретир;
7 — стойка

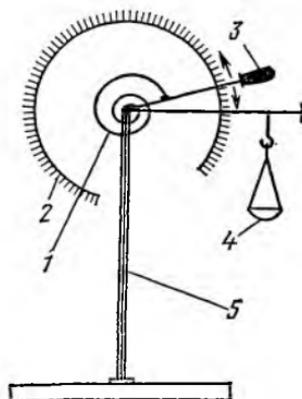


Рис. 2. Схема торсионных весов:

1 — пружина балансира; 2 — шкала;
3 — рычаг балансира; 4 — чашка;
5 — стойка

аналитические (до 100—200 г; 0,1 мг), полумикроаналитические (до 50—100 г; 0,01 мг), микроаналитические (до 20—30 г; 0,001 мг), ультрамикроаналитические (до, 0,01 г; 0,00001 мг).

Таблица 1

Основные марки лабораторных технических весов

Наименование	Тип	Предельная нагрузка, г	Диапазон измерений, г	Погрешность измерений, мг
Весы технические 1-го класса равноплечие	ВЛТ-1кг-1	1000	50—1000	—
Весы технические аптечные	ВЛ-4	1000	50—1000	50
Весы технические 2-го класса ручные	ВР-5	5	0,1—5	5
	ВР-20	20	1—20	10
Весы лабораторные квадрантные	ВЛТК-20г	20	0—10	10
	ВЛТК-2кг	2000	0—1000	500

По конструкции различают несколько типов аналитических весов: равноплечие, имеющие две чашки (для груза и для гирь), механическое наложение части гирь и демпферные (успокоитель-

ные) устройства; одностачечные, работающие по принципу квадранта (противовеса) и снабженные механическим устройством для уравнивания груза и противовеса, и торсионные весы (рис. 2), предназначенные для взвешивания малых грузов (до 1000 мг) и работающие по принципу балансирования пружины. Некоторые марки аналитических весов, выпускаемых в СССР, и их метрологические параметры приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные марки лабораторных аналитических весов

Наименование	Тип	Предельная нагрузка, г	Деления шкалы, мг	Погрешность измерений, мг
Весы лабораторные равноплечие 2-го класса (с механическим гиреналожением)	ВЛР-200г	200	0,05	0,5—1,0
Весы лабораторные равноплечие 1-го класса	ВЛАО-200г-1	200	0,01	0,28
Весы лабораторные одностачечные (с предварительным взвешиванием)	ВЛДП-100	100	0,05 (ноннус)	0,1
Весы микроаналитические равноплечие (с механическим гиреналожением)	ВЛМ-1г	1	0,010	0,007
Ультрамикровесы равноплечие с кварцевым коромыслом	ВЛУ-1мг	0,001	0,0005	—
Торсионные весы	ВТ-200	0,2	0,2	0,4
	ВТ-500	0,5	1	1,0
	ВТ-1000	1	1	2,0
Лабораторные образцовые весы 1-го разряда с равноплечим коромыслом	ВЛО-200-1а	200	0,08	—

Наиболее часто в лабораториях используют весы аналитические демпферные электрические (ВЛР-200г, АДВ-200, ВЛА-200), при помощи которых можно быстро и точно отвесить необходимое количество вещества. Они удобны в работе и являются безрейтерными*. Устройство весов ВЛР-200 приведено на рис. 3. На стойку весов 6 призмой опирается коромысло 3, на котором с помощью серег на призмах подвешены две чашки весов 9 с демпферными успокоителями 1 и 5. Демпферные успокоители представляют собой два полых цилиндра, вставленные друг в друга и останавливающие колебания весов. К коромыслу прикреплена стрелка весов 8, на конце которой закреплена микрошкала, отражаемая с помощью оптической системы и электрической лампочки на круглый

* Рейтер — передвижная проволочная накладка на коромысле весов, имеющая определенную массу. В старых марках весов использовалась для их балансировки.

экран 7. На правом плече весов закреплена рейка (балансир) 4, на которую с помощью дискового набора устройства опускают кольца определенной массы. Массу груза на весах определяют тремя приемами: массу в граммах — граммовым аналитическим разновесом, накладываемым на чашку весов; десятых и сотых долей грамма — дисковым наборным устройством и кольцами балансира; тысячных и десятитысячных долей грамма — по положению микрошкалы, рассчитанной на 10 мг и имеющей 100 делений и прикрепленной к стрелке весов, относительно нулевой риски на матовом экране. В нерабочем состоянии, при накладывании и снятии гири и груза, коромысло весов приподнимается и фиксируется на специальных подставках с помощью арретира 2. Это необходимо для того, чтобы не изнашивались и не повреждались призмы коромысла и чашек, от которых зависят чувствительность и точность весов.

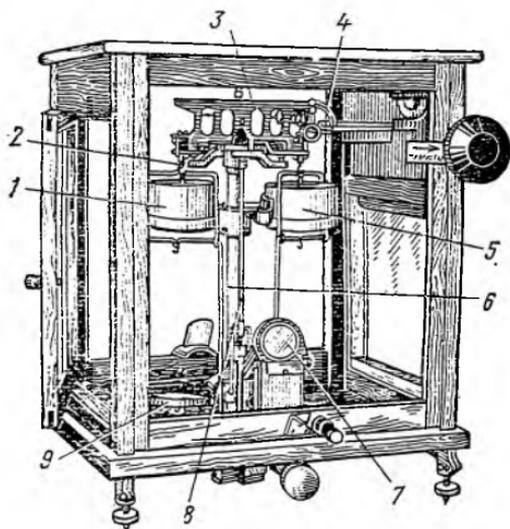


Рис. 3. Схема аналитических весов

весов истинной массе тела — проверяют, либо взвешивая груз с известной массой, либо меняя местами груз и гири (массой 1/10 предельной нагрузки весов) у сбалансированных весов. Правильность весов обеспечивается равенством длин плеч L_1 и L_2 коромысла и равенством масс q_1 и q_2 обеих плеч: $L_1 q_1 = L_2 q_2$ при $L_1 = L_2$ и $q_1 = q_2$. Если плечи имеют разную длину, предположим $L_1 > L_2$, то произведение $L_1 q_1$ окажется больше $L_2 q_2$ при равной массе грузов $q_1 = q_2$ и весы сбалансируют при $q_2 > q_1$. Поэтому правильность равноплечих двухчашечных весов легко проверить, поменяв местами уравновешенные груз и гири. При неравенстве плеч балансировка весов нарушится. Если весы дают неправильные показания, их балансируют специальными приемами.

Погрешность, или воспроизводимость, показаний весов определяют, взвешивая один и тот же груз несколько раз. Полученные результаты обрабатывают приемами математической статистики.

Чувствительность весов характеризуется массой груза, вызывающего отклонение стрелки на 1 деление шкалы. В общем случае чувствительность весов S повышается при увеличении длины плеч L и уменьшается при возрастании нагрузки q и расстояния

между центром вращения коромысла и центром его тяжести h :

$$S = L/(qh). \quad (2)$$

Для уравнивания грузов на весах применяют наборы гирь. Гири изготавливаются пяти классов точности. Гири 1-го и 2-го классов точности предназначены для взвешиваний высшей и высокой точности, 3-го класса — для технических анализов повышенной точности и взвешивания драгоценных металлов, 4-го класса — для взвешивания медикаментов и технических анализов, 5-го класса — торговые и хозяйственные гири. В практике химического анализа обычно используют гири 2-го класса точности. Весы устанавливают на полках, прикрепленных к специальным кронштейнам, монтируемым на капитальных стенах или на тумбах. При работе на весах необходимо соблюдать определенные правила: не разрешается взвешивать грузы массой более 200 г; температура предметов и веществ должна быть комнатной; вещества помещают в специальную тару (бюксы, часовые стекла, тигли) и кладут на левую чашку весов, а разновесы — на правую; гири и взвешиваемые предметы вносят через боковые стенки футляра и ставят и снимают с чашек только при арретировании; нулевую точку весов проверяют до и после каждого взвешивания; предметы и гири во избежание перекоса чашек размещают на их середине. Весы необходимо содержать в чистоте, оберегать от резких ударов, толчков и сотрясений. При взвешивании груз сначала уравнивают гирями, а затем кольцами. Миллиграммы и десятые доли миллиграмма определяют по шкале стрелки весов. Закончив взвешивание, весы арретируют, записывают результат, затем снимают с чашек гири и груз, поднимают кольца, протирают чашки и закрывают дверцы шкафа весов. При работе в лаборатории необходимо пользоваться одними и теми же весами и одним и тем же разновесом. Аналитические весы не реже 1 раза в год должны проверяться представителем палаты мер и весов.

Кроме аналитических весов в химической лаборатории обычно имеются приборы для инструментальных измерений — фотоколориметры, спектрофотометры, потенциометры, пьезографы и др. Метрологической проверке этих приборов необходимо уделять самое серьезное внимание. В инструкциях к приборам описываются способы их проверки, которая осуществляется как химиком-аналитиком, так и представителями метрологической службы. Такую проверку осуществляют двумя способами: а) с помощью специальных химических стандартов, например стандартных буферных растворов с точным рН (при калибровке потенциометров), точно приготовленного раствора дихромата калия (при калибровке спектрофотометров); б) с помощью прецизионных (особо точных) аналитических приборов, с показаниями которых сравнивают показания проверяемого прибора. Отдельные метрологические аспекты инструментального анализа описаны в соответствующих разделах.

8. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ПОСУДА

В практике количественного анализа применяют различную измерительную посуду: мерные колбы, пипетки, бюретки, пробирки, мерные цилиндры.

Мерные колбы рассчитаны на объемы 5, 10, 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 см³. Они бывают различного исполнения — калиброваны на вливание и выливание, иметь пришлифованную пробку. Колбы, откалиброванные на вливание, имеют одну, на выливание — две кольцевые отметки: одну — на объем вливаемого раствора, вторую — на объем выливаемого раствора, равный номиналу колбы. Это объясняется тем, что при выливании часть раствора остается на стенках колбы. В зависимости от точности (качества) различают колбы 1-го и 2-го классов. Допустимые отклонения объема мерных колб приведены в табл. 3. Условные обозначения мерных колб включают исполнение, емкость, класс точности и номер ГОСТа. Например, колба 2-100-2, ГОСТ 1770—74 означает: колба мерная, исполнение 2, емкость 100 см³, 2-го класса точности.

Таблица 3

Допустимые отклонения вместимости мерных колб, см³

Номинальный объем, см ³	Наливные		Отливные		Номинальный объем, см ³	Наливные		Отливные	
	1-го кл.	2-го кл.	1-го кл.	2-го кл.		1-го кл.	2-го кл.	1-го кл.	2-го кл.
5	0,025	0,05	0,05	—	200	0,15	0,30	0,30	0,60
10	0,025	0,05	0,05	—	250	0,15	0,30	0,30	0,60
25	0,03	0,06	0,06	0,12	500	0,20	0,40	0,40	0,80
50	0,05	0,10	0,10	0,20	1000	0,30	0,60	0,60	1,20
100	0,10	0,20	0,20	0,40	2000	0,50	1,00	1,00	2,00

При работе с колбами необходимо в обязательном порядке проводить их калибровку. Заполнение мерных колб, особенно последними порциями раствора, производят осторожно, по каплям, чтобы не добавить излишки растворителя, до совмещения нижнего края мениска раствора с отметкой на колбе. В случае окрашенных растворов совмещают с отметкой верхний край мениска (нижний плохо виден).

Бюретки применяют для титрования и отмеривания точных объемов раствора. В зависимости от назначения различают объемные, весовые, газовые, поршневые и микробюретки. Бюретки могут быть без крана 1, с одноходовым 2, двухходовым 3 или боковым 4 кранами, с запасным резервуаром 5, автоматическим нулем 6 и склянкой 7 (рис. 4). В простейшем виде она представляет собой трубку с делениями, в нижней части которой имеется кран или резиновая трубка с зажимом. Бюретки выпускают двух классов точности: I и II, отклонение в объеме у приборов I класса равно половине цены деления, II класса — цене деления. Титрование

проводят из бюреток, заполненных титрантом до нулевой отметки. Титровать от других отметок не рекомендуется, так как шкала может быть неравномерной. Заполнение титрантом производят через воронку или с помощью специальных приспособлений (автоматический нуль). Перед работой бюретку промывают титрантом и заполняют ее выше нулевого деления, затем сливают титрант по каплям до совмещения нижнего края мениска с нулевым делением шкалы.

Пипетки бывают градуированные и неградуированные и в зависимости от формы, наличия градуировки и объема выпускаются в восьми исполнениях. Из градуированных пипеток можно сливать часть объема, неградуированные рассчитаны на полное сливание.

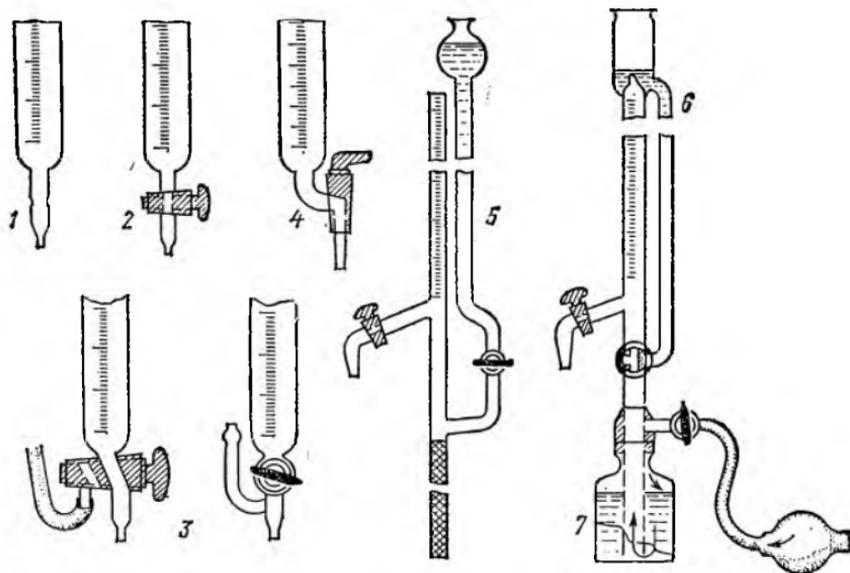


Рис. 4. Виды бюреток

Для специальных целей применяют также неградуированные и градуированные микропипетки на 0,1 и 0,2 см³. Допустимые отклонения объема пипеток зависят от класса точности и равны у пипеток I класса половине цены деления, II класса — цене деления. Пипетки рекомендуется заполнять растворами с помощью специальных резиновых груш. Раствор из пипетки сливают, касаясь ее кончиком стенки заполняемого сосуда. Иногда замедляют скорость сливания раствора, закрывая часть верхнего отверстия пипетки пальцем. Выдуть раствор из пипеток нельзя.

Для не очень точных объемных измерений применяют цилиндры, мензурки, мерные пробирки. *Цилиндры* выпускают с носиком и с пришлифованной пробкой и градуируют на наливание или отливание; допустимые отклонения у первых достигают 1—2 % объема, у вторых — вдвое больше. *Мензурки* градуируют на отли-

вание, допустимое отклонение у них равно 5 % объема. *Мерные пробирки* выпускают номинального объема от 5 до 25 см³, они имеют невысокую точность градуировки.

Калибровка химической мерной посуды проводится по массе воды, вливаемой или выливаемой из нее. Калибруют абсолютно чистую, предварительно высушенную посуду. Мерные колбы проверяют, взвешивая и заполняя водой до совмещения нижнего края мениска с меткой. Из верхней части горлышка фильтровальной бумагой удаляют капли воды, оставшиеся на стенках, и затем повторно взвешивают заполненную колбу на теххимических весах (не менее 2—3 раз). По массе воды q в колбе рассчитывают ее объем V_t , учитывая температуру t , ее плотность ρ (табл. 4): $V_t = q/\rho$.

Таблица 4

Плотность воды при различных температурах

t°, C	$\rho, \text{г/см}^3$	$q_{20}^*, \text{г}$	t°, C	$\rho, \text{г/см}^3$	$q_{20}^*, \text{г}$	t°, C	$\rho, \text{г/см}^3$	$q_{20}^*, \text{г}$
10	0,99973	998,39	17	0,99880	997,65	24	0,99732	996,39
11	0,99963	998,31	18	0,99862	997,51	25	0,99707	996,18
12	0,99952	998,23	19	0,99843	997,34	26	0,99681	995,94
13	0,99940	998,14	20	0,99823	997,18	27	0,99654	995,70
14	0,99927	998,04	21	0,99802	997,00	28	0,99626	995,45
15	0,99913	997,93	22	0,99780	996,80	29	0,99547	995,19
16	0,99897	997,80	23	0,99756	996,61	30	0,99567	994,92

* q_{20} — масса воды, занимающая при 20° С объем 1000 см³.

Вычисленный объем представляет собой истинное значение объема колбы, которым и необходимо пользоваться. В случае калибровки мерной посуды при температуре, отличной от 20 °С, ее объем приводят к объему при 20 °С по формуле

$$V_{20} = q \cdot 1000/q_t, \quad (3)$$

где q — масса воды в мерной посуде, определенная при температуре t ; q_t — масса воды при температуре t , занимающая объем 1000 см³ при 20 °С; V_{20} — объем измерителя (истинный).

Например, при 18 °С масса воды в мерной колбе на 250 см³ равна 248,920 г. Объем колбы при 18 и 20 °С находим, используя данные (ρ_{18} ; q_{20}) табл. 4:

$$V_{18} = q/\rho_{18} = 248,920/0,99862 = 249,26 \text{ см}^3;$$

$$V_{20} = q \cdot 1000/q_{20} = 248,920 \cdot 1000/997,51 = 249,54 \text{ см}^3.$$

При особо точных расчетах учитывают изменения массы воды и гирь в вакууме и в воздухе, а также объема мерной колбы при разных температурах. В этих случаях используют формулу

$$q = 0,998943 \cdot 1000\rho [1 + 0,000026 (t - 20^\circ \text{C})], \quad (4)$$

где q — истинная масса гирь; ρ — плотность воды при температуре t (°С); 0,000026 — коэффициент кубического расширения

стекла; 0,998943 — постоянный множитель; 1000 — объем мерной колбы на 1 дм³.

Для упрощения расчетов в справочниках * приводятся специальные таблицы вместимости мерной посуды различного объема при разных температурах, в которых учтены изменения массы латунных гирь и объема мерной посуды.

Калибровку пипеток и бюреток производят отмериванием определенного объема воды во взвешенный пустой бюкс, который затем снова взвешивают на аналитических весах. По разнице в массе заполненного и пустого бюкса определяют массу воды, слитой из пипетки или бюретки, и рассчитывают объем пипетки или бюретки.

У градуированных пипеток и бюреток проверяют правильность градуировки. Для этого из пипетки или бюретки сливают в бюкс последовательно 5, 10, 15, 20, 25 см³ воды и т. д. Сливаемую воду в бюксе каждый раз взвешивают и рассчитывают погрешность градуировки пипетки и бюретки. Для бюреток, кроме того, определяют объем 1 капли. Для этого из бюретки в цилиндр на 10 см³ добавляют каплями 3 см³ воды, после чего определяют объем капли делением 3 см³ на число капель воды. Все определения емкости мерной посуды производят не менее трех раз и среднюю величину используют при проведении анализа.

9. СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЕДИНИЦ

В общем случае измерение заключается в сравнении измеряемой и известной величины. Например, при взвешивании вещества на весах сравнивают его массу с массой гирь. Известная величина должна быть выражена в определенных единицах измерения. Например, массу выражают в килограммах. Единицы измерения могут быть основными (независимыми) и производными — получаться из основных. Система единиц представляет собой совокупность единиц измерения, в которой соотношения между основными и производными единицами определяются уравнениями связи. Например, производная единица — кубический метр получается из единицы длины по уравнению $V = l^3$. Кроме того, в систему единиц входят кратные и дольные единицы, обозначаемые приставками. Кратные единицы увеличены, например, в 10² (гекто), 10³ (кило) и т. д. раз, дольные — уменьшены и составляют 10⁻¹ (деци), 10⁻² (санти) и т. д. части основных единиц. Например, кратные и дольные единицы — километр (км), микрометр (мкм), дециграмм (дг), сантиграмм (сг), миллиграмм (мг).

В 1960 г. одиннадцатой генеральной конференцией по мерам и весам была принята *Международная система единиц*, сокращенно обозначаемая СИ. Основные единицы СИ — метр, килограмм, секунда, ампер, кельвин, кандела, позднее был введен моль. Большинство единиц СИ основано на атомных постоянных.

Метр (м) — единица длины, равная 1650763,73 длинам волн излучения атома криптона-86, вызванного переходом между уровнями 2p₁₀ и 5d₅. В химии применяют дольные единицы — дециметр (дм), сантиметр (см), миллиметр (мм), микрометр (мкм), нанометр (нм).

Килограмм (кг) — единица массы, равная международному прототипу килограмма. В химических измерениях чаще всего используется дольная единица — грамм и ее дольные части — дециграмм (дг), сантиграмм (сг), миллиграмм (мг), микрограмм (мкг).

* Например, Лазарев А. И. и др. Справочник химика-аналитика. М., Металлургия, 1976.

Секунда (с) — единица времени, равная 9 192 631 770 периодов излучения, вызванного переходом между двумя уровнями сверхтонкой структуры основного состояния атома цезия-133.

Ампер (А) — единица силы постоянного тока, вызывающего между двумя бесконечно длинными и бесконечно тонкими проводниками, расположенными в вакууме на расстоянии 1 м, силу, равную 2×10^{-7} ньютона на метр длины. В химических измерениях иногда применяют кратные единицы — миллиампер (мА) и микроампер (мкА).

Кельвин (К) — единица температуры, равная $1/273,16$ термодинамической температуры тройной точки воды. Заменяла единицу практической шкалы температур t — градус Цельсия ($^{\circ}\text{C}$), переход от которой к термодинамической шкале T в кельвинах (К) осуществляют по формуле $T = t + 273,16$.

Кандела (кд) — единица силы света, равная силе света, испускаемого $\frac{1}{683}$ см² поверхности абсолютно черного тела при температуре затвердевания платины (2042 К).

Моль (моль) — единица количества вещества, содержащая столько же его элементарных частиц, сколько их содержится в 12 г (0,012 кг) углерода-12. Моль — новая единица СИ, введенная в 1971 году. Введение моля связано с необходимостью различать количество вещества и его массу. Например, моль Hg равен молю Ca, но массы их молей отличаются (200,59 и 40,08 г соответственно). Введение моля в качестве основной единицы СИ унифицировало систему единиц, использовавшуюся в химии.

Единицы СИ легли в основу некоторых производных и внесистемных химических единиц и метрологических характеристик веществ.

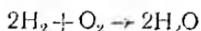
Атомная единица массы (а. е. м.) — масса $\frac{1}{12}$ части атома углерода-12, $(1,6605655 \cdot 10^{-24} \text{ г})$ равна (приближенно) массе простейшего атома водорода ($m_{\text{H}} \approx 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ г}$). Легла в основу углеродной шкалы атомных и молекулярных масс, сменившей употреблявшуюся ранее кислородную шкалу. Переход от а. е. м. к СИ осуществляют с помощью постоянной Авогадро N_A , которая равна частному от деления одного килограмма на а. е. м.: $N_A = 1 / (1,6605655 \times 10^{-27}) = 6,022045 \cdot 10^{26}$, при переходе к граммам — $6,022045 \cdot 10^{23}$. Постоянная Авогадро является численным выражением количества элементарных частиц, содержащихся в 1 моле.

Абсолютная атомная, ионная, молекулярная масса m_A — масса атома, иона, молекулы, выраженная в граммах (или кг). Например, абсолютная атомная масса кислорода равна $2,656 \cdot 10^{-23} \text{ г}$.

Относительная атомная, ионная или молекулярная масса A_r — масса структурного элемента вещества, выраженная в атомных единицах массы. Представляет собой частное от деления абсолютной массы атома, иона или молекулы на а. е. м. Приводится как характеристика элемента в периодической системе. Равнозначна атомному, молекулярному или ионному весу вещества. Например, относительная атомная масса кислорода равна частному от деления его абсолютной атомной массы на а. е. м.: $A_{r,\text{O}} = (2,6557 \cdot 10^{-23}) / (1,661 \cdot 10^{-24}) = 15,994$. Относительные ионные и молекулярные массы веществ находят суммированием относительных масс атомов, входящих в их состав. Например, относительная молекулярная масса воды H_2O равна

$$A_{r,\text{H}_2\text{O}} = A_{r,\text{H}} + A_{r,\text{O}} = 2 \cdot 1,0079 + 15,994 = 18,0098.$$

Относительная эквивалентная масса (эквивалент) \mathcal{E} — относительная масса структурного элемента вещества, эквивалентная в химической реакции одному атому водорода или одному электрону. Эквивалент получают делением относительной массы вещества на количество атомов (ионов) водорода или электронов, взаимодействующих или эквивалентных веществу в химической реакции. Например, в реакции получения воды:



один атом кислорода взаимодействует с двумя атомами водорода и эквивалент кислорода: $\mathcal{E}_{\text{O}} = A_{r,\text{O}}/2 = 15,994/2 = 7,997$.

Молярная атомная, ионная или молекулярная масса M — масса 1 моля вещества, равная произведению его абсолютной атомной, ионной или молекулярной массы на постоянную Авогадро (в г/моль):

$$M_r = m_A N_A.$$

Заменяла прежние химические единицы — грамм-молекулу, грамм-ион, грамм-атом. Вместо молярной массы часто применяют формульную массу F , которая обозначает молярную массу вещества, отвечающую его определенной химической формуле. Формульная масса введена в связи с тем, что, например, молекулы в растворах могут распадаться на ионы, и понятие молярной массы при этом теряет физический смысл. Число молей обозначают n . Молярная масса численно равна относительной массе вещества. Например, молярная масса кислорода $M_{\text{O}} = m_{\text{O}} N_A = 2,655 \cdot 10^{-23} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 15,993$ г/моль; $A_{r,\text{O}} = 15,994$.

Молярная эквивалентная масса (грамм-эквивалент) $M_{\text{Э}}$ — масса вещества, эквивалентная 1 молю водорода или 1 молю электронов в химической реакции. Численно равна эквиваленту вещества. Эквивалент и молярная эквивалентная масса широко используются для обозначения концентрации растворов веществ и расчетов в количественном анализе. Число молярных эквивалентных масс обозначают $n_{\text{Э}}$.

Из производных единиц в аналитической химии также широко используются: а) единица объема — кубический метр (м^3), особенно дольные единицы — кубический дециметр (дм^3) и кубический сантиметр (см^3), заменившие литр и миллилитр, которые разрешено применять при неточных измерениях; б) единица давления — паскаль (Па), заменивший стандартную атмосферу (атм), которая равна 101 325 Па, или 1013,25 гПа; в) единица электрического заряда — кулон (Кл); г) единица разности потенциалов — вольт (В) и ряд других (см. таблицу форзаца).

10. ОБОЗНАЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВЕЩЕСТВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Различают два типа обозначений концентраций веществ — аналитические и технические. Аналитические обозначения употребляют для растворов реагентов, применяемых в анализе веществ. В качестве основной массовой единицы веществ используют моль.

Молярная концентрация M — число молей n_A растворенного вещества, содержащееся в 1000 см^3 или 1 дм^3 (л) раствора:

$$M = n_A 1000/V, \quad (5)$$

где V — объем раствора, см^3 .

Вместо молярной в последнее время применяют более точный термин — формульная концентрация F — число молей растворенного вещества, соответствующих его химической формуле, содержащееся в 1 дм^3 раствора.

Моляльная концентрация m_A — число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя:

$$m_A = n_A 1000/q, \quad (6)$$

где q — масса растворителя, г.

Эквивалентная, или нормальная, концентрация N — число молей $n_{\text{Э}}$ растворенного вещества, содержащееся в 1 дм^3 раствора:

$$N = n_{\text{Э}} 1000/V. \quad (7)$$

Массовая эквивалентность (массовая нормальность) $X_{\text{Э}}$ — число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя (q_p):

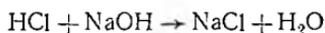
$$X_{\text{Э}} = n_{\text{Э}} 1000 / q_p. \quad (8)$$

Реже применяют молярное соотношение — число молей вещества, содержащихся в 100 молях растворителя; молярную долю — число молей вещества по отношению к общему числу молей раствора (в долях или в %); разбавление — объем (в дм^3) раствора, содержащий 1 моль или 1 кг вещества.

В практике титриметрического анализа для удобства расчетов концентрацию выражают в виде титра раствора. *Титр* — масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в 1 см^3 раствора. *Титр соответствия*, или *титр по определяемому веществу*, — масса определяемого вещества в граммах, взаимодействующая с 1 см^3 данного раствора.

Например, титр раствора T , содержащего 36,5 г HCl в 1 дм^3 , равен: $T_{\text{HCl}} = 36,5 / 1000 = 0,0365 \text{ г/см}^3$.

Титр этого же раствора по определяемому веществу, предположим по NaOH , находим по реакции взаимодействия HCl и NaOH :



В этой реакции с 36,5 г HCl вступает во взаимодействие 40 г NaOH . Следовательно, с 0,0365 г HCl вступает во взаимодействие:

$$\frac{36,5 - 40}{0,0365 - x} \quad x = \frac{0,0365 \cdot 40}{36,5} = 0,040 \text{ г}; \quad T_{\text{HCl/NaOH}} = 0,040 \text{ г/см}^3.$$

Технические обозначения концентраций широко распространены в технике, медицине, фармации. Наиболее употребительны следующие.

Массовая процентная концентрация (%) — масса растворенного вещества в граммах q_A , находящаяся в 100 г раствора или смеси (q_p — масса растворителя):

$$C = q_A 100 / (q_A + q_p). \quad (9)$$

Объемная процентная концентрация (градус, %) — объем растворенного вещества в кубических сантиметрах V_A , находящийся в 100 см^3 раствора или смеси (V_p — объем растворителя):

$$C = V_A 100 / (V_A + V_p). \quad (10)$$

Массо-объемная процентная концентрация (%) — масса вещества в граммах q_A , находящаяся в 100 см^3 раствора (V — объем раствора):

$$C = q_A 100 / V. \quad (11)$$

Реже употребляют массовое соотношение — массу вещества в граммах, приходящуюся на 1 г растворителя; массовую часть — массу вещества в граммах в общей массе смеси; массовое разбавление — массу смеси в граммах, приходящуюся на 1 г вещества,

миллипроцентные концентрации ($^{00}/_0$) — обозначения концентрации в тысячных долях процента.

Концентрация определяемых веществ обычно обозначается в технических единицах концентрации.

11. РАСЧЕТЫ КОНЦЕНТРАЦИИ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Для правильного проведения титриметрического анализа крайне важно определить и рассчитать точную концентрацию раствора реагента — титранта, применяемого для анализа веществ. Наиболее употребительны обозначения концентрации титрантов в виде нормальности (нормальной концентрации) и титра. Все расчеты в химическом анализе проводят в следующей последовательности:

1. Составляют уравнение реакции, проходящей во время анализа.

2. Вычисляют или находят по таблицам эквиваленты веществ, участвующих в реакции.

3. Составив пропорцию или с помощью специальных формул, производят вычисления с точностью до четырех значащих цифр после запятой. При этом целесообразно использовать вычислительные машины или таблицы логарифмов.

В основу всех расчетов концентраций положен закон эквивалентов, согласно которому с одним эквивалентом вещества А взаимодействует один эквивалент реактива В. Число реагирующих эквивалентов n_A и n_B в химической реакции, проходящей до конца, следовательно, равно друг другу. Перейдя к эквивалентным (или нормальным) концентрациям, получим из формулы (7) основное расчетное уравнение химического анализа:

$$n_A = n_B; \quad n_A = \frac{V_A N_A}{1000}; \quad n_B = \frac{V_B N_B}{1000}; \quad \frac{V_A N_A}{1000} = \frac{V_B N_B}{1000};$$
$$N_A V_A = N_B V_B. \quad (12)$$

В момент эквивалентности химической реакции произведения нормальных концентраций на объемы растворов реагирующих веществ равны друг другу.

От уравнения (12) легко перейти к другим расчетным формулам химического анализа. Чаще всего при анализе рассчитывают концентрацию растворов в виде нормальной концентрации и титра, а также массовое содержание вещества. При расчете нормальности исходят из формулы (12). В титриметрическом анализе при определении веществ известной концентрации N_B и объемом V_B титранта, израсходованного на взаимодействие с известным объемом V_A определяемого вещества А. Эти данные позволяют определить нормальную концентрацию раствора вещества:

$$N_A V_A = N_B V_B; \quad N_A = N_B V_B / V_A.$$

При известной нормальной концентрации раствора вещества А можно рассчитать его титр T_A , перейдя к массе q_A через эквива-

лент \mathcal{E}_A :

$$q_A = n_A \mathcal{E}_A; \quad n_A = \frac{N_A V_A}{1000}; \quad T_A = \frac{q_A}{V_A} = \frac{n_A \mathcal{E}_A}{V_A} = \frac{N_A V_A}{1000}. \quad (13)$$

Из уравнений (13) можно определить массу q_A вещества А, содержащуюся в данном объеме V_A раствора при известной его нормальной концентрации N_A или титра T_A :

$$q_A = T_A V_A; \quad q_A = N_A \mathcal{E}_A V_A / 1000. \quad (14)$$

Из соотношений (12), (13), (14) можно получить формулы расчета титра T_A и массы q_A определяемого вещества А по известной нормальной концентрации N_B и объему V_B титранта В, израсходованного на взаимодействие с ним:

$$N_A = \frac{N_B V_B}{V_A}; \quad T_A = \frac{N_A \mathcal{E}_A}{1000} = \frac{N_B V_B \mathcal{E}_A}{V_A 1000};$$

$$q_A = \frac{N_A \mathcal{E}_A V_A}{1000} = \frac{N_B V_B \mathcal{E}_A}{1000}. \quad (15)$$

На основании приведенных соотношений (12—15) разработано несколько способов определения нормальности и титра аналитических растворов:

Титрование точной навески стандарта А. На аналитических весах взвешивают точную навеску стандартного вещества А, затем либо растворяют ее в небольшом количестве воды и титруют раствором вещества В, концентрацию которого устанавливают (метод отдельных навесок), либо растворяют в мерной колбе и на титрование берут пипеткой часть раствора (метод пипетирования).

В методе отдельных навесок применяют расчетную формулу, полученную из соотношений (15):

$$N_B = \frac{q_A 1000}{V_B \mathcal{E}_A}; \quad T_B = \frac{N_B \mathcal{E}_B}{1000}. \quad (16)$$

При титровании методом пипетирования расчеты ведут по формуле (17), полученной из (16) и учитывающей разбавление навески стандарта при растворении в мерной колбе (V_1) и титровании части объема полученного раствора (V_2). При разбавлении титруется соответствующая часть навески стандарта, равная $q_A V_2 / V_1$:

$$N_B = \frac{q_A V_2 1000}{V_1 V_B \mathcal{E}_A}; \quad T_B = \frac{N_B \mathcal{E}_B}{1000}. \quad (17)$$

Титрование другим раствором известной нормальности. Нормальность N_A и титр T_A титранта А можно определить, если его определенный объем оттитровать другим титрантом В известной нормальности N_B . Расчет в этом случае проводят по формуле (12):

$$N_A V_A = N_B V_B; \quad N_A = \frac{N_B V_B}{V_A}; \quad T_A = \frac{N_A \mathcal{E}_A}{1000}.$$

В нормативно-технической документации на вещества и материалы обычно указывается титр соответствия определяемого вещества, отвечающий определенной (часто 0,1 н.) стандартной концентрации используемого для анализа титранта. В реальных условиях концентрация титрантов несколько отличается от стандартной (например, 0,108 н. вместо 0,1 н.). Для упрощения расчетов реальную концентрацию титранта приводят к стандартной, умножая на *поправочный коэффициент* K реальный объем титранта V , израсходованный на определение вещества. При этом реальный объем титранта приводится к теоретическому объему, отвечающему стандартной его концентрации, что позволяет использовать титр соответствия, указанный в нормативно-технической документации, для проведения расчетов.

Поправочные коэффициенты определяют и рассчитывают следующим образом (обозначим B раствор, для которого находят K_B):

а) по навеске q_A стандарта A . В этом случае используют теоретический титр соответствия $T_{B/A}$ титранта B по стандарту A и объем V_B титранта B , израсходованный на титрование навески q_A стандарта A :

$$K_B = q_A / T_{B/A} V_B, \quad \text{где } T_{B/A} = T_B \vartheta_A / \vartheta_B; \quad (18)$$

б) по теоретическому T_r и реальному T_p титру титранта B , при этом T_r рассчитывают по теоретической нормальной концентрации N_r , T_p устанавливают экспериментально:

$$K_B = T_p / T_r, \quad \text{где } T_r = N_r \vartheta_B / 1000; \quad (19)$$

в) по объему V_A другого титранта A с известной (близкой N_B) концентрацией N_A и поправочным коэффициентом K_A , титруя им определенный объем V_B титранта B :

$$K_B = V_A K_A / V_B.$$

Пример. Необходимо определить поправочный коэффициент приблизительно 0,1 н. AgNO_3 . На титрование навески 1,720 г стандарта NaCl израсходовано 22 см³ раствора AgNO_3 . Теоретический титр соответствия $T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}}$ равен 0,00585 г/см³. Используя формулу (18), находим

$$K_{\text{AgNO}_3} = q_{\text{NaCl}} / (T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} V_{\text{AgNO}_3}) = 1,720 / (0,00585 \cdot 22) = 0,909.$$

При расчетах концентраций растворов с учетом поправочного коэффициента в формулы вместо реального объема титранта V_p , израсходованного на титрование, подставляют произведение этого объема на поправочный коэффициент и получают теоретический объем V_r , соответствующий стандартной концентрации титранта:

$$V_r = K V_p.$$

Тогда в расчетных формулах можно использовать теоретические титры, вычисленные исходя из эквивалентов веществ, и стандартные нормальности (0,1 н., 1 н. и т. д.).

Пример. Вычислить массу NaCl в растворе, на титрование которого израсходовано 20,5 см³ 0,1 н. AgNO_3 ($K = 1,120$). Используя стандартное значение титра соответствия $T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = 0,00585$ г/см³ по формуле (18), определяем:

$$q_{\text{NaCl}} = T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} V_{\text{AgNO}_3} K_{\text{AgNO}_3} = 0,00585 \cdot 20,5 \cdot 1,120 = 0,1343 \text{ г.}$$

12. РАСЧЕТ ПРОЦЕНТНОГО И МАССОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Титриметрический анализ проводят для определения процентного или массового содержания веществ в образце, который может быть сухой пробой или раствором. Рассмотрим способы расчета, применяемые в обоих случаях.

Образец — сухая проба. При его анализе известны навеска a , объем титранта V_B , израсходованный на титрование растворенной навески (при анализе методом отдельных навесок), титр T_B (или $T_{B/A}$) и поправочный коэффициент K_B титранта. При наличии таких данных массу q_A вещества в навеске a рассчитывают по формуле (14), по массе затем определяют его процентное содержание:

$$q_A = T_{B/A} V_B K_B; \quad \frac{a - 100\%}{q_A - C_A} \quad C_A = \frac{q_A 100}{a} = \frac{T_{B/A} V_B K_B 100}{a}. \quad (20)$$

Если использован метод пипетирования, то в соотношение (20) вводится разведение — отношение объема мерной колбы V_1 к объему раствора навески, взятому на титрование V_2 :

$$q_A = T_{B/A} V_B K_B V_1 / V_2; \quad C_A = T_{B/A} V_B K_B V_1 100 / (a V_2). \quad (21)$$

Образец — раствор. Титрованию подвергают точный объем V_A анализируемого раствора и в соотношение (20) вместо массы навески a подставляют объем V_A :

$$C_A = T_{B/A} V_B K_B 100 / V_A. \quad (22)$$

Расчетные формулы (20) — (22) изменяются в случае применения обратного титрования. При обратном титровании к раствору навески a добавляют избыточный объем V_B титранта B , имеющего поправочный коэффициент K_B . Затем его избыток титруют другим титрантом C , учитывая объем V_C , израсходованный на титрование, и поправочный коэффициент K_C . Приведя реальные объемы обоих титрантов к стандартным (умножением на K), находят по их разности стандартный объем титранта B , израсходованный на взаимодействие с веществом, и рассчитывают, используя соотношения (20), процентное содержание вещества A :

$$C_A = (V_B K_B - V_C K_C) T_{B/A} 100 / a. \quad (23)$$

Соответствующим образом также изменяются в случае обратного титрования соотношения (21) и (22).

13. РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

При гравиметрическом анализе проводят с веществом ряд химических операций, получая так называемую гравиметрическую форму соединения, которую и взвешивают. Например, Ag^+ осаждают в виде осадка $AgCl$, который высушивают и взвешивают.

Расчет массового и процентного содержания вещества выполняют с помощью так называемого аналитического фактора или множителя F — отношения эквивалентов определяемого вещества \mathcal{E}_A и его гравиметрической формы \mathcal{E}_G : $F = \mathcal{E}_A / \mathcal{E}_G$. Например, для серебра, определяемого в виде AgCl , $F_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 107,87/143,32 = 0,7526$. Используя аналитический фактор, можно вычислить:

1) массу вещества q_A в анализируемой навеске, зная, что из одного эквивалента вещества в реакции осаждения образуется один эквивалент гравиметрической формы:

$$\frac{\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_G}{q_A - m_A} \quad q_A = m_A \mathcal{E}_A / \mathcal{E}_G = m_A F_{A/G},$$

где m — масса гравиметрической формы;

2) по массе вещества затем вычисляют его процентное содержание:

$$\frac{a - 100\%}{q_A - C} \quad C = \frac{q_A 100}{a} = \frac{m_A F_{A/G}}{a} 100,$$

где a — масса навески или объем раствора пробы, взятые на анализ.

Например, если при анализе 25 см³ раствора было получено 0,3426 г осадка AgCl , то процентное и массовое содержание серебра в растворе равны:

$$C = \frac{0,3426 \cdot 0,7526 \cdot 100}{25} = 1,03\%; \quad q_A = 0,3426 \cdot 0,7526 = 0,2578 \text{ г.}$$

14. РАЦИОНАЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ В АНАЛИТИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

Для упрощения аналитических расчетов применяют р а ц и о н а л ь н ы е в е л и ч и н ы, которыми могут быть величина навески, объем анализируемого раствора, концентрация титранта. Расчеты можно ускорить, если использовать максимально простые арифметические действия — умножение или деление цифрового результата анализа (массы осадка, объема титранта и т. д.) на величину, кратную 10: 0,01; 0,1; 1; 10; 100. Если, например, определяют процентное содержание C какого-либо вещества в пробе по объему V титранта, израсходованного на титрование аналитической навески (при прямом титровании), то рациональная формула может иметь вид

$$C = VK, \quad (24)$$

где K — множитель, например 10 или 100.

Чтобы множитель K имел значение, упрощающее расчеты, необходимо определить соответствующую рациональную величину, которой в данном случае может явиться масса навески. Величину рациональной навески можно рассчитать из формулы прямого титрования:

$$C = TV \cdot 100\% / a, \quad (25)$$

где T — титр титранта по определяемому веществу, г/см³; V — объем титранта, израсходованный на титрование навески a .

Из соотношений (24) и (25) подстановкой вместо C находим формулу расчета рациональной навески при заданном значении K :

$$C = VK = \frac{TV \cdot 100}{a}, \quad \text{откуда} \quad K = \frac{T \cdot 100}{a}; \quad a = \frac{T \cdot 100}{K}. \quad (26)$$

Пример. Расчет рациональной навески NaCl при его определении методом argentометрического титрования проводят следующим образом. Пусть титр раствора AgNO₃ по определяемому веществу NaCl равен 0,0600 г/см³. Задав значение $K = 10$, находим

$$a = T100/K = 0,0600 \cdot 100/10 = 0,6000.$$

Если при проведении анализа постоянно использовать тот же титрант с $T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = 0,0600$ и брать точную навеску NaCl 0,6000 г, расчетная формула становится предельно простой:

$$C = V10.$$

Предположим, на титрование 0,6000 г пробы NaCl израсходовано 9,8 см³, тогда $C = 9,8 \cdot 10 = 98 \%$. По расчетной формуле (25) убеждаемся:

$$C = 0,0600 \cdot 9,8 \cdot 100/0,6000 = 98 \%.$$

При изменении титра раствора по формуле (26) следует рассчитать другую рациональную навеску. Подобным путем можно определить и использовать в расчетах рациональную величину титра или объема анализируемого раствора для любого метода анализа. При этом необходимо, чтобы множитель K позволял получить оптимальную рациональную величину. В описанном примере нецелесообразно использовать $K = 100$ (тогда $a = 0,060$) или $K = 1$ ($a = 6,000$) и т. д. Изменить рациональную величину навески можно, задав, например, другой титр раствора AgNO₃. Если необходима повышенная точность анализа, то следует уменьшить титр в пять раз ($T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = 0,0120$ г/мл) и установить $K = 1$. Тогда

$$a = \frac{T100}{K} = \frac{0,0120 \cdot 100}{1} = 1,2000 \text{ г}; \quad X = V \cdot 1;$$

процентное содержание определяемого вещества NaCl станет равным объему титранта, затраченному на титрование навески пробы a 1,2000 г. При этом точность соответственно возрастет в 10 раз, но потребуются больший расход титранта. Подобными соображениями руководствуются при выборе рациональных величин и в других методах анализа.

15. ОШИБКИ АНАЛИЗА

Чтобы результаты химического анализа достоверно отображали состав анализируемого материала, необходимо учесть возможные отклонения результатов анализа. Методы химического анализа в связи с этим характеризуют правильностью и воспроизводимостью. *Правильность* определяет степень близости результата анализа к действительному содержанию вещества. Так как при анализе обычно проводят несколько измерений, то правильность отражает разницу среднего арифметического и действительного значения. В учебной и научной литературе правильность часто называют систематической ошибкой. Систематические ошибки возникают постоянно и вызваны неточностью аппаратуры, мерной

посуды. Их уstraняют, проверяя и калибруя аппаратуру и посуду, а также с помощью стандартных веществ и образцов.

Воспроизводимость характеризует отклонение отдельных измерений от их среднего арифметического значения. Часто воспроизводимость называют случайной ошибкой, так как она возникает вследствие случайных причин. Среди случайных отклонений выделяют промахи — отклонения с большими значениями, резко отличающиеся от других.

Различают также абсолютные и относительные ошибки. Абсолютные ошибки выражают в абсолютных цифрах, относительные — в процентах от результата анализа. Например, если абсолютная ошибка определения 0,2030 г сульфата железа составила 0,0030 г, то относительная ошибка равна:

$$\frac{0,2030 - 100}{0,0030 - x} \quad x = \frac{0,0030 \cdot 100}{0,2030} = 1,47 \%$$

Ошибки анализа появляются вследствие различных причин.

Ошибки измерений. Применяемые в анализе аналитические весы и мерные приборы имеют погрешности. Например, аналитические весы обычно имеют точность до четвертого знака после запятой, мерные приборы — пипетки, бюретки, цилиндры, мерные колбы — также обычно имеют погрешность в несколько десятых и сотых долей кубического сантиметра. Поэтому перед проведением анализа рекомендуется определить точность аналитических весов и откалибровать мерную посуду. На точность анализа сильно влияют масса навески вещества и измеряемый объем раствора. При отвешивании на аналитических весах не рекомендуется брать навески меньше 0,1000 г, иначе сильно возрастает ошибка. Аналогично при использовании бюреток необходимо учитывать, что максимальная точность отмеривания на них находится в пределах 0,02 см³ и определяется объемом капли (0,05 см³). При отмеривании на бюретках небольших объемов раствора (меньше 10 см³) ошибка может достигать долей процента. Поэтому при работе с бюретками объемы отмериваемых растворов должны быть не менее 20 см³.

Химические ошибки. Они возникают вследствие неполноты протекания химической реакции. Чаще всего возникают индикаторные, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и другие типы химических ошибок. Более подробно они описаны в соответствующих разделах. В качестве примера рассмотрим причины возникновения индикаторных ошибок. Индикаторы, применяемые в объемном анализе для определения точки эквивалентности, изменяют свою окраску в некотором интервале возле точки эквивалентности. Например, метиловый оранжевый, применяемый при титровании сильных кислот, изменяет окраску при pH 4 раньше точки эквивалентности, наступающей при pH 7. Это вызывает появление индикаторной ошибки, так как раствор кислоты недотитровывается щелочью. Поэтому при титровании кислот и оснований необходимо применять индикаторы, дающие переход окраски

в области, близкой к точке эквивалентности, и проводить расчет индикаторных ошибок.

Для уменьшения ошибок различного рода титрование проводят не менее трех раз и используют так называемый *контрольный опыт*, который выполняется в одинаковых условиях со стандартным веществом, или же проводят *слепой опыт* без определяемого вещества. К определенному объему воды добавляют индикатор (и другие реагенты) и титруют до изменения окраски индикатора. Объем титранта, израсходованный на титрование воды до изменения окраски индикатора, потом вычитают из результатов анализа. Ошибки можно уменьшить, аккуратно выполняя титрование. Последние порции титранта необходимо добавлять по каплям, чтобы не перетитровать анализируемый раствор. Целесообразно также использовать бюретки, дающие капли маленького объема ($0,02 \text{ см}^3$ и меньше), или применять насадки на бюретки в виде капиллярных трубок, опущенных в титруемый раствор и обеспечивающих медленное истечение титранта.

16. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Аналитические измерения одной и той же величины по разным причинам имеют отличающиеся друг от друга значения, которые подчиняются закону распределения случайных величин Гаусса.

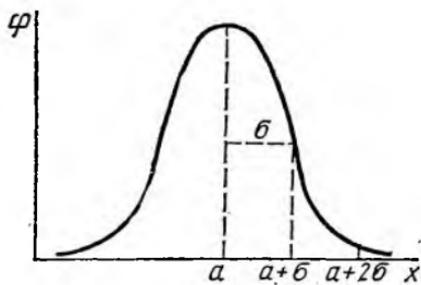


Рис. 5. Кривая плотности нормального распределения:

φ — плотность вероятности; x — значение величины

При графическом представлении закон Гаусса имеет вид кривой плотности вероятности нормального распределения (рис. 5), которая характеризуется математическим ожиданием a средним квадратичным отклонением σ . Если проводить небольшое количество измерений, они случайно могут попасть на разные участки кривой Гаусса. При этом среднее \bar{x} и стандартное s отклонения могут значительно отличаться от математического ожидания a и среднего квадратичного отклонения σ данного нормального рас-

пределения, являясь только их оценкой. По мере увеличения количества измерений \bar{x} и s соответственно приближаются к величинам a и σ , характеризующим нормальное распределение. Абсолютно точные результаты анализа, соответствующие действительности, можно получить только проводя множество измерений, что практически невыполнимо. В реальных условиях определяют *воспроизводимость* * анализа, которая зависит от количества изме-

* В литературе вместо термина «воспроизводимость», рекомендованного ИЮПАК, часто употребляется «ошибка», «точность», «погрешность» и т. д.

рений. Воспроизводимость вычисляется на основании нескольких параллельных анализов и характеризует случайные ошибки, возникающие при этом.

Воспроизводимость находят по формулам, рассматриваемым в курсе математической статистики. Алгоритм определения воспроизводимости приведен в табл. 5.

Таблица 5

Формулы математической обработки результатов анализа

(x_i — отдельные измерения, n — количество измерений)

Вычисляемая величина	Расчетная формула
Вычисление воспроизводимости	
а) среднее \bar{x}	$\bar{x} = \sum x_i / n$
б) стандартное отклонение s	$s = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)}$
в) относительное стандартное отклонение s_r	$s_r = \frac{s}{\bar{x}} 100$
г) стандартное отклонение среднего $s_{\bar{x}}$	$s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n}$
д) доверительный интервал $ts_{\bar{x}}$	$ts_{\bar{x}} = s_{\bar{x}} t_{0,95}$
е) представление результатов анализа	$\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$ (а); \bar{x} ; $\frac{ts_{\bar{x}} 100}{\bar{x}}$ (б); $\bar{x} - ts_{\bar{x}} \div \bar{x} + ts_{\bar{x}}$ (в)
Сравнение двух методов анализа	
а) t -критерий (экспериментальный)	$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{\frac{[(n_x - 1) s_x^2 + (n_y - 1) s_y^2] (n_x + n_y)}{(n_x + n_y - 2) n_x n_y}}}$ $f = n_x + n_y - 2$
б) число степеней свободы f	
Определение промахов	
а) Q -критерий (экспериментальный)	$Q_{\text{экс}} = \frac{x_{\text{пр}} - x_{\text{а}}}{x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}}}$
б) определение промаха	$Q_{\text{экс}} > Q_{\text{табл}}$

При расчетах воспроизводимости используют специальный t -критерий, определяющий ширину доверительного интервала, в котором может находиться результат анализа. Значения t -критерия находят по табл. 6, учитывая число степеней свободы f и степень вероятности (0,95 или 0,99) нахождения результатов анализа в данном доверительном интервале.

Из приведенных данных следует, что t -критерий (и ширина доверительного интервала) снижается при увеличении числа изме-

рений. Исходя из этого при проведении анализа получают 5—6 единичных измерений, обеспечивая при этом необходимую воспроизводимость. Меньшее число измерений ухудшает воспроизводимость анализа.

Таблица 6

Значения t - и Q -критериев

t -критерий	$f=n-1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$t_{0,95}$		12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26
$t_{0,99}$		63,70	9,92	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17

Q -критерий	n	3	4	5	6	7	8	9	10
	$Q_{0,95}$		0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,44
$Q_{0,99}$		0,99	0,89	0,86	0,70	0,64	0,58	0,54	0,53

Пример. При проведении анализа было получено 6 параллельных результатов: 98,10; 98,15; 98,22; 98,08; 98,10; 98,24 %. Проводим математическую обработку, для чего удобно составить расчетную таблицу, в которую записываем измерения, вычисляем их сумму, среднее, отклонения, квадраты отклонений и их сумму:

Опыт	x_i	\bar{x}	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$	s	$\frac{s}{\bar{x}}$	$t\frac{s}{\bar{x}}$	$t\frac{s}{\bar{x}}, \%$
1	98,10	98,15	-0,05	0,0025	0,0676	0,0276	0,071	0,072
2	98,15		0,00	0,0000				
3	98,22		+0,07	0,0049				
4	98,08		-0,07	0,0049				
5	98,10		-0,05	0,0025				
6	98,24		+0,09	0,0081				
Σ	588,89			0,0229				

Вычисления проводим по алгоритму табл. 5:

а) рассчитываем среднее \bar{x} :

$$\bar{x} = \Sigma x_i / n = 588,89 / 6 = 98,15;$$

б) стандартное отклонение s :

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,0229}{6-1}} = 0,0676;$$

в) относительное стандартное отклонение s_r :

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% = \frac{0,0676}{98,15} \cdot 100 \% = 0,069 \%$$

г) стандартное отклонение среднего $s_{\bar{x}}$:

$$s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n} = 0,0676 / \sqrt{6} = 0,0276;$$

д) используя значение t -критерия при числе степеней свободы $f = n - 1$ и вероятности 0,95 (табл. 6), определяем доверительный интервал $ts_{\bar{x}}$:

$$ts_{\bar{x}} = s_{\bar{x}} \cdot t_{0,95} = 0,0276 \cdot 2,51 = 0,071$$

и доверительный интервал

$$ts_{\bar{x}} = 0,071 \cdot 100/98,15 = 0,072 \%$$

е) представляем полученный результат с доверительным интервалом

$$98,15 \pm 0,071 \% \text{ (а); } 98,15; 0,072 \% \text{ (б);}$$

$$(98,15 - 0,071) \div (98,15 + 0,071) = 98,08 \div 98,22 \text{ (в).}$$

Приведенные цифры означают, что результаты анализа с вероятностью 0,95 укладываются в интервал от 98,08 до 98,22 %.

В случае необходимости полученные результаты можно сравнить с требованиями стандарта. Обычно считают, что вещество отвечает требованиям стандарта, если величина $\bar{x} - ts_{\bar{x}} \geq x_{\text{ст}}$.

Часто возникает необходимость сравнения двух различных методов анализа одного и того же вещества, чтобы установить их адекватность друг другу. При этом определяют значимость различия методов, для чего предварительно проводят математическую обработку результатов анализа по обоим методам и находят величины средних \bar{x} и \bar{y} , стандартные отклонения средних $s_{\bar{x}}$ и $s_{\bar{y}}$. Затем рассчитывают экспериментальный t -критерий по формуле, приведенной в табл. 5. Полученный t -критерий сравнивают с табличным его значением при соответствующем числе степеней свободы и вероятности 0,95. Если вычисленное значение t -критерия меньше табличного, то различие между методами анализа незначимо и методы адекватны друг другу. Если $t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$, методы адекватными признать нельзя.

Пример. При проведении анализа вещества двумя методами были получены следующие результаты: $\bar{x} = 98,1$; $s_{\bar{x}} = 0,08$; $n = 6$; $\bar{y} = 97,5$; $s_{\bar{y}} = 0,20$; $n = 6$.

Определяем экспериментальное значение t -критерия:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{98,1 - 97,5}{\sqrt{\frac{[(6-1)0,08^2 + (6-1)0,2^2](6+6)}{(6+6-2)6 \cdot 6}}} = \frac{0,6}{0,087} = 6,9.$$

Табличное значение $t_{0,95}$ при $f = 6 + 6 - 2 = 10$ равно 2,23. Поскольку $6,9 > 2,23$ и $t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$, методы не адекватны и значимо отличаются друг от друга.

Методами математической обработки также устанавливают и грубые ошибки — промахи — результаты измерений, значительно отклоняющиеся от остальных. Промахи определяют, используя Q -критерий (см. табл. 6). Для обработки по Q -критерию результаты измерений располагают в возрастающий ряд, определяют $Q_{\text{эксп}}$ и сравнивают полученное экспериментальное значение с табличным (табл. 6) при данном числе опытов n . Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{табл}}$, то имеет место промах. Промахи обычно отбрасывают. Помимо Q -критерия для определения промахов также используют $3s$ -кри-

терий, по которому отклонение единичного измерения от \bar{x} не должно превышать величины $3s$, в противном случае имеет место промах.

Пример. При анализе образца было получено пять результатов: 10,2; 10,3; 10,1; 10,9; 10,3 %. Предположительно, результат 10,9 % может быть промахом. Располагаем результаты в возрастающий ряд: 10,1; 10,2; 10,3; 10,3; 10,9 и по формуле табл. 5 рассчитываем экспериментальный Q -критерий (x_a — результат, стоящий рядом с промахом):

$$Q = \frac{x_{\text{пр}} - x_a}{x_{\text{макс}} - x_{\text{мин}}} = \frac{10,9 - 10,3}{10,9 - 10,1} = 0,65.$$

Полученное экспериментальное значение Q -критерия сравниваем с $Q_{\text{табл}}$ (табл. 6). $Q_{\text{табл}}$ при $n = 5$ и вероятности 0,95 равно 0,64. Поскольку $0,65 > 0,64$ $Q_{\text{табл}} > Q_{\text{эксп}}$, имеет место промах.

Часто возникает необходимость на основании 2—3 имеющихся результатов определить количество параллельных анализов для достижения необходимой точности. Эти вычисления проводят с использованием формул табл. 5.

Пример. При анализе вещества были получены результаты 15,6 и 15,0 %. Необходимо рассчитать количество параллельных анализов для получения доверительного интервала 5 %, что обеспечивает соответствующую точность анализа. Определяем обычными приемами доверительный интервал для двух измерений ($n = 2$; $f = 2 - 1 = 1$):

$$\bar{x} = \frac{15,6 + 15,0}{2} = 15,3;$$

отклонения равны $15,6 - 15,3 = 0,3$ и $15,0 - 15,3 = -0,3$;

$$s = \sqrt{\frac{(0,3)^2 + (-0,3)^2}{2-1}} = 0,42;$$

$$s_x = 0,42/\sqrt{2} = 0,298; \quad ts_x = 0,298 \cdot 12,7 = 3,78;$$

$$ts_x = 3,78 \cdot 100/15,3 = 24,7 \%$$

Для достижения доверительного интервала в 5 % необходимо изменить t -критерий, задаваемый числом степеней свободы $f = n - 1$. Поскольку полученный результат $ts_x = 24,7 \%$ примерно в 5 раз превышает требуемый $ts_x \approx 5 \%$, необходимая величина t -критерия должна быть равна или меньше следующего табличного значения: $t_{\text{табл}} = 12,7 : 5 = 2,52$. По табл. 6 определяем, что ближайший t -критерий имеет значение $t_{0,95} = 2,45$ при $f = 6$. Следовательно, необходимое число параллельных анализов можно найти из $f = n - 1$, откуда $n = f + 1 = 6 + 1 = 7$. В этом случае

$$ts_x = s_x t = 0,298 \cdot 2,45 = 0,73;$$

$$ts_x = \frac{0,73 \cdot 100}{15,3} = 4,77 \%$$

17. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При разработке методик анализа новых веществ и материалов необходим подбор оптимальных условий анализа. Под оптимальными понимают условия, обеспечивающие наилучшие результаты анализа — максимальную чувствительность, высокую воспроиз-

водимость, избирательность, правильность и т. д. При подборе оптимальных условий приходится проводить значительное количество опытов, так как на результаты анализа могут влиять множество факторов: рН, ионная сила, температура, сопутствующие и вспомогательные вещества, тип растворителя и т. д.

Количество опытов может быть значительно сокращено, если применить специально разработанные методы планирования эксперимента. Планирование эксперимента является новой областью науки, предназначенной для повышения эффективности труда и увеличения информативности эксперимента. Рядом советских и иностранных ученых — В. В. Налимовым, Ю. П. Адлером, Р. Фишером и др. — была разработана теория научного эксперимента и формализованы практические вопросы его постановки и интерпретации результатов. При этом оказалось, что результативность эксперимента зависит не столько от количества опытов, сколько от их качества. В традиционных схемах эксперимент ставят по однофакторному плану, предусматривающему изучение влияния изменений только одного фактора на фоне постоянных значений остальных факторов. Например, при разработке методики фотометрического определения в каждом опыте наблюдают влияние на результат только одного фактора (рН или ионной силы и т. д.), меняя его значение. Остальные факторы при этом стабилизируют на произвольно взятом уровне. Это приводит к необходимости сильного увеличения количества опытов.

Основное отличие методов планирования эксперимента от традиционных схем заключается в применении многофакторных планов. Многофакторные планы предусматривают изменение в каждом опыте всех изучаемых факторов в соответствии с программой эксперимента, что позволяет значительно сократить число опытов и получить математическую модель изучаемых реакций.

В настоящее время разработано несколько десятков методов планирования эксперимента. В соответствии с задачами эксперимента эти методы можно классифицировать следующим образом: а) методы планирования отсеивающих экспериментов, предназначенных для выбора наиболее значимых и отброса неактивных, мало влияющих факторов; б) методы планирования оптимизирующих экспериментов, направленных на оптимизацию методики анализа, повышение точности, чувствительности методики и т. д.; в) методы планирования моделирующих экспериментов, на основе которых создаются математические модели процесса. При использовании методов планирования эксперимента прежде всего необходимо четко определить конечную цель, затем ограничить в разумных пределах диапазон изучения каждого фактора и подобрать план эксперимента, возможности которого соответствуют поставленной цели.

При необходимости проведения отсеивающих экспериментов чаще всего используют планирование методами случайного баланса и латинских квадратов. Рассмотрим в качестве примера применение метода латинских квадратов. Латинские квадраты

представляют собой квадратную таблицу (план), состоящую из символов, которые расположены в строках и столбцах. Число строк и столбцов равны друг другу, и каждый символ встречается с другими символами в каждом столбце и в каждой строке только один раз. Например, латинский квадрат $4 \times 4 \times 4$, если задать групповые обозначения символов — группа А: A_1, A_2, A_3, A_4 ; группа В: B_1, B_2, B_3, B_4 ; группа С: C_1, C_2, C_3, C_4 — может иметь следующий вид:

$A_1B_1C_1$	$A_2B_1C_2$	$A_3B_1C_3$	$A_4B_1C_4$
$A_1B_2C_1$	$A_2B_2C_1$	$A_3B_2C_2$	$A_4B_2C_3$
$A_1B_3C_3$	$A_2B_3C_4$	$A_3B_3C_1$	$A_4B_3C_2$
$A_1B_4C_2$	$A_2B_4C_3$	$A_3B_4C_4$	$A_4B_4C_1$

или

	A_1	A_2	A_3	A_4
B_1	C_1	C_2	C_3	C_4
B_2	C_4	C_1	C_2	C_3
B_3	C_3	C_4	C_1	C_2
B_4	C_2	C_3	C_4	C_1

В приведенном латинском квадрате, например, символы группы А встречаются со всеми другими символами групп В и С только по одному разу. Вместо символов в план латинского квадрата можно ввести различные факторы (группы символов) и уровни факторов (символы). При этом получают схему эксперимента, в которой каждый уровень каждого фактора только один раз встречается с различными уровнями других факторов, что позволяет выделить и оценить эффект, вызываемый каждым изучаемым фактором в отдельности.

Например, при разработке методик экстракционно-фотометрических определений изучают влияние рН среды, концентрации реагента (лиганда) и типа органического растворителя на экстракцию комплекса металла с лигандом из водной в органическую фазу. Эксперимент такого типа можно спланировать и провести по методу латинских квадратов. При этом сначала факторы кодируют соответствующими обозначениями по принципу, приведенному в табл. 7.

Таблица 7

Кодирование факторов

А — рН		В — концентрация лиганда, %		С — растворитель	
Уровень	рН	Уровень	Концентрация, %	Уровень	Органическая фаза
A_1	3	B_1	1	C_1	Хлороформ
A_2	6	B_2	2	C_2	Дихлорэтан
A_3	9	B_3	3	C_3	Бензол
A_4	12	B_4	4	C_4	Гексан

Осуществив кодирование, ставят 16 опытов по плану латинского квадрата $4 \times 4 \times 4$, приведенному выше. Первый опыт

ставят в условиях $A_1B_1C_1$, что соответствует рН 3, концентрации лиганда 1 %, применяемой органической фазе — хлороформу; второй опыт — в условиях $A_2B_1C_2$ — рН 6; концентрации лиганда 1 %, органической фазе — дихлорэтану и т. д. Остальные факторы: концентрацию соли металла в воде, количество водной фазы, количество органической фазы и др. — во всех опытах оставляют постоянными. Предположим, при постановке опытов в условиях латинского квадрата получены экспериментальные значения экстрагируемости ионов металла в органическую фазу y (в %), представленные в табл. 8.

Таблица 8

Результаты опытов по плану латинского квадрата

Опыт	y	Опыт	y	Опыт	y	Опыт	y	Σ
$A_1B_1C_1$	63	$A_2B_1C_2$	69	$A_3B_1C_3$	71	$A_4B_1C_4$	48	251
$A_1B_2C_4$	42	$A_2B_2C_1$	73	$A_3B_2C_2$	68	$A_4B_2C_3$	75	258
$A_1B_3C_3$	71	$A_2B_3C_4$	82	$A_3B_3C_1$	60	$A_4B_3C_2$	30	243
$A_1B_4C_2$	38	$A_2B_4C_3$	63	$A_3B_4C_4$	60	$A_4B_4C_1$	64	225
Σ	214		287		259		217	

Данные табл. 8 подвергают простейшей обработке, вычисляя суммы результатов опытов (суммарную экстрагируемость) по каждому уровню каждого фактора, учитывая при суммировании только те опыты, где находится данный уровень (см. табл. 8). При этом устраняется влияние факторов других групп, так как, например, уровень A_1 фактора А в эксперименте последовательно совмещается со всеми уровнями факторов В и С, что усредняет их воздействие на результат:

$$\begin{array}{r}
 \Sigma A_1 = 214 \\
 \Sigma A_2 = 287 \\
 \Sigma A_3 = 259 \\
 \Sigma A_4 = 217 \\
 \hline
 \Sigma = 977
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{r}
 \Sigma B_1 = 251 \\
 \Sigma B_2 = 258 \\
 \Sigma B_3 = 243 \\
 \Sigma B_4 = 225 \\
 \hline
 \Sigma = 977
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{r}
 \Sigma C_1 = 260 \\
 \Sigma C_2 = 205 \\
 \Sigma C_3 = 280 \\
 \Sigma C_4 = 232 \\
 \hline
 \Sigma = 977
 \end{array}$$

Среди полученных сумм наибольшей является ΣA_2 , ΣB_2 и ΣC_3 . Это позволяет заключить, что лучшая экстрагируемость комплекса наблюдается при рН2 (A_2), концентрации лиганда 2 % (B_2) и использовании экстрагента бензола (C_3) и эти условия являются оптимальными. Полученные результаты можно проверить, поставив опыт в оптимальных условиях $A_2B_2C_3$. Таким образом, поставив всего 16 опытов, удалось выявить влияние трех групп факторов на четырех уровнях каждого, причем в четырехкратной повторности. При использовании традиционной схемы эксперимента, варьируя только один фактор, для получения столь же надежных результатов пришлось бы поставить $3 \times 4 \times 4 = 48$ опытов (!).

Данные, полученные методом латинских квадратов, можно подвергнуть более глубокой математической обработке для установления значимости влияния факторов. Такая обработка проводится специальными приемами дисперсионного анализа *. При необходимости изучения большого количества факторов используют латинские квадраты $5 \times 5 \times 5$, $6 \times 6 \times 6$ и т. д., построение которых осуществляют аналогично описанному выше.

Оптимизацию условий проведения химического анализа осуществляют с помощью оптимизирующих и моделирующих экспериментов. В таких экспериментах используют варьирование факторов на двух или пяти уровнях. Часто применяют метод крутого восхождения (метод Бокса — Уилсона), в котором оптимизацию производят с помощью двухстадийной процедуры. На первой стадии ставят небольшую серию опытов по двухуровневому плану, по результатам опытов рассчитывают математическую модель процесса для данных условий и определяют направление движения по каждому фактору к оптимальной области (определяют, как изменять фактор). Вторая стадия метода включает расчет «шагов» движения к оптимуму и постановку отдельных опытов в рассчитанных точках (см. рис. 6).

Рассмотрим метод крутого восхождения подробнее. Сначала производят кодирование факторов, которые обозначают x_1 ; x_2 ; x_3 и т. д. Для каждого фактора, исходя из эмпирического опыта, подбирают нулевой (основной) уровень x_0 и интервал варьирования Δx , затем, вычитая интервал варьирования из основного уровня, получают нижний (-1), прибавляя интервал к нулевому — верхний уровень ($+1$). При выборе уровней и интервалов варьирования нужна определенная осторожность. Например, если в качестве фактора исследуется рН, нецелесообразно выбирать нулевой уровень рН 6 (около середины шкалы рН), а интервал варьирования 4 единицы рН. В этом случае нижний уровень (-1) = $6 - 4 = 2$, а верхний ($+1$) = $6 + 4 = 10$, в эксперименте окажутся пропущенными важные области рН и цель достигнута не будет. Рациональнее выбрать x_0 , рН 3, $\Delta x = 1$ или $\Delta x = 0,5$, тогда в исходном плане: (-1) = $3 - 1 = 2$; ($+1$) = $3 + 1 = 4$, что позволит при последующей оптимизации более точно определить оптимальный рН. Произведя кодирование факторов, затем ставят в условиях полученных уровней факторов опыты по специальному плану эксперимента, называемому ортогональным многофакторным планом первого порядка. Такой план включает опыты, которые ставят при всех возможных сочетаниях уровней разных факторов. Число опытов равно 2^k , где k — количество факторов. Примеры полного двух- и трехфакторного плана приведены в табл. 9, из которой следует, что план типа 2^2 включает 4 опыта, типа 2^3 — 8 опытов.

* См.: Беликов В. Г., Пonomарев В. Д., Коковкин-Щербак Н. И. Применение математического планирования и обработка результатов эксперимента в фармации. М., Медицина, 1973.

Ортогональные планы для $k=2$ и $k=3$

Опыт	Уровни факторов			Опыт	Уровни факторов		
	x_1	x_2	x_3		x_1	x_2	x_3
1	+1	+1	+1	5	+1	+1	-1
2	+1	-1	+1	6	+1	-1	-1
3	-1	+1	+1	7	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1	8	-1	-1	-1

Результаты опытов, поставленных в условиях ортогонального плана, позволяющие по специальным формулам легко получить уравнение вида полинома, называемое уравнением регрессии: для плана 2^2 :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2; \quad (27)$$

для плана 2^3 :

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3.$$

Уравнения (27) являются приближенной математической моделью эксперимента и позволяют осуществить оптимизацию процесса. Рассмотрим пример двухфакторного эксперимента, целью которого явилось выяснение оптимальных условий гравиметрического определения некоторого вещества. Предположим, что вещество в небольшом количестве растворяется в воде. В этом случае целесообразно оптимизировать процесс осаждения и изучить влияние избытка осадителя и добавки этанола к водному раствору для полноты осаждения. Остальные факторы можно стабилизировать на некотором уровне. Производим кодирование факторов, обозначив количество осадителя в эквивалентных частях от осаждаемого вещества x_1 , количество добавленного этанола x_2 (табл. 10).

Таблица 10

Кодирование факторов

Характеристика	x_1 , ч.	x_2 , %
Основной уровень, x_0	1,5	20
Интервал варьирования, Δx	0,1	5
Нижний уровень, $x_0 - \Delta x$, (-)	1,4	15
Верхний уровень, $x_0 + \Delta x$, (+)	1,6	25

В условиях плана полного двухфакторного эксперимента для $k=2$ (табл. 9) проводим 4 опыта при различных сочетаниях уровней факторов (уровни можно обозначать знаками «+» и «-»). Например, опыт 1 проводим, добавляя 1,5 ч. осадителя ($x_1 = +$) и 25 % этанола ($x_2 = -$) и т. д. Взвешивая осадок, определяем процент осаждения вещества, записываем в табл. 11 план и результат эксперимента.

План и результаты эксперимента

Опыт	Уровни факторов		Результаты	
	x_1	x_2	$y_{\text{эксп}}$	$y_{\text{теор}}$
1	+1	+1	91	91
2	+1	-1	86	86
3	-1	+1	73	73
4	-1	-1	62	62
$n=4$			$\Sigma y_i = 312$	

По приведенным формулам ($n = 4$) рассчитываем коэффициенты уравнения:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2; \quad (a)$$

$$b_0 = \frac{\Sigma y_i}{n} = \frac{91 + 86 + 73 + 62}{4} = 78;$$

$$b_1 = \frac{\Sigma (y_i x_1)}{n} = \frac{91(+1) + 86(+1) + 73(-1) + 62(-1)}{4} = \frac{42}{4} = +10,5;$$

$$b_2 = \frac{\Sigma (y_i x_2)}{n} = \frac{91(+1) + 86(-1) + 73(+1) + 62(-1)}{4} = \frac{16}{4} = +4;$$

$$b_{12} = \frac{\Sigma y_i x_1 x_2}{n} = \frac{91(+1)(+1) + 86(+1)(-1) + 73(-1)(+1) + 62(-1)(-1)}{4} = -1,5.$$

Получаем уравнение

$$y = 78 + 10,5x_1 + 4x_2 - 1,5x_1x_2. \quad (б)$$

Рассчитываем теоретические результаты $y_{\text{теор}}$ опытов, подставляя в уравнение (б) кодированные значения уровней факторов каждого опыта:

$$\text{Опыт 1: } y_1 = 78 + 10,5(+1) + 4(+1) - 1,5(+1)(+1) = 91;$$

$$\text{Опыт 2: } y_2 = 78 + 10,5(+1) + 4(-1) - 1,5(+1)(-1) = 86;$$

$$\text{Опыт 3: } y_3 = 78 + 10,5(-1) + 4(+1) - 1,5(-1)(+1) = 73;$$

$$\text{Опыт 4: } y_4 = 78 + 10,5(-1) + 4(-1) - 1,5(-1)(-1) = 62.$$

Заносим значения $y_{\text{теор}}$ в табл. 11. Результаты, рассчитанные по уравнению (б), полностью совпали с экспериментальными. Полученные значения коэффициентов b_1 и b_2 говорят о вкладе каждого фактора в результат, например, влияние количества осадителя (x_1) велико. Знаки при коэффициентах (\pm) показывают направление, в котором следует изменять факторы (увеличивать или уменьшать) при движении к оптимуму. При необходимости можно оценить значимость коэффициентов и адекватность уравнения, для чего следует поставить дополнительно 4—6 опытов на нулевом уровне факторов и произвести математическую обработку специальными приемами.

Второй этап эксперимента заключается в движении (крутом восхождении) к оптимальной области. Такое движение рассчитывается с учетом величины и знака коэффициента в уравнении и интервала варьирования (табл. 12, рис. 6).

Рассчитав шаги движения * по каждому фактору, затем определяют условия опытов при крутом восхождении, прибавляя величину шага к основному уровню каждого фактора, и ставят опыты в полученных условиях ($y_{\text{экс}}$ см. в табл. 13).

На 6-м опыте достигнуто практически полное осаждение вещества. Таким образом, поставленные 10 (!) опытов позволили получить математическую модель (уравнение) процесса осаждения вещества, оценить влияние каждого фактора и определить оптимальную область. Приведенные примеры иллюстрируют высокую эффективность и экономичность методов планирования эксперимента. Эти методы широко применяются при оптимизации и моделировании условий химического анализа.

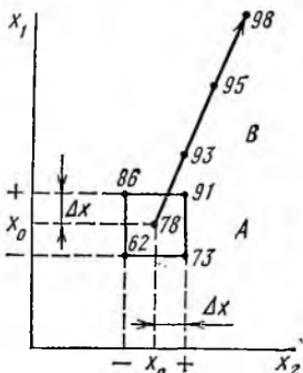


Рис. 6. Крутое восхождение (по данным примера с. 42):
А — факторный эксперимент;
В — крутое восхождение

Расчет крутого восхождения

Таблица 12

Характеристика	Расчет шага фактора	
	x_1	x_2
Основной уровень x_0	1,5 ч.	20%
Интервал варьирования Δx	0,1	5%
Коэффициент b_i	+10,5	+4
Произведение $\Delta x b_i$	+1,05	+20
Единица шага	—	+5
Расчет шага	$+1,05 : 4 = 0,26$	$20 : 5 = 4$
Шаг	+0,26	+5

Таблица 13

Крутое восхождение

Опыт	Расчет шага	x_1 , частей	Расчет шага	x_2 , %	$y_{\text{экс}}$
1	Основной уровень	1,5	Основной уровень	20	78
2	$1,5 + 0,26 = 1,76$	1,76	$20 + 5 = 25$	25	93
3	$1,76 + 0,26 = 2,02$	2,02	$25 + 5 = 30$	30	95
4	$2,02 + 0,26 = 2,28$	2,28	$30 + 5 = 35$	35	98
5	$2,28 + 0,26 = 2,54$	2,54	$35 + 5 = 40$	40	99,8
6	$2,54 + 0,26 = 2,80$	2,80	$40 + 5 = 45$	45	99,9

* За единицу шага принято увеличение концентрации спирта на 5%, что меньше произведения $\Delta x_2 b_2$ в $20 : 5 = 4$ раза. Пропорционально должно быть уменьшено произведение $\Delta x_1 b_1$.

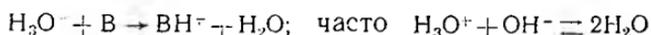
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

ГЛАВА III

МЕТОДЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ (НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

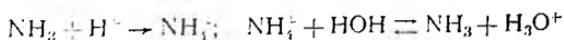
18. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Методы кислотно-основного титрования * основаны на использовании реакции между кислотами и основаниями. В общем виде эту реакцию можно представить уравнением

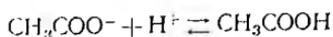


В зависимости от титранта различают ацидиметрическое и алкалиметрическое титрование. В методе ацидиметрического титрования (acidum — кислота) в качестве титрантов применяют 0,1 и 0,01 н. растворы HCl и H₂SO₄. В методе алкалиметрического титрования (alcalis — щелочь) — 0,1 и 0,01 н. растворы NaOH и Ba(OH)₂.

Ацидиметрическое титрование применяют для определения сильных и слабых оснований, основных солей, солей слабых кислот и органических соединений, обладающих основными свойствами. При ацидиметрическом титровании реакция среды в момент эквивалентности (называемый точкой эквивалентности) может быть нейтральной, кислой или щелочной в зависимости от типа определяемого вещества. При титровании сильных оснований растворами кислот в момент эквивалентности получается вода и нейтральная соль, раствор имеет нейтральную реакцию. Если титруется слабое основание, например NH₃, проходит реакция нейтрализации слабого основания сильной кислотой; полученная соль слабого основания подвергается гидролизу:

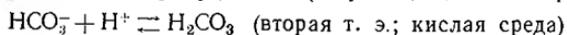
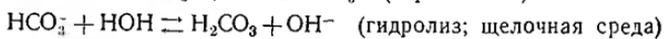


В момент эквивалентности раствор имеет кислую реакцию. При титровании солей слабых кислот, например CH₃COONa, образуется слабая кислота:



* Кислотно-основное титрование впервые было предложено в 1828 г. Гей-Люссаком, разработавшим метод алкалиметрии.

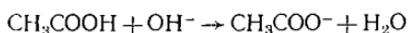
В момент эквивалентности реакция среды слабокислая. Если соль слабой кислоты образована полипротонной кислотой, например Na_2CO_3 , то при титровании наблюдается несколько точек эквивалентности (т. э.):



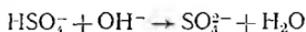
В первой точке эквивалентности в данном случае образуется кислая соль, вступающая в реакцию гидролиза, во второй — слабая кислота. Титрование органических оснований сопровождается присоединением протона к молекуле органического основания (аналогично NH_3) вследствие протофильных свойств аминного азота.

Аналогичные явления происходят и при *алкалиметрическом* титровании, которое применяют для определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований и органических соединений, обладающих кислыми свойствами (кислоты, фенолы). При титровании сильных кислот растворами оснований образуются вода и нейтральная соль; реакция среды в точке эквивалентности нейтральна.

При титровании слабых кислот, например уксусной, образуется ацетат-ион, подвергающийся гидролизу, вследствие чего реакция среды в точке эквивалентности становится слабощелочной:



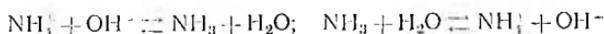
Кислые соли, например NaHSO_4 , при титровании образуют средние соли (Na_2SO_4) и воду, и точка эквивалентности наступает в нейтральной среде:



При титровании полипротонных кислот типа H_2A , H_3A наблюдается несколько точек эквивалентности, причем сначала образуются кислые соли (в точке эквивалентности — кислая среда), затем — средние соли, подвергающиеся гидролизу:



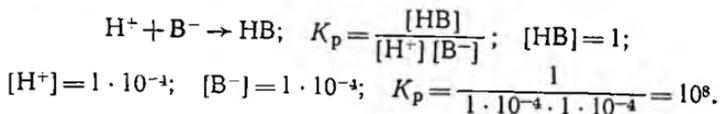
Соли слабых оснований при титровании раствором NaOH образуют слабое основание, подвергающееся гидролизу:



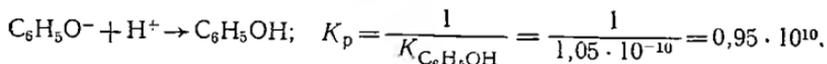
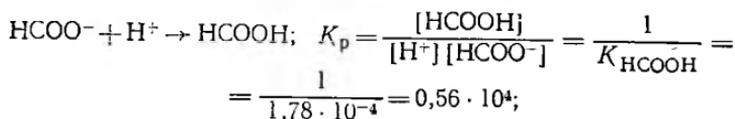
и реакция среды в точке эквивалентности становится слабощелочной. Органические (слабые) кислоты также способны оттитровываться раствором NaOH , причем образующийся анион кислоты вступает в реакцию гидролиза и среда становится щелочной.

Возможность применения кислотно-основного титрования определяют по общей константе равновесия кислотно-основной реакции, которая должна быть больше $1 \cdot 10^8$, если полнота связывания титруемого вещества равна 99,99 %, а его остаток составляет 0,01 %

или $1 \cdot 10^{-4}$ от исходного количества, принятого за единицу:



Например, исходя из констант равновесия (в воде) формиат-ион нельзя полностью оттитровать, а фенолят-ион — можно:

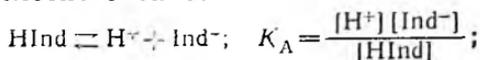


Определение точки эквивалентности в кислотно-основном титровании проводят разными способами: химическими индикаторами и физико-химическими методами — по изменению рН среды (потенциометрическим), электрической проводимости раствора (кондуктометрическим), изменению оптических свойств раствора (фотометрическим и спектрофотометрическим), изменению тока, проходящего через раствор (амперометрическим), и др.

19. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

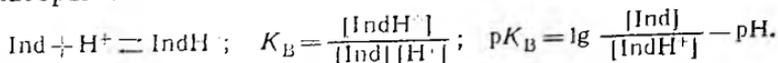
Индикаторы—вещества, которые меняют свое строение и физические свойства при изменении свойств среды. Чаще всего при этом изменяется цвет индикатора, иногда — люминесценция. Индикаторы кислотно-основного титрования меняют строение и свойства при изменении рН среды и их называют *кислотно-основными* индикаторами. С позиций протолитической теории различают индикаторы кислотного HInd и основного Ind типа. В растворах индикаторы могут существовать в ионизированной и неионизированной формах, которые находятся в равновесии, зависящем от рН среды и характеризующем константой.

Индикаторы кислотного типа:



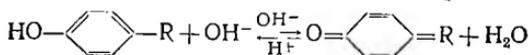
$$\text{p}K_A = \text{pH} + \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}; \quad (28)$$

индикаторы основного типа:



Ионизированная и неионизированная формы индикаторов имеют различный цвет. Изменение цвета объясняется превращениями хромофорных групп в молекуле индикатора. Например, фенольные группы под воздействием щелочной среды способны переходить в хиноидные, придающие молекуле индикатора красный или мали-

новый цвет вследствие образования системы сопряженных π -связей:



При изменении концентрации ионов водорода в растворе происходит сдвиг равновесия, количество одной из форм уменьшается, другой — возрастает, и окраска раствора изменяется. Например, фенолфталеин при $[\text{H}^+] > 10^{-9}$ ($\text{pH} < 9$) существует в основном в бесцветной неионизированной форме, при $[\text{H}^+] < 10^{-9}$ ($\text{pH} > 9$) — ионизированной форме малиново-красного цвета (образование хиноидной группы). Изменение цвета индикатора происходит не сразу, скачком, а в некотором интервале изменений pH , который называют *интервалом перехода* индикатора, — из одной формы в другую. Каждый индикатор имеет свой интервал перехода, который зависит от особенностей структуры индикатора. Кроме интервала перехода индикаторы характеризуют *показателем титрования* pT , который равен pH середины интервала перехода, когда 50 % молекул индикатора перешло из одной формы в другую и концентрации обеих форм уравнились: $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$. В этом случае константа равновесия системы HInd/Ind^- также равна pH среды:

$$\text{pK} = \text{pH} + \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \text{pH} + \lg 1 = \text{pH}; \quad \text{pK} = \text{pH} = \text{pT}. \quad (29)$$

Например, метиловый оранжевый изменяет окраску от красной до желтой в интервале pH 3,1—4,4 и имеет показатель титрования $\text{pT} = 4,0$, так как при pH 4 половина его молекул находится в неионизированной, половина — в ионизированной форме. Обычно считают, что цвет индикатора изменяется при соотношениях $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^-]$ от 1/10 до 10/1, тогда интервал перехода (ИП) можно найти по уравнению (28) из показателя константы ионизации индикатора pK , подставив вместо pK значение pT из уравнения (29):

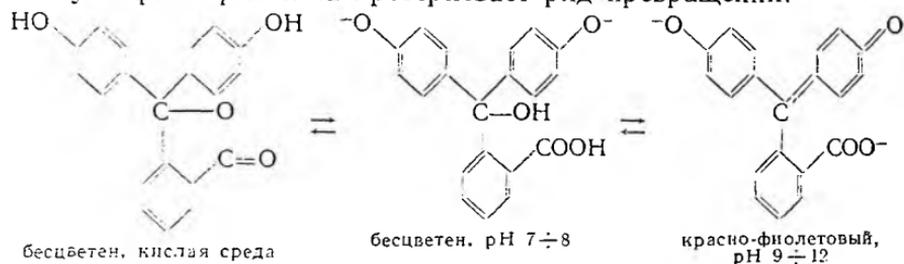
$$\begin{aligned} \text{pH}_1 &= \text{pT} + \lg \frac{1,0}{10} = \text{pT} - 1; & \text{pH}_2 &= \text{pT} + \lg \frac{10}{0,1} = \text{pT} + 1; \\ \text{ИП} &= \text{pH}_1 \div \text{pH}_2 = \text{pT} \pm 1. \end{aligned} \quad (30)$$

При $\text{pH} = \text{pT}$ титрование заканчивают, так как в этот момент наиболее заметен переход окраски. Окраска раствора, вызываемая индикатором, зависит от его количества. Чем больше индикатора добавлено к раствору, тем интенсивнее его окраска. Чтобы избежать неточностей, рекомендуется всегда к титруемому раствору добавлять определенное количество раствора индикатора. Обычно прибавляют 2—3 капли раствора индикатора.

Известно около 200 кислотно-основных индикаторов, относящихся к различным классам органических соединений. Наиболее широкое распространение получили индикаторы группы трифенилметана и азосоединений.

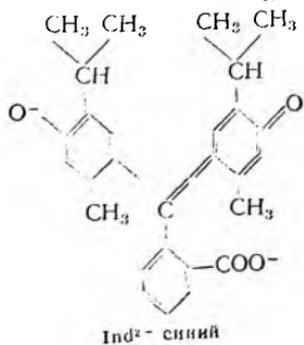
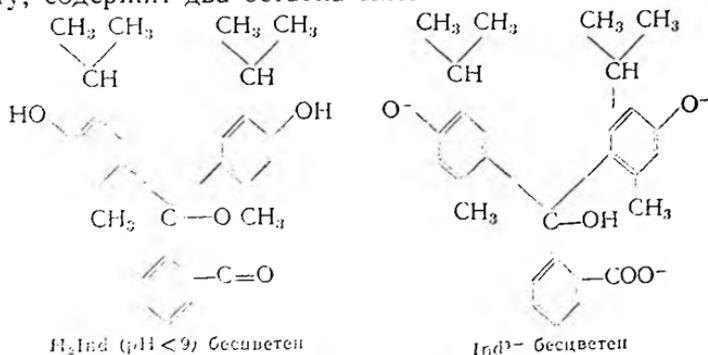
Трифенилметановые индикаторы. Из этой группы чаще всего применяют фталениновые и сульфопталениновые индикаторы. У фталениновых индикаторов лактонное кольцо под воздействием щелочной среды разрывается и образуется хромофорная хиноидная

группа. Из бесцветной лактонной формы получается имеющая красный или фиолетовый цвет хиноидная форма индикатора. К фталейновым индикаторам относится *фенолфталеин* 4,4-диоксифталофенон, меняющий цвет от бесцветного в кислой среде до красно-фиолетового в щелочной. Под воздействием pH молекула фенолфталеина претерпевает ряд превращений:



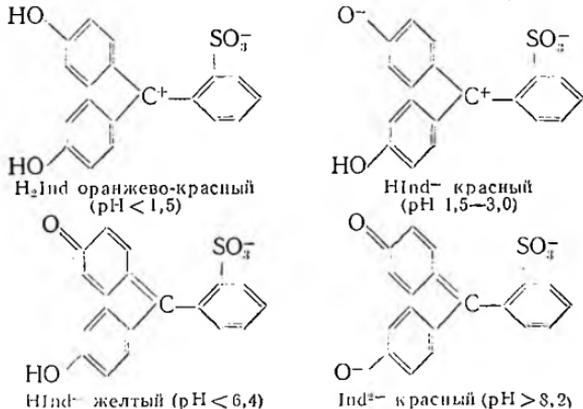
Фенолфталеин — порошок белого цвета, растворимый в этаноле. Интервал перехода фенолфталеина от бесцветной к красно-фиолетовой форме находится в пределах pH 8,2—10,0; $pT = 9,0$. В сильно-щелочной среде (при $pH > 12$) происходит обесцвечивание растворов фенолфталеина вследствие исчезновения хиноидной группировки. Применяют фенолфталеин в виде 0,1 % раствора в 50 %-ном этаноле. В медицине фенолфталеин применяют как слабительное средство (под названием пурген).

Тимолфталеин — индикатор, по структуре аналогичный фенолфталеину, содержит два остатка тимола:



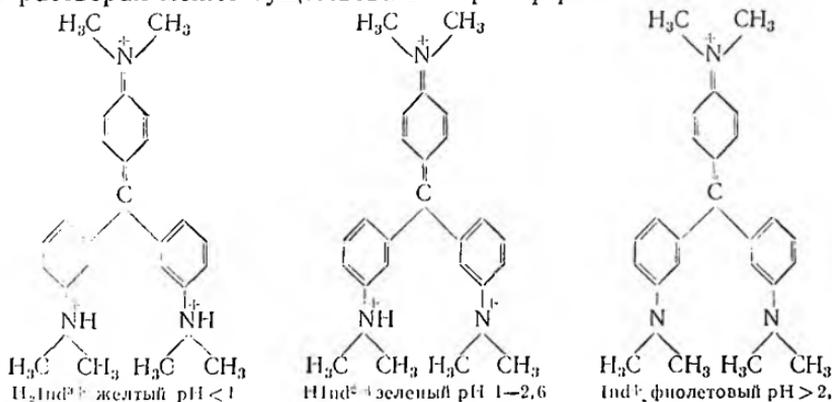
Порошок белого цвета. В кислой среде бесцветен, в щелочной — становится синим вследствие образования хиноидной группы. Интервал перехода от бесцветной формы к синей находится в пределах рН от 9,0 до 10,5. Показатель титрования $pT = 10,0$. Применяют 0,1%-ный раствор в 50%-ном этаноле.

Сульффтаleineвые индикаторы содержат сульфогруппы, которые выполняют роль ауксохромов и усиливают цвет индикатора. Изменение их цвета также происходит вследствие образования хиноидной группы в щелочной среде. Примером сульффтаleineвых индикаторов является *феноловый красный*, который в растворах в зависимости от рН среды существует в нескольких формах:



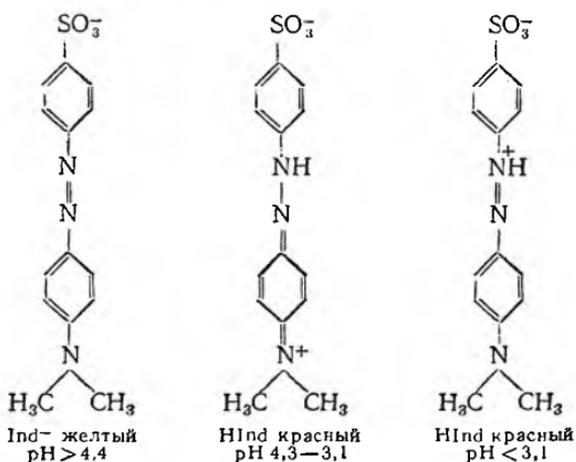
При рН < 1,5 индикатор существует в виде нейтральной протонированной формы красного цвета — цвиттер-иона, имеющего положительный и отрицательный заряд. В пределах рН 3—6,4 индикатор существует в виде иона HInd^- желтого цвета, при рН > 8,2 — в виде иона Ind^{2-} красного цвета, показатель титрования $pT = 8,0$; представляет собой красный или коричневый порошок, применяемый в виде 0,1 %-ного раствора в 20 %-ном спирте или в воде.

Кристаллический фиолетовый — диметиламинное производное трифенилметана представляет собой кристаллы с бронзовым блеском. В растворах может существовать в трех формах:



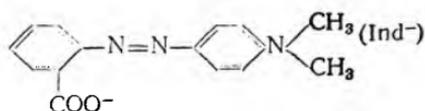
В зависимости от рН среды изменяется степень протонирования атомов азота в молекуле индикатора, что вызывает соответствующее изменение его цвета. Кристаллический фиолетовый имеет два перехода цвета — в интервалах рН 0—1 и 1—2,6. Его часто применяют для титрования в неводных средах в виде 0,1%-ного спиртового раствора.

Индикаторы группы азосоединений. Азосоединения способны в зависимости от рН среды существовать в нескольких формах, имеющих разный цвет. *Метиловый оранжевый* — натриевая соль 4-диметиламиноазобензол 4'-сульфо кислоты. Представляет собой оранжево-желтый порошок, образующий раствор такого же цвета в щелочной среде. В кислой среде индикатор изменяет окраску от желтой до красной вследствие образования хинондииминного соединения:



Интервал перехода цвета от красного к желтому находится в пределах изменений рН среды от 3,1 до 4,4. Для метилового оранжевого рТ = 4,0, при рН4 половина его молекул находится в азоформе, половина — в хиноидной форме. Применяют 0,1%-ный раствор метилового оранжевого.

Метиловый красный — 4-*N*-диметиламиноазобензол-2'-карбоновая кислота:



Это порошок красно-бурого цвета. В щелочной среде находится в виде желтой азоформы, в кислой — переходит в красную хиноидную форму. Переход от красного цвета к желтому происходит в интервале рН от 4,2 до 6,2, показатель титрования рТ = 5. Применяют в виде 0,2%-ного раствора в 60%-ном этаноле. Помимо описанных в аналитической химии применяют ряд других индикаторов (табл. 14).

Основные кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Группа индикаторов	Окраска форм индикатора и pH перехода	pT
Кристаллический фиолетовый (I переход)	ТФМ	Ж 0—1,0 З	0,5
Кристаллический фиолетовый (II переход)	»	З 1,0—2,6 Ф	1,8
Тимоловый синий (I переход)	СФТ	К 1,2—2,8 Ж	2,0
Тропеолин 00	АЗО	К 1,4—2,6 Ж	2,0
Метиловый желтый	АЗО	К 2,9—4,0 Ж	3,2
Метиловый оранжевый	АЗО	К 3,1—4,4 Ж	4,0
Бромфеноловый синий	СФТ	Ж 3,0—4,6 С	4,1
Бромкрезоловый зеленый	СФТ	Ж 3,8—5,4 С	4,9
Метиловый красный	АЗО	К 4,8—6,0 Ж	5,0
Хлорфеноловый красный	СФТ	Ж 5,0—6,6 К	6,25
Бромтимоловый синий	СФТ	Ж 6,0—7,6 С	7,3
Феноловый красный	СФТ	Ж 6,4—8,0 К	7,0
Бромкрезоловый пурпурный	СФТ	Ж 5,2—6,8 П	6,4
Тимоловый синий (II переход)	СФТ	Ж 8,0—9,6 С	8,0
Фенолфталеин	ФТ	Б 8,2—10,0 К	9,0
Тимолфталеин	ФТ	Б 9,4—10,6 С	10,0
Лакмус	»	К 5,0—8,0 С	7,0

Примечание. К — красный; Ж — желтый; С — синий; П — пурпурный; З — зеленый; Б — бесцветный; Ф — фиолетовый; ФТ — фталены, АЗО — азоиндикаторы; СФТ — сульфоталены; ТФМ — трифенилметаны.

Кроме индивидуальных часто для титрования применяют смеси индикаторов и более, дающие в растворах более четкие переходы окраски (табл. 15).

Таблица 15

Некоторые смешанные индикаторы

Индикаторы и концентрации их растворов	Соотношение растворов индикаторов	Цвет		pT
		кислотной формы	основной формы	
1. Бромкрезоловый, 0,1 %-ный Метиловый красный, 0,2 %-ный	1 : 1	Красный	Зеленый	5,1
2. Тимоловый синий, 0,1 %-ный Фенолфталеин, 0,1 %-ный	1 : 3	Желтый	Фиолетовый	9,0
3. Нейтральный красный, 0,1 %-ный Метилсповый синий, 0,1 %-ный	1 : 1	Фиолетовый	Зеленый	7,0

На поведение индикатора в растворах влияет ряд факторов — присутствие посторонних электролитов, температура, характер растворителя. Влияние этих факторов необходимо учитывать при проведении точных аналитических работ, так как интенсивность

окраски растворов некоторых индикаторов может измениться. Например, в 0,5 н. КСl происходит уменьшение цвета фенолфталеина за счет снижения активности ионов индикатора и протонов под действием постороннего электролита. Ионная сила раствора может сдвигать значение pT индикатора, влияя на равновесие в растворах. Так, при ионной силе 0,01 pT фенолфталеина увеличивается (по данным Кольтгофа) на 0,12 и вместо 9,0 становится равным 9,12. Это связано с уменьшением коэффициента активности ионов индикатора и сдвигом равновесной точки (pT) в более щелочную среду.

Особенно большое влияние на равновесные состояния индикаторов оказывает присутствие в воде неводных растворителей. В табл. 16 приведены поправки, которые следует прибавлять (или отнимать) к pK индикаторов в смесях спирта с водой (по данным Кольтгофа).

Таблица 16

Поправки pK индикаторов на влияние растворителя в смесях спирта с водой

Индикатор	Поправки pK при количестве спирта				
	10 %	20 %	30 %	50 %	70 %
Метиловый оранжевый	-0,10	-0,20	-0,47	-1,2	-1,8
Фенолфталеин	0,06	0,10	0,15	1,0	2,2
Тимолфталеин	0,1	0,3	0,6	1,3	1,9

Поведение индикаторов резко изменяется в неводных растворителях. Например, при переходе от воды к этиловому или метиловому спирту pK индикаторов кислотного типа возрастает на 5 единиц. Кислотно-основные индикаторы используют для определения pH растворов и при проведении количественного анализа методом кислотно-основного титрования.

20. КРИВЫЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

При проведении титрования возникает необходимость решения следующих вопросов:

1. Возможно ли провести определение вещества титриметрическим методом?
2. Если возможно, то какой индикатор подходит для определения точки эквивалентности титрования?

Ответ на эти вопросы можно получить с помощью построения кривых кислотно-основного титрования, выражающих зависимость изменения pH среды от объема добавленного титранта. Для построения кривых титрования производят расчет pH среды титруемого раствора. При расчете pH учитывают состав титриметрической смеси, константы ионизации кислот и оснований (K_A и K_B) и долю оттитрованного вещества P , которая может быть выражена отно-

шением количества добавленных эквивалентов титранта n_B к общему количеству эквивалентов n_A титруемого вещества:

$$n_B = N_B V_B; \quad n_A = N_A V_A; \quad P = \frac{n_B}{n_A} = \frac{N_B V_B}{N_A V_A}. \quad (31)$$

Остаточная доля титруемого вещества при этом равна $1 - P$. После точки эквивалентности величина P становится больше единицы, поскольку оттитровано все вещество и в системе появился избыток титранта. Этот избыток в виде доли равен $P - 1$.

Представив до точки эквивалентности уменьшенную против исходной концентрацию титруемого вещества A произведением $C_A (1 - P)$, после точки эквивалентности концентрацию избытка титранта B произведением $C_B (P - 1)$, можно получить формулы расчета рН, учитывающие изменение концентраций вещества и титранта в ходе титрования. Например, при титровании сильных кислот сильным основанием до точки эквивалентности можно определить значение рН, приравнивая концентрацию водород-ионов концентрации неоттитрованной кислоты $[H^+] = C_A$. Оттитрованная доля кислоты HA равна P , оставшаяся доля $— 1 - P$, начальная ее концентрация $— C_A$. Следовательно, концентрация H^+ -ионов равна

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

При титровании, например, слабых кислот сильными основаниями рассчитывают рН до начала титрования, используя формулу для рН в растворах слабых кислот:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A - \frac{1}{2} \lg C_A = \frac{1}{2} (\text{p}K_A + \text{p}C_A).$$

При титровании слабой кислоты HA до точки эквивалентности титруемая смесь представляет собой буферную систему типа HA/A^- и расчет рН проводят по формуле для буферных растворов, подставляя в нее концентрацию остатка кислоты $C_{HA} (1 - P)$ и концентрацию соли, которая равна оттитрованной части кислоты $C_{HA} P$:

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = \text{p}K_A - \lg \frac{C_{HA} (1 - P)}{C_{HA} P}.$$

Подобным образом преобразовывают и другие расчетные формулы рН, основные из них представлены в табл. 17.

Рассмотрим подробно построение кривой титрования 100 см³ 0,1 н. CH_3COOH (слабая кислота) 0,1 н. раствором $NaOH$ (сильное основание).

1. До начала титрования. Титруемый раствор представляет собой раствор слабой кислоты, рН которого рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \text{p}C_A = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \lg C_A).$$

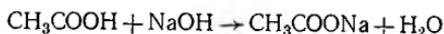
Для 0,1 н. уксусной кислоты ($K_A = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $C_A = 0,1$ н.)

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg 1,76 \cdot 10^{-5} - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,87.$$

Расчетные формулы для построения кривых титрования

Титруемое вещество	Состав титриметрической смеси и формулы расчета pH			
	до титрования	до точки эквивалентности	в точке эквивалентности	после точки эквивалентности
Сильная кислота HA	$[HA] = [H^+]$ $pH = -\lg C_A$	H^+, A^- $pH = -\lg [C_A (1 - P)]$	A^- $pH 7$	A^-, OH^- $pH = 14 - pOH = 14 + \lg [C_B (P - 1)]$
Сильное основание B	$[B] = OH^-$ $pH = 14 + \lg C_B$	B, BH^+ $pH = 14 + \lg [C_B (1 - P)]$	BH^+ $pH 7$	BH^+, H^+ $pH = -\lg [C_A (P - 1)]$
Слабая кислота HA	HA, H^+ -ионизация $pH = \frac{1}{2} (pK_A - \lg C_A)$	HA, A^- -буферная смесь $pH = pK_A - \lg \frac{C_A (1 - P)}{C_A P}$	A^- -гидролиз $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_A + \lg C_A)$	A^-, OH^- $pH = 14 + \lg [C_B (P - 1)]$
Слабое основание B	B, BH^+ -ионизация $pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_B - \lg C_B)$	B, BH^+ -буферная смесь $pH = 14 - pK_B + \lg \frac{C_B (1 - P)}{C_B P}$	BH^+ -гидролиз $pH = 7 - \frac{1}{2} (pK_B - \lg C_B)$	BH^+, H^+ $pH = -\lg [C_A (P - 1)]$
Полипротонная кислота H_2A	H_2A, H^+ -ионизация $pH = \frac{1}{2} (pK_A^I - \lg C_A)$	H_2A, HA^- -буферная смесь $pH = pK_A - \lg \frac{C_A (1 - P^I)}{C_A P^I}$	HA^- -гидролиз, ионизация $pH = \frac{1}{2} (pK_A^I + pK_A^{II})$	A^{2-}, HA^- -буферная смесь $pH = pK_A^I - \lg \frac{C_A (1 - P^I)}{C_A P^I}$
	—	A^{2-}, HA^- -буферная смесь $pH = pK_A^{II} - \lg \frac{C_A (1 - P^{II})}{C_A P^{II}}$	A^{2-} -гидролиз $pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_A^{II} + \lg C_A)$	A^{2-}, OH^- $pH = 14 + \lg [C_B (P^I - 1)]$
Полипротонное основание B	B, BH^+ -ионизация $pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_B^I - \lg C_B)$	BH^+, B -буферная смесь $pH = 14 - pK_B^I + \lg \frac{C_B (1 - P^I)}{C_B P^I}$	BH^+ -гидролиз, ионизация $pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_B^I + pK_B^{II})$	BH^+, BH_3^{2+} -буферная смесь $pH = 14 - pK_B^{II} + \lg \frac{C_B (1 - P^I)}{C_B P^I}$
	—	BH^+, BH_3^{2+} -буферная смесь $pH = 14 - pK_B^{II} + \lg \frac{C_B (1 - P^{II})}{C_B P^{II}}$	BH_3^{2+} -гидролиз $pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_B^{II} + \lg C_B)$	BH_3^{2+}, H^+ $pH = -\lg [C_A (P^I - 1)]$

2. При титровании до точки эквивалентности. При добавлении к 0,1 н. CH_3COOH первых порций 0,1 н. NaOH происходит реакция



равновесие которой сдвинуто в сторону образования продуктов реакции. В растворе при этом находятся:

а. Недотитрованная уксусная кислота CH_3COOH , концентрация которой уменьшена против исходной. Оттитрованная часть CH_3COOH пропорциональна добавленному объему титранта. Если обозначить концентрацию оттитрованной CH_3COOH в долях P от первоначального содержания, принятого за единицу, то концентрация ее остатка равна: $C_o = [\text{CH}_3\text{COOH}] (1 - P) = C_A (1 - P)$.

б. Образовавшийся в результате реакции ацетат натрия, концентрация которого эквивалентна концентрации оттитрованной уксусной кислоты: $C_c = [\text{CH}_3\text{COONa}]P = C_A P$.

Полученная система $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ представляет собой буферную смесь, рН которой рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_A (1 - P)}{C_A P}$$

Для рассматриваемой системы $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ($K_A = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $\text{pK}_A = 4,75$) при добавлении к 100 cm^3 0,1 н. CH_3COOH 50 cm^3 0,1 н. NaOH ($P = 0,5$) получаем

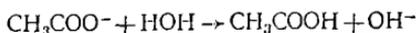
$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{0,1 (1 - 0,5)}{0,1 \cdot 0,5} = 4,75.$$

Аналогично при добавлении 90; 99; 99,9; 99,95 cm^3 0,1 н. NaOH значения рН равны:

$$90 \text{ cm}^3: \text{pH} = 4,75 - \lg \frac{0,1 (1 - 0,9)}{0,1 \cdot 0,9} = 5,70; \quad 99 \text{ cm}^3: \text{pH} 6,75;$$

$$99,9 \text{ cm}^3: \text{pH} 6,75; \quad 99,95 \text{ cm}^3: \text{pH} 8,05.$$

3. В точке эквивалентности. В титруемом растворе находится CH_3COONa в концентрации, равной концентрации исходной CH_3COOH . Ацетат натрия подвергается гидролизу, образуя слабую кислоту:



рН раствора рассчитывают по формуле для гидролизующихся солей:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \lg C_A;$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 14 + \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} \lg 0,1 = 8,87.$$

4. При титровании после точки эквивалентности. К титруемой 0,1 н. CH_3COOH добавляется избыток 0,1 н. NaOH . Образуется система сильное основание/соль сильного основания. Эту систему можно считать раствором сильного основания, пренебрегая присутствием слабой кислоты, образующейся при гидролизе ацетата

натрия. рН такого раствора рассчитывают с учетом появления избытка гидроксид-ионов, концентрация которых пропорциональна концентрации избытка NaOH:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = C_B (P - 1);$$

$$\text{pH} = \text{p}K_W + \lg [C_B (P - 1)].$$

При добавлении к 100 см³ 0,1 н. CH₃COOH 100,1; 101; 200 см³ 0,1 н. NaOH, рН раствора равен:

$$100,05 \text{ см}^3: \text{pH} = 14 + \lg [0,1 (1,0005 - 1,0000)] = 9,3;$$

$$100,1 \text{ см}^3: \text{pH} = 14 + \lg [0,1 (1,001 - 1,000)] = 10;$$

$$101 \text{ см}^3: \text{pH} 11; 110 \text{ см}^3: \text{pH} 12; 200 \text{ см}^3: \text{pH} 13.$$

Рассчитанные значения рН оформляем в виде табл. 18 и строим кривую титрования (см. рис. 9). На кривой титрования четко выделяется ряд характеристических отрезков и точек. Можно, например, отметить: а) точку А, отвечающую значению рН (4,75), равному $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ при добавлении половины (0,5 ч.) титранта. Это объясняется равенством в этой точке концентраций слабой кислоты и ее аниона:

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

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{H}^+]; \quad \text{p}K = \text{pH};$$

б) точку эквивалентности О, наблюдающуюся при добавлении 100 % титранта и имеющую рН 8,87; в) скачок титрования — резкое изменение рН (от 7,75 до 10,0), происходящее в диапазоне добавляемых объемов титранта от 99,9 до 100,1 см³. Наличие скачка титрования позволяет применить для определения точки эквивалентности титрования индикаторы, изменяющие свой цвет в пределах скачка титрования.

Таблица 18

Изменения рН при титровании 100 см³ 0,1 н. CH₃COOH.

Титрант — 0,1 н. NaOH (без учета разбавления)

Опыт	Количество добавленного титранта, см ³	Количество добавленного титранта в частях	рН	Опыт	Количество добавленного титранта, см ³	Количество добавленного титранта в частях	рН
1	0	0,000	2,87	7	100,0	1,000	8,87
2	50	0,500	4,75	8	100,05	1,0005	9,30
3	90	0,900	5,70	9	100,1	1,001	10,00
4	99	0,990	6,75	10	101,0	1,010	11,00
5	99,9	0,999	7,75	11	110,0	1,100	12,00
6	99,95	0,9995	8,05	12	200,0	2,000	13,00

Рассмотренные кривые титрования построены без учета изменения объема титруемого раствора при добавлении титранта. В случае необходимости (в точных расчетах) учитывают изменение объема раствора, применяя множитель $V_0/(V_0 + V)$, на который умно-

жают концентрацию титруемого раствора:

$$C = C_A V_0 / (V_0 + V), \quad (32)$$

где V_0 — исходный объем титруемого раствора, см³; V — объем добавленного титранта, см³.

Подставляя значения C из (32) в формулы расчета рН (табл. 17), получают более точные кривые титрования. Например, формулы расчета рН при титровании сильной кислоты преобразуются следующим образом:

до точки эквивалентности:

$$\text{pH} = -\lg \left[\frac{C_A V_0}{V_0 + V} (1 - P) \right];$$

после точки эквивалентности:

$$\text{pH} = 14 - \lg \left[\frac{C_A V_0}{V_0 + V} (P - 1) \right].$$

Много полезной информации о процессе титрования дают логарифмические диаграммы титрования, изображающие зависимость логарифма концентрации титруемого вещества от рН среды. Логарифмическая диаграмма в случае титрования CH_3COOH может быть построена по значениям логарифмов концентрации ионов H^+ и OH^- и логарифмов концентрации уксусной кислоты и ацетат-иона.

Расчет логарифмической диаграммы титрования для системы уксусная кислота/ацетат-ионы осуществляют по формулам, вид которых зависит от области рН. Приняв общую концентрацию кислоты C_A равной сумме концентрации ионизированной и неионизированной части кислоты

$$C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-]; \quad [\text{A}^-] = C_A - [\text{HA}]$$

и подставив в уравнение константы ионизации кислоты полученное выражение для $[\text{A}^-]$, получаем упрощенную формулу расчета концентрации слабой кислоты $[\text{HA}]$:

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}; \quad K_A = \frac{[\text{H}^+](C_A - [\text{HA}])}{[\text{HA}]};$$

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_A}{K_A + [\text{H}^+]}$$

Аналогичным путем получаем упрощенную формулу для расчета концентрации ионизированной кислоты:

$$[\text{A}^-] = \frac{C_A K_A}{K_A + [\text{H}^+]}$$

Строим логарифмическую диаграмму титрования (см. рис. 9), составив по приведенным формулам расчетную таблицу 19.

На логарифмической диаграмме выявляется ряд характеристических точек (см. рис. 9, б). Например, точка O пересечения линий

изменения концентрации CH_3COOH и CH_3COO^- отвечает $\text{pH} = \text{p}K_A$ и концентрации уксусной кислоты C_A . Точка *A* отвечает составу системы $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ при равенстве концентраций (при $\text{pH} = \text{p}K_A$). Точка *B* отвечает составу системы при равенстве $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, что соответствует раствору уксусной кислоты. Точка *C* описывает состав системы при равенстве концентраций $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ и отвечает точке эквивалентности титрования. С помощью логарифмической диаграммы, совмещенной с кривой титрования, легко определить состав системы при любом pH среды. В табл. 20 приведены расчетные формулы для построения некоторых логарифмических диаграмм.

Таблица 19

Изменения концентрации CH_3COOH и CH_3COO^- в зависимости от pH при титровании 100 см³ 0,1 н. CH_3COOH ; титрант — 0,1 н. NaOH ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$)

pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$	$\lg [\text{CH}_3\text{COOH}]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$\lg [\text{CH}_3\text{COO}^-]$
0	1	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00	$1,78 \cdot 10^{-6}$	5,75
1	10^{-1}	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00	$1,78 \cdot 10^{-5}$	4,75
2	10^{-2}	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00	$1,78 \cdot 10^{-4}$	3,75
3	10^{-3}	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00	$1,78 \cdot 10^{-3}$	2,75
4	10^{-4}	$8,5 \cdot 10^{-2}$	1,07	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,82
5	10^{-5}	$3,6 \cdot 10^{-2}$	1,45	$6,5 \cdot 10^{-2}$	1,19
6	10^{-6}	$5,3 \cdot 10^{-3}$	2,28	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00
7	10^{-7}	$5,5 \cdot 10^{-4}$	3,26	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00
8	10^{-8}	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00
9	10^{-9}	$5,5 \cdot 10^{-6}$	5,26	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00
10	10^{-10}	$5,5 \cdot 10^{-7}$	6,26	$1 \cdot 10^{-1}$	1,00

Кривые титрования можно получать не только расчетным путем, но и экспериментально, используя приборы для измерения pH -потенциометры (pH -метры). Экспериментальное снятие кривых (см. гл. 9, § 79) производят для подбора индикаторов и определения возможности титрования при разработке новых методик анализа.

Таблица 20

Формулы расчета логарифмических диаграмм

Форма вещества	Расчетные формулы
Кислотная (протонированная) форма HA	$[\text{HA}] = \frac{C[\text{H}^+]}{K + [\text{H}^+]} = \frac{C}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K}};$ $\text{p}[\text{HA}] = \text{p}C + \lg(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K})$
Основная (депротонированная) форма A^-	$[\text{A}^-] = \frac{CK}{K + [\text{H}^+]} = \frac{C}{1 + 10^{\text{p}K - \text{pH}}};$ $\text{p}[\text{A}^-] = \text{p}C + \lg(1 + 10^{\text{p}K - \text{pH}})$

21. АНАЛИЗ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ

Кривые титрования несут в себе значительную информацию о процессах, происходящих при титровании, и позволяют решить вопросы применимости метода кислотно-основного титрования и подбора необходимых индикаторов. Рассмотрим кривые некоторых типов кислотно-основного титрования.

Титрование сильных кислот сильными основаниями. При построении кривой титрования используют формулы табл. 17, учитывая равенство концентрации H^+ -ионов концентрации титруемой сильной кислоты и вводя в расчетные формулы долю оттитрованной кислоты P . Анализ кривой титрования (рис. 7) показывает, что рН среды титруемого раствора меняется неравномерно. В начале процесса титрования изменение рН незначительно вследствие того, что

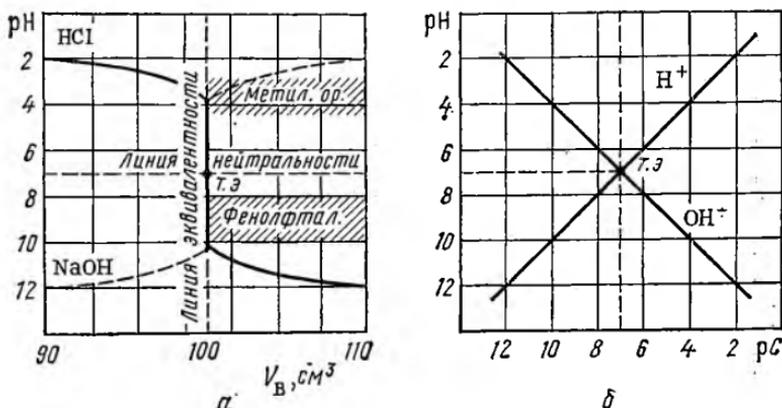


Рис. 7. Кривая титрования сильной кислоты и сильного основания нормального (а) и логарифмического (б) вида

высока концентрация кислоты. Вблизи момента эквивалентности наблюдается резкое изменение рН — скачок титрования, происходящий при добавлении последних капель титранта. В приведенном случае скачок титрования находится в пределах рН от 4,3 до 9,7, т. е. при добавлении к титруемому раствору HCl количества раствора NaOH от 99,95 до 100,05 мл. Такое значительное изменение рН, возникающее при малом увеличении (в пределах одной капли) объема добавленного титранта ($100,05 - 99,95 = 0,1$ cm^3), позволяет применить для определения момента эквивалентности индикаторы, изменяющие свой цвет в данном интервале изменений рН. Изменение цвета индикатора в интервале рН скачка титрования легко наблюдается визуально, и титрование прекращают. По объему титранта, израсходованного на титрование, рассчитывают содержание или концентрацию определяемого вещества. В середине скачка титрования находится точка эквивалентности, которая при

титровании сильных кислот сильными основаниями совпадает с точкой нейтральности (рН 7).

Кривая титрования растворов *сильных оснований* сильными кислотами строится аналогичным путем и имеет обратный вид (см. рис. 7). На ней также наблюдается значительный скачок рН, позволяющий определить конец титрования с помощью многих индикаторов.

Если на кривую титрования нанести интервалы перехода цвета различных индикаторов (см. рис. 7), то можно установить их применимость для определения конца титрования. Для этой цели пригодны индикаторы, у которых *интервал перехода цвета совпадает*

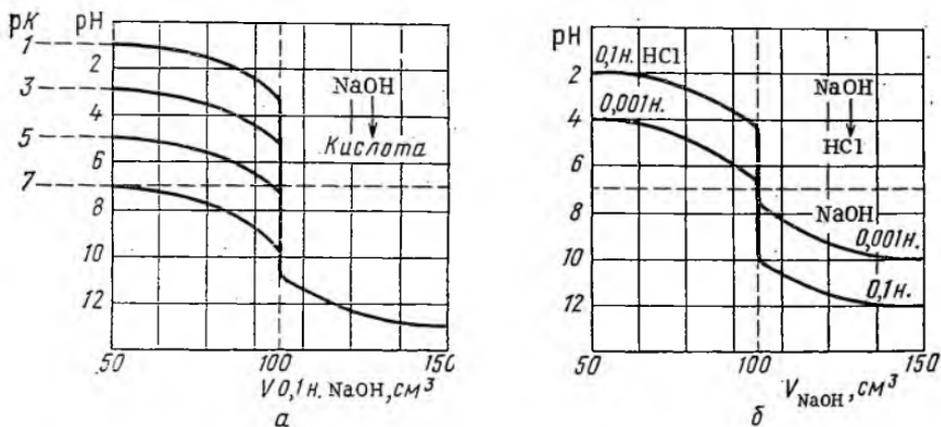


Рис. 8. Кривые титрования кислот с различным рК (а) и уровнем титрования (б)

со скачком титрования. Наименьшую ошибку при этом дают индикаторы с показателем титрования (рТ), совпадающим с точкой эквивалентности. Из рис. 7 и табл. 14 видно, что для титрования сильной кислоты раствором сильного основания (и наоборот) пригодны индикаторы метиловый красный, феноловый красный, тимоловый синий, фенолфталеин, интервал перехода цвета которых находится в пределах скачка титрования. При применении индикаторов на кривой титрования можно отметить точку конца титрования (при рН = рТ), соответствующую изменению цвета индикатора, при котором титрование прекращают. Точка конца титрования может не совпадать с точкой эквивалентности, что приводит к появлению ошибок титрования.

Вид кривой титрования зависит от *уровня титрования* * (рис. 8). Это явление связано с тем, что начальный рН нетитрованного раствора, например НСl, определяется его концентрацией: 0,01 н. НСl имеет рН 2; 0,001 н. — рН 3; 0,0001 н. — рН 4 и т. д. Увеличение рН среды приводит к необходимости применять соответствующую

* Уровень титрования — порядок концентрации титранта и определяемого вещества (0,1; 0,01; 0,001 н. и т. д.).

концентрацию титранта. Если например, для нейтрализации 100 см^3 $0,001 \text{ н. HCl}$ применить $0,1 \text{ н. NaOH}$, его достаточно добавить 1 см^3 . Точность анализа при этом, естественно, сильно уменьшится. Поэтому при анализе разбавленных растворов кислот и оснований их титруют титрантом одинаковой или близкой концентрации, что повышает точность анализа. Достаточно в описанном выше примере для титрования $0,001 \text{ н. HCl}$ применить $0,001 \text{ н. NaOH}$, как точность анализа возрастает в 100 раз.

При снижении уровня титрования уменьшается скачок титрования, что ограничивает диапазон индикаторов, которые можно применять для определения эквивалентной точки. Например, скачок pH при уровне титрования $0,001 \text{ н.}$ находится в пределах pH $6,3-7,7$. Естественно, что в данном случае подходят только индикаторы, имеющие $\text{pT} \approx 7$. Таких индикаторов известно мало (феноловый красный). Если использовать уровень титрования менее $0,001 \text{ н.}$, то скачок титрования вообще исчезает, и титрование становится нецелесообразным из-за невозможности определить индикаторами точку эквивалентности. Поэтому метод кислотно-основного титрования применим только для анализа растворов с концентрацией не менее $0,001 \text{ н.}$ Лучше использовать концентрации анализируемого раствора и титранта не менее $0,01 \text{ н.}$ На логарифмической диаграмме (см. рис. 7) имеются две прямые линии, выражающие зависимость $\lg [\text{H}^+]$ и $\lg [\text{OH}^-]$ от pH . На диаграмме легко определить точку эквивалентности (при pH 7), которая находится в точке пересечения прямых и в данном случае совпадает с точкой нейтральности. Таким образом, анализ кривых титрования позволяет: а) установить точку эквивалентности процесса титрования; б) выделить интервал скачка титрования; в) подобрать соответствующий индикатор; г) установить состав системы в любой момент титрования; д) определить возможность применения кислотно-основного титрования для целей анализа.

Титрование слабых кислот и оснований. Этот вид титрования сопровождается рядом явлений, усложняющих расчет кривой титрования. Выше (§ 20) рассмотрен пример титрования $0,1 \text{ н.}$ слабой уксусной кислоты $0,1 \text{ н. NaOH}$. При построении таких кривых титрования учитывают, что концентрация H^+ -ионов в растворах слабых кислот и оснований связана с их константами кислотности и основности. При титровании до точки эквивалентности образуется буферная система типа HA/A^- или B/BH^+ . В точке эквивалентности образовавшиеся соли слабых кислот и оснований подвергаются гидролизу. Поэтому при расчетах кривых титрования слабых кислот и оснований применяют формулы расчета pH буферных смесей и гидролизующихся солей.

Как видно из рис. 9, кривая титрования слабой кислоты отличается от кривой титрования сильной кислоты. Эти отличия объясняются тем, что слабые кислоты в растворах ионизированы не полностью, вследствие чего начальная точка кривой титрования сдвинута по шкале pH к более высоким значениям и уменьшен скачок pH . Точка эквивалентности наблюдается в щелочной среде, так как про-

ходит гидролиз по аниону образовавшейся соли слабой кислоты. Все это ограничивает применение многих индикаторов. При титровании слабых кислот применяют индикаторы с pT в пределах 8—9 (фенолфталеин, тимоловый синий, крезоловый пурпурный). Уменьшение концентрации слабой кислоты уменьшает скачок титрования. Значительное влияние на характер кривой титрования оказывает pK кислоты: чем он больше (слабее кислота), тем меньше скачок титрования и тем дальше в щелочную область сдвинута точка эквивалентности. Титрование кислот с $pK > 5-6$ становится в силу указанных причин невозможным (см. рис. 8).

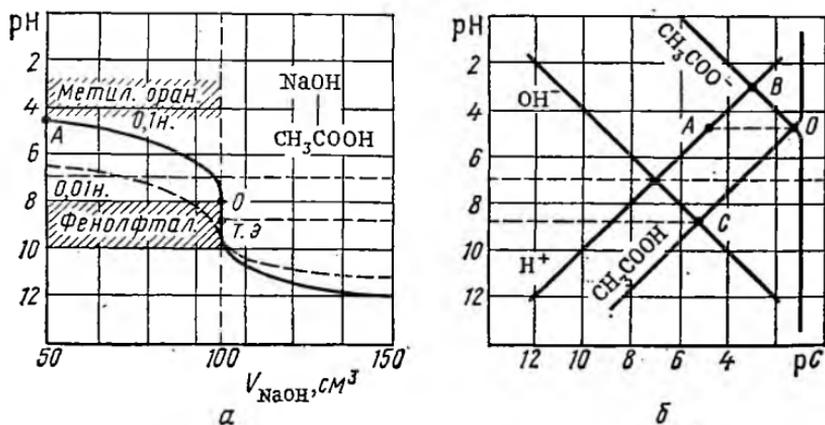


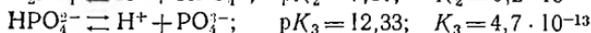
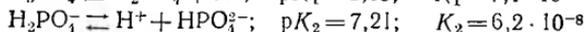
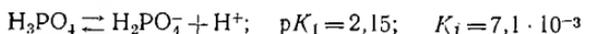
Рис. 9. Кривые титрования 0,1 и 0,01 н. раствора CH_3COOH раствором $NaOH$ (одинаковой концентрации) нормального (а) и логарифмического (б) вида

Из кривых титрования слабого основания нормального и логарифмического вида (рис. 10) видно, что точка эквивалентности при титровании слабого основания сильной кислотой находится в кислой среде. Сдвиг точки эквивалентности объясняется гидролизом по катиону образовавшейся соли слабого основания. Поэтому при титровании слабых оснований используют индикаторы с pT в пределах 4,0—6,0 (метиловый красный, метиловый оранжевый). На кривой титрования слабого основания заметно уменьшен скачок титрования. При снижении концентрации титруемого раствора скачок титрования уменьшается. На логарифмической диаграмме титрования легко выделить точку O , соответствующую pK_B , точку A , описывающую состав титруемого раствора слабого основания при $pH = pK$, точку B , отвечающую составу исходного раствора слабого основания, и точку C , соответствующую точке эквивалентности.

Кривая титрования слабой кислоты раствором слабого основания (и наоборот) имеет резко уменьшенный скачок титрования вследствие малых значений констант ионизации K_A и K_B . Точка эквивалентности приближается к точке нейтральности, поэтому целесообразно использовать индикаторы с pT , близким к 7,0 (бром-

тимоловый синий, фиолетовый красный). Возможности процесса титрования ограничиваются значениями pK_A и pK_B , которые должны обеспечить величину константы кислотно-основной реакции $K_p > 10^8$; $K_p = K_A K_B / K_W$.

Титрование полипротонных кислот и оснований, смесей кислот и оснований, солей слабых кислот и оснований. Полипротонные кислоты и основания подвергаются процессу ионизации в несколько ступеней, каждую из которых можно рассматривать как ионизацию однопротонной кислоты или основания, например:



Каждой ступени соответствует своя константа ионизации. В растворе полипротонных кислот или оснований поэтому находится

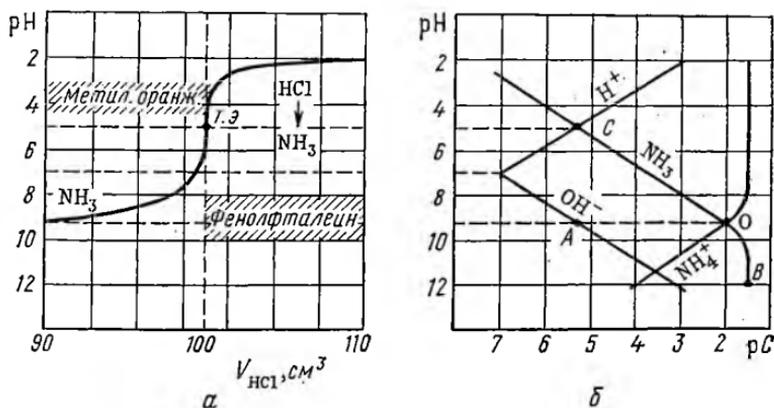


Рис. 10. Кривые титрования слабого основания NH_3 нормального (а) и логарифмического (б) вида

смесь кислот или оснований, образующихся в процессе ионизации, и кривая титрования складывается из кривых титрования продуктов ионизации.

Рассмотрим кривую титрования фосфорной кислоты. В начале процесса титрования можно условно считать, что фосфорная кислота является однопротонной кислотой средней силы, так как первая константа ионизации фосфорной кислоты достаточно велика, а вторая и третья константы имеют очень малые значения. Поэтому для построения первой точки (до начала титрования) кривой титрования можно применить формулы расчета pH при титровании слабых однопротонных кислот (см. табл. 17). При титровании до первой точки эквивалентности H_3PO_4 ведет себя как однопротонная кислота, образуя NaH_2PO_4 . В растворе появляется смесь NaH_2PO_4 и H_3PO_4 , обладающая буферными свойствами. В первой эквивалентной точке происходит нейтрализация H_3PO_4 , полностью превра-

щайодейся в H_2PO_4^- , который может вести себя двояким образом — присоединить протон с образованием H_3PO_4 и ионизировать до HPO_4^{2-} . Поэтому в первой точке эквивалентности рН раствора рассчитывают с учетом констант ионизации как H_3PO_4 , так и H_2PO_4^- , — K_1 и K_2 . При дальнейшем титровании на кривой появляется вторая эквивалентная точка при полной нейтрализации H_2PO_4^- до HPO_4^{2-} , который может превратиться как в H_2PO_4^- , так и в PO_4^{3-} . рН во второй точке эквивалентности поэтому рассчитывают по формуле, учитывающей ионизацию H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} .

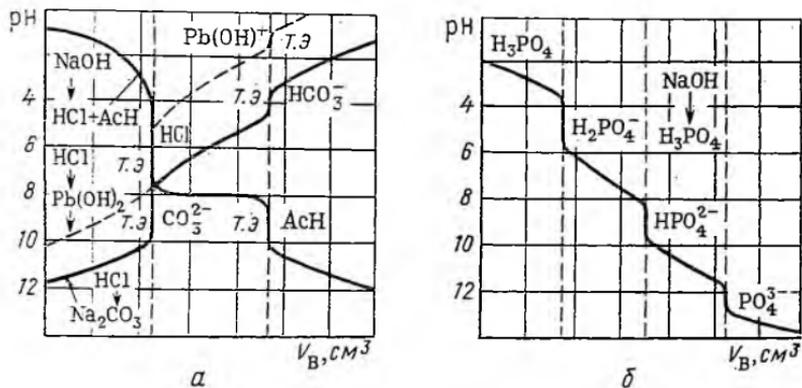


Рис. 11. Кривые титрования смесей кислот (а) и полипротонных кислот и оснований (б)

В растворе после второй точки эквивалентности находится слабая кислота HPO_4^{2-} и при дальнейшем титровании появится слабо выраженная третья точка эквивалентности, соответствующая полному превращению HPO_4^{2-} в PO_4^{3-} . рН раствора в этой точке рассчитывают по формуле для слабых кислот. Титрование раствора фосфорной кислоты можно вести до первой точки эквивалентности (рН 4,68), в этом случае на нейтрализацию расходуется 1 моль NaOH , а в качестве индикатора можно применить метиловый оранжевый ($pT = 4,0$). При титровании до второй точки эквивалентности (рН 8,77) на нейтрализацию фосфорной кислоты расходуется 2 моля NaOH ; индикатор — фенолфталеин ($pT = 9,0$). Третью точку эквивалентности для титрования использовать нецелесообразно, так как она нечетко выражена (рис. 11).

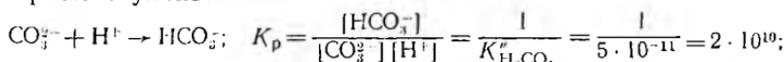
Необходимо отметить, что заметное различие между первой, второй и последующими точками эквивалентности на кривых титрования появляется только в том случае, если различие констант ионизации K_1 и K_2 и т. д. больше, чем в 10 000 раз (или на 4 единицы pK). Если же константы ионизации K_1 и K_2 отличаются меньше, то скачки титрования сливаются и кислоты одновременно титруются по первой и второй ступеням. Например, при титровании двухпротонной шавелевой кислоты ($K_1 = 5,62 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5,89 \cdot 10^{-6}$; $K_1/K_2 \approx 1000$) малое различие констант ионизации по первой и

второй ступеням приводит к тому, что первая и вторая точки эквивалентности выражены нечетко (рис. 11). В этих случаях титрование целесообразно вести до второй точки эквивалентности, используя соответствующий индикатор.

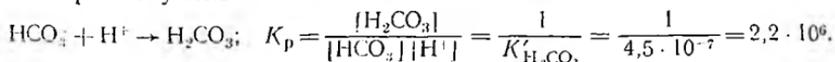
При титровании полифункциональных оснований на кривых титрования также наблюдают несколько скачков титрования, если константы ионизации каждой ступени отличаются больше, чем в 10 000 раз. Например, на кривой титрования $\text{Pb}(\text{OH})_2$ раствором HCl (рис. 11) имеется два скачка титрования и две точки эквивалентности вследствие того, что $K_1/K_2 = 8,7 \cdot 10^{-4}/(1,5 \cdot 10^{-8}) = 5,8 \cdot 10^4 > 10\,000$. На кривой титрования, предположим, бензидина $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ можно ожидать вследствие близости констант ионизации ($K_1 = 9,3 \cdot 10^{-10}$; $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$) появления только одного скачка титрования. Титрование таких оснований ведут до второй (или последней) точки эквивалентности, используя подходящий индикатор.

Методом кислотно-основного титрования можно количественно определить также соли слабых кислот и слабых оснований. Например, титрование карбоната натрия хлороводородной кислотой проходит в две стадии, каждая из которых описывается константой равновесия, обратной константе ионизации угольной кислоты по второй или первой ступени соответственно:

первая ступень:



вторая ступень:



Отношение констант равновесия $2 \cdot 10^{10}/2,2 \cdot 10^6 = 9,1 \cdot 10^3$ несколько меньше критического значения (10^4), поэтому первая ступень на кривой имеет менее выраженный скачок титрования. Система $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ проявляет сильное буферное действие. Второй скачок должен быть более выраженным.

Вследствие большого различия между K_1 и K_2 на кривой титрования Na_2CO_3 (рис. 11) наблюдается, следовательно, два скачка титрования и две точки эквивалентности: при pH 8,35; при pH 3,85. Титрование Na_2CO_3 можно вести либо до первой точки эквивалентности, используя индикатор фенолфталеин ($pT = 9$), либо с большей точностью до второй точки эквивалентности, индикатор метиловый оранжевый ($pT 4,0$). Второй скачок выражен четко из-за меньшего влияния буферных свойств системы $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$. При построении кривой титрования pH раствора рассчитывают по формулам для полипротонных кислот (с использованием констант кислотности $K_{\text{HCO}_3^-}$ и $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, см. табл. 17). Аналогично строят кривые титрования других солей слабых кислот.

При титровании смеси кислот или оснований соответствующие скачки титрования появляются только в том случае, если константы ионизации кислот или оснований отличаются более чем

в 10 000 раз (или на 4 единицы pK). На рис. 11 приведен пример кривой титрования смеси ряда кислот. Индикаторы при титровании смеси кислот или оснований подбирают таким образом, чтобы pT индикатора был равен или близок pH точки эквивалентности на кривой титрования.

22. ОШИБКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Ошибки измерения объема растворов возникают вследствие не точности отмеривания растворов вещества и титранта. Они складываются из объема одной капли ($\approx 0,05 \text{ см}^3$), которой обычно перетитровывают раствор, и погрешности калибровки измерителей, у которых допускаются отклонения $\pm 0,01—0,02 \text{ см}^3$ (бюретки, пипетки, мерные колбы). Относительная ошибка титрования OT зависит от объема затраченного титранта или титруемого раствора и равна

$$OT = \pm \frac{v100}{V}, \quad (33)$$

где v — сумма объема капли ($0,05 \text{ см}^3$) и отклонений в объеме измерителей бюретки ($0,02 \text{ см}^3$) и пипетки ($0,02 \text{ см}^3$); $v = 0,09$; V — объем титруемого раствора или титранта, см^3 .

Ошибка измерения может достигать значительных размеров, например, при титровании 10 см^3 раствора и суммировании всех отклонений $OT = 0,09 \cdot 100/10 = 0,9 \%$. Поэтому одним из условий титриметрического анализа является титрование $20—25 \text{ см}^3$ раствора определяемого вещества. При этом ошибка измерения снижается до $0,45 \div 0,36 \%$. Для снижения ошибки измерений обычно от объема титранта, затраченного на анализ, отнимают объем последней капли ($0,05 \text{ см}^3$) или же проводят контрольное титрование в тех же условиях стандартного образца с известным содержанием вещества. Ошибка контрольного титрования будет равна ошибке проведенного анализа.

Индикаторные ошибки появляются при несоответствии точки конца титрования (pT индикатора) точке эквивалентности. По этой причине при недотитровании кислот или перетитровании оснований возникает *протонная* (водородная) ошибка, так как в растворе после окончания титрования находится некоторый избыток протонов (ионов водорода). Протонную ошибку вычисляют в процентах. Исходное количество протонов равно произведению нормальности кислоты на объем раствора NV . В момент конца титрования показатель концентрации протонов равен pT индикатора:

$$pT = pH = -\lg [H^+]; \quad [H^+] = 10^{-pT}.$$

Конечное количество протонов определяется произведением суммы исходного V и добавленного при титровании объема V_d на концентрацию протонов: $(V + V_d)10^{-pT}$. Протонную ошибку

определяем из пропорции, приняв исходное количество H^+ за 100 %:

$$(V + V_d) 10^{-pT} - OT_{[H^+]} \gg OT_{[H^+]} = \frac{NV - 100\%}{NV} = \frac{(V + V_d) 10^{-pT}}{NV} 100\%. \quad (34)$$

Например, при титровании 25 см³ 0,1 н. HCl 0,1 н. раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым ($pT = 4$) протонная ошибка равна

$$OT_{[H^+]} = \frac{(25 + 25) 10^{-4}}{0,1 \cdot 25} 100 = 0,2\%.$$

Ошибка велика, поэтому целесообразно заменить метиловый оранжевый на индикатор с $pT > 4$, например на метиловый красный с $pT = 5$. Тогда $OT_{[H^+]} = 0,02\%$.

При недотитровании щелочей и перетитровании кислот в конце титрования в растворе появляется избыток гидроксид-ионов и возникает *гидроксидная* ошибка. Путем аналогичных рассуждений можно получить формулу расчета гидроксидной ошибки:

$$OT_{[OH^-]} = \frac{(V + V_d) 10^{pT - 14}}{NV} 100\%. \quad (35)$$

При недотитровании слабых кислот в растворе остается некоторое количество кислоты в молекулярной форме и возникает *кислотная* ошибка. Количество слабой кислоты при этом определяется отношением $[HA]/[A^-]$, так как оттитрованная кислота существует в растворе в виде аниона A^- . Кислотная ошибка равна

$$OT_A = \frac{[HA]}{[A^-]} 100.$$

Учитывая, что

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}; \quad \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_A}; \quad [H^+] = 10^{-pT}; \quad K_A = 10^{-pK_A},$$

получаем

$$OT_A = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK_A}} 100\% = 10^{pK_A - pT} \cdot 100\%. \quad (36)$$

Например, кислотная ошибка при титровании 0,1 н. CH_3COOH 0,1 н. раствором NaOH в присутствии метилового красного ($pT = 5$) равна: $OT_A = 10^{4,76-5} \cdot 100 = 57\%$. Ошибка слишком велика, поэтому необходимо заменить индикатор. Выбрав фенолфталеин ($pT = 9$), получаем: $OT_A = 10^{4,76-9} \cdot 100 = 0,00057\%$. Если недотитровывается слабое основание, то в конце титрования в растворе остается его избыток и появляется *основная* ошибка, расчет которой производят по формуле, полученной аналогично:

$$OT_B = 10^{pK_B + pT - 14} \cdot 100\%. \quad (37)$$

Чтобы избежать появления большой кислотной или основной ошибки, необходимо подбирать индикатор по уравнению (36) таким

образом, чтобы $pT > pK_A + 3$, и по уравнению (37) так, чтобы $pT < 14 - 3 - pK_B = 11 - pK_B$.

К индикаторным следует отнести ошибки, связанные с количеством добавленного индикатора и изменениями его показателя титрования. Количество добавленного индикатора обуславливает появление *концентрационной* индикаторной ошибки. Рассмотрим два варианта применения фенолфталеина: а) к титруемому раствору ($V \approx 40 \text{ см}^3$) добавлено 2 капли 0,1 % фенолфталеина, что соответствует концентрации его $5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ ($M_r \approx 300$); б) к титруемому раствору добавлено в 10 раз больше — 20 капель 0,1 % индикатора ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³). В обоих случаях титрование заканчивается при появлении одной и той же концентрации окрашенной формы фенолфталеина.

В первом варианте необходимая концентрация появляется при $pT = pH = pK + \lg ([\text{Ind}^-]/[\text{HInd}])$. Если учесть, что концентрации общих форм равны: $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$, то концентрация цветной формы индикатора вдвое меньше общей концентрации индикатора $[\text{Ind}^-] = 5 \cdot 10^{-6}/2 = 2,5 \cdot 10^{-6}$. Изменение окраски индикатора наступает при $pH = 9 + \lg (2,5 \cdot 10^{-6}/2,5 \cdot 10^{-6}) = 9$. Присутствие в растворе $2,5 \cdot 10^{-6}$ М цветной формы индикатора обеспечивает интенсивность цвета, необходимую для определения конца титрования. Во втором варианте при добавлении в титруемый раствор в 10 раз большего количества индикатора ($5 \cdot 10^{-5}$) концентрации цветной формы, обеспечивающая такую же интенсивность цвета, появится в растворе при $[\text{Ind}^-] = 2,5 \cdot 10^{-6}$, тогда $[\text{HInd}] = 5 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-6} = 4,75 \cdot 10^{-6}$ и pH точки конца титрования равен: $pH = pT = 9 + \lg (2,5 \cdot 10^{-6}/4,75 \cdot 10^{-6}) = 7,72$. Увеличение концентрации индикатора вызвало сдвиг точки конца титрования на $9 - 7,72 = 1,28$ единицы pH . Поэтому при проведении титрования необходимо во всех случаях использовать одинаковое количество индикатора и проводить контрольный опыт, титруя воду с добавленным таким же количеством индикатора. Результаты титрования в контрольном опыте вычитают из результатов титрования анализируемого раствора.

Показатель титрования может измениться под действием *ионной силы* раствора, возрастающей в присутствии продуктов титрования и понижающей активность ионов индикатора. Это приводит к сдвигам равновесия $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{Ind}^-$ и возникновению *солевой* ошибки. Для ее устранения проводят контрольный опыт с раствором нейтральных солей, имеющим в конце титрования такую же ионную силу, как и анализируемый раствор.

23. ТИТРАНТЫ И СТАНДАРТЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

В качестве *титрантов* в кислотно-основном титровании применяют растворы хлороводородной и серной кислот и гидроксид натрия. Растворы кислот готовят 1 н., 0,5 н., 0,1 н. концентрации. Раствор HCl приготавливают исходя из концентрированной хлоро-

водородной кислоты (37 %, $\rho = 1,19$). В практике фармацевтического анализа также употребляются 0,05 н., 0,02 н., 0,01 н. и 0,005 н. растворы HCl, которые приготавливают разведением из 0,1 н. раствора на непродолжительный срок.

Стандартизацию растворов HCl проводят обычно по точной навеске тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, которую растворяют в воде и титруют раствором HCl (индикатор метиловый оранжевый). По полученным данным рассчитывают титр, нормальность и поправочный коэффициент раствора кислоты. Кроме тетрабората натрия можно использовать карбонат натрия.

Растворы серной кислоты готовят из концентрированной H_2SO_4 . Рассчитанную навеску или отмеренный объем концентрированной серной кислоты помещают в мерную колбу, наполовину заполненную водой, и доводят водой до 1 дм³ *. Точную концентрацию серной кислоты устанавливают по тетраборату натрия.

Растворы гидроксида натрия готовят 1 н., 0,5 н., 0,1 н., 0,05 н., 0,01 н. концентрации. 0,1 н. NaOH готовят исходя из твердого NaOH. На технических весах отвешивают навеску NaOH и растворяют в пятикратном количестве воды, раствор подогревают и добавляют четырехкратный объем 0,5 н. BaCl_2 (для осаждения карбонатов в виде BaCO_3). После осаждения карбонатов прозрачный раствор декантируют в мерную колбу на 1 дм³, разводят до метки прокипяченной дистиллированной водой и перемешивают. Раствор стандартизируют по щавелевой кислоте (индикатор фенолфталеин) или по 0,1 н. HCl.

В качестве *стандартов* применяют тетраборат натрия, карбонат натрия и щавелевую кислоту; с помощью тетрабората и карбоната натрия устанавливают титр и нормальность растворов кислот, щавелевой кислоты — растворов гидроксида натрия. Навески стандартов берут такие, чтобы получался раствор, имеющий концентрацию, близкую концентрации титранта. Например, соответствующие навески для карбоната натрия при приготовлении его 0,1 н. раствора должны быть равны ($\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 53,00$); при использовании мерной колбы на 100 см³ $\approx 0,5300$ г; на 250 см³ $\approx 1,325$ г; для щавелевой кислоты ($\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 63,03$); при использовании мерной колбы на 100 см³ $\approx 0,6303$; на 250 см³ $\approx 1,5757$.

Если имеются фиксаналы, содержащие 0,1 моль NaOH, HCl, $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$, то титранты готовят из них, не проводя установки титра. Выпускаются также фиксаналы стандартов, которые можно использовать для определения точной концентрации титранта.

24. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Кислотно-основное титрование в воде имеет ограниченные возможности. В частности, многие кислоты и основания в воде нерастворимы, имеют малую силу ($pK > 6$) и не титруются. Затруднено

При приготовлении растворов концентрированную серную кислоту вливают в воду во избежание разбрызгивания и перегрева при обратном порядке разбавления.

определение их смесей, если разница в величинах $pK < 4$. В связи с этим в практике анализа часто необходимо регулировать растворимость и силу кислот и оснований, что осуществляют с помощью смешанных водно-органических и неводных растворителей.

Ранее (часть I, гл. 3, § 17) были рассмотрены неводные растворители, их диэлектрическая проницаемость, способность к автопротолизу и кислотно-основные свойства. Они способны изменять силу кислот и оснований, оказывая нивелирующий или дифференцирующий эффект, обладают хорошей растворяющей способностью, особенно по отношению к органическим соединениям. Например, бензойная кислота нерастворима в воде и ее невозможно оттитровать в водной среде. Но такое титрование проводят, применив этиловый спирт, в котором она хорошо растворима. Чаще всего для улучшения растворимости прибегают к смесям спирта и ацетона с водой или же проводят титрование в среде 96 %-ного этанола.

Особенно большое значение неводные растворители приобрели как регуляторы силы кислот и оснований. При этом отмечается несколько общих закономерностей.

1. Кислотные растворители (CH_3COOH , HCOOH) как сильные доноры протонов повышают (нивелируют) силу оснований, увеличивая их акцепторную способность. Например, в муравьиной кислоте возрастает основность анилина ($pK_{\text{H}_2\text{O}} = 9,42$; $pK_{\text{HCOOH}} = 0,44$), кофеина ($pK_{\text{H}_2\text{O}} = 13,4$; $pK_{\text{HCOOH}} = 0,78$).

2. Кислотные растворители понижают (дифференцируют) силу кислот, вследствие развитых конкурентных протоно-донорных свойств. Например, HCl , H_2SO_4 , HNO_3 в воде являются сильными кислотами, в уксусной кислоте — слабыми ($pK_{\text{HCl}} = 8,55$; $pK_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 7,24$; $pK_{\text{HNO}_3} = 9,38$).

3. Основные растворители (пиридин, формамид, диметилформамид) как сильные акцепторы протонов понижают силу оснований (конкуренция основания и растворителя), оказывая дифференцирующий эффект. Например, pK триметиламина в воде — 4,8, в диметилформамиде — 9,2, для аммиака — $pK_{\text{H}_2\text{O}} = 4,2$; $pK_{\text{DMF}} = 9,4$.

4. Сила кислот в основных растворителях с большой диэлектрической проницаемостью обычно изменяется незначительно. Так, для бензойной кислоты $pK_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18$, $pK_{\text{формамид}} = 6,23$; для пикриновой $pK_{\text{H}_2\text{O}} = 0,71$, $pK_{\text{формамид}} = 1,2$ и т. д.

5. Амфипротные растворители (спирты) имеют малую диэлектрическую проницаемость и снижают кислотность и основность веществ.

Применение неводных растворителей повышает возможности титрования слабых кислот и оснований при совместном присутствии. Например, бензойную и салициловую кислоты нельзя оттитровать в воде при совместном присутствии вследствие близости pK_A , но можно в ацетоне, так как в нем pK_A бензойной ($pK_A = 20,7$) и салициловой кислот ($pK_A = 16,7$) отличаются на четыре единицы. Неводное титрование чаще всего проводят в метаноле, этаноле, уксусной кислоте, ацетоне, диоксане или в их смесях.

Метанол CH_3OH и этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ удобны для проведения кислотно-основного титрования, так как в них растворимы многие органические и неорганические кислоты и основания, плохо растворимые в воде. Эти растворители образуют водородные связи и имеют довольно высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32,6$; $\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 24,3$). Константы автопротолиза метанола и этанола меньше, чем воды ($pK_{\text{CH}_3\text{OH}} = 16,9$; $pK_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 19,5$), и вследствие этого шкала рН увеличена. Они относятся к амфипротным растворителям.

Кислотность и основность веществ в метаноле и этаноле уменьшается по сравнению с водой вследствие уменьшения диссоциации, что приводит к дифференцированию кислот и оснований по силе и позволяет оттитровать их при совместном присутствии. Экспериментально найдено, что pK кислот и оснований в метаноле (pK_m) и этаноле (pK_s) изменяются на определенную величину, которая зависит от типа кислоты или основания:

для кислот типа HA : $pK_m \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} + 5$; $pK_s \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} + 5,7$;

для кислот типа BH^+ : $pK_m \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} + 1$; $pK_s \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} + 1$;

для оснований типа B : $pK_m \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} + 2$; $pK_s \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} + 4,4$;

для оснований типа A^- : $pK_m \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} - 2$; $pK_s \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} - 0,2$.

По приведенным формулам можно ориентировочно определить pK кислот и оснований разного типа в метаноле и этаноле. Например, если в воде уксусная кислота имеет $pK = 4,7$, то в метаноле $pK = 4,7 + 5,0 = 9,7$; в этаноле $pK = 4,7 + 5,7 = 10,4$. Этанол и метанол особенно эффективны при титровании кислот типа HA , для которых наблюдаются особенно большие сдвиги pK . В качестве титрантов — растворов кислот — в метаноле и этаноле соответственно используют метанольные или этанольные растворы HCl или HClO_4 , растворов оснований — метанольные или этанольные растворы CH_3OK , CH_3ONa , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$.

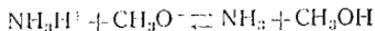
Кривые титрования слабых кислот и оснований в метаноле и этаноле имеют выраженный скачок титрования. Например, кривая титрования ацетата натрия (CH_3COO^- — основание типа A^-) раствором HCl в воде практически не имеет скачка титрования (рис. 12). В метаноле на кривой титрования появляется выраженный скачок, позволяющий применить индикаторы и провести анализ.

Кислотно-основные реакции в метаноле и этаноле при использовании кислотных и основных титрантов — растворов HCl , HClO_4 , CH_3OK , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ (в уравнениях показаны в виде сольватированного протона и анионов $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ или CH_3O^-) имеют следующий вид:

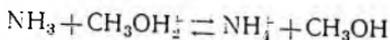
при титровании кислот типа HA (уксусная, бензойная, салициловая и др.):



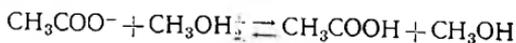
при титровании кислот типа BH^+ (аммоний-ион, пиридиний-ион, хинолиний-ион):



при титровании оснований типа В (аммиак, пиридин, хиолин):



при титровании оснований типа А⁻ (ацетат-ион, формиат-ион, бензоат-ион и др.):



Диметилформамид (ДМФ) $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ имеет довольно большую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 36,7$) и малую константу автопротолиза ($pK_s = 18$), что способствует сравнительно высокой ионизации кислот и оснований и расширяет пределы шкалы рН.

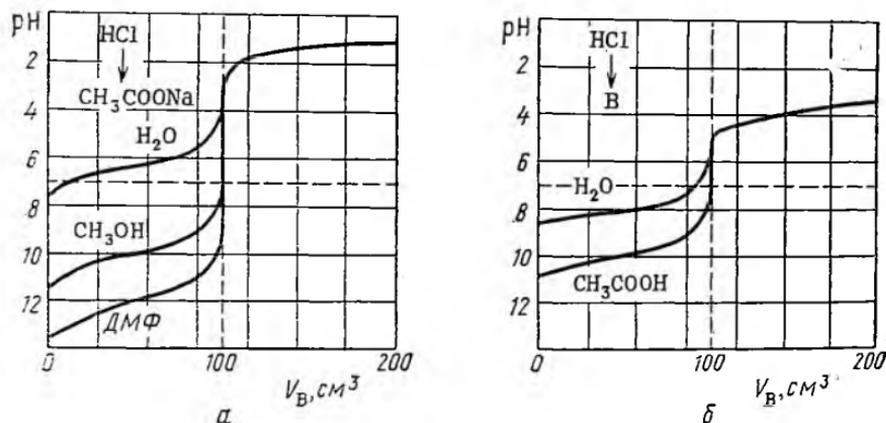


Рис. 12. Кривые титрования в неводных средах:

а — ацетата натрия в воде, метаноле и диметилформамиде; б — органического оснований в воде и уксусной кислоте

ДМФ обладает протофильными свойствами и имеет основной характер. В зависимости от типа кислоты и основания в ДМФ изменяют pK приблизительно на следующие величины:

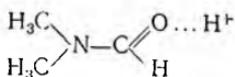
- кислоты типа НА: $pK_{\text{ДМФ}} \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} - 3$;
- кислоты типа ВН: $pK_{\text{ДМФ}} \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} + 4,7$;
- основания типа В: $pK_{\text{ДМФ}} \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} - 0,7$;
- основания типа А⁻: $pK_{\text{ДМФ}} \approx pK_{\text{H}_2\text{O}} + 7,0$.

Например, бензоат-ион в ДМФ изменяет pK ($pK_{\text{H}_2\text{O}} = 4,2$) на значительную величину: $pK_{\text{ДМФ}} = 4,2 + 7,0 = 11,2$.

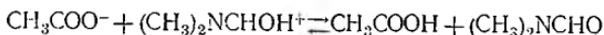
Из представленных величин изменений pK следует, что ДМФ целесообразно использовать при титровании кислот типа НА и ВН⁺ и оснований типа А⁻, для которых наблюдаются большие сдвиги pK .

В качестве титрантов-кислот в ДМФ используют растворы хлорной, пикриновой кислот; титрантов-оснований — гидроксиды тетраалкиламмония [тетраэтиламмония $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ или тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$]. Кислоты при диссоциации в ДМФ образуют протон, сольватированный молекулой растворителя и реагирующий

в этом виде с основаниями:



Например, титрование ацетата натрия раствором хлорной кислоты в ДМФ проходит по уравнению



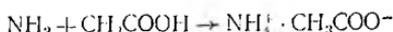
На кривой титрования ацетата натрия в ДМФ появляется выраженный скачок титрования, который практически отсутствует в воде (рис. 12).

Уксусная кислота CH_3COOH обладает низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon = 6,3$), выраженными протогенными свойствами, что вызывает повышение в ней силы оснований. Сила кислот в уксусной кислоте уменьшается вследствие конкурентных протогенных свойств растворителя. Кислоты в уксусной кислоте сначала ионизируют, образуя ионные пары, которые затем частично подвергаются диссоциации:

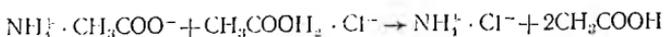


Константа ионизации кислот в уксусной кислоте $K_{\text{и}}$ значительно больше константы диссоциации $K_{\text{д}}$, кислоты в ней, в основном, существуют в ионизированной форме в виде ионных пар. Диссоциация развита слабо вследствие низкой диэлектрической проницаемости уксусной кислоты.

Уксусную кислоту применяют при кислотно-основном титровании оснований типа В (пиридин, аммиак, хинолин, основания алкалоидов). Реакция нейтрализации основания, например аммиака, протекает в две стадии. Сначала происходит взаимодействие аммиака с растворителем, вследствие чего образуется ионная пара:



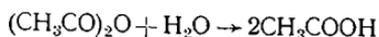
Затем эта ионная пара реагирует с ионной парой кислоты, образуя соль основания и уксусную кислоту:



Пример кривой титрования в среде уксусной кислоты приведен на рис. 12. Титрование в уксусной кислоте применяют при анализе слабых органических оснований.

В методах неводного титрования в фармации применяют следующие *титранты*. Вещества основного характера титруют 0,1 н. HClO_4 , приготовленной на безводной уксусной кислоте (или дioxане), или 0,1 н. HCl — на смеси пропиленгликоля с хлороформом. 0,1 н. HClO_4 готовят, растворяя 8,5 см³ концентрированного 72%-ного раствора HClO_4 (или 11,7 см³ 57%-ного раствора, или 18,1 см³ 42%-ного раствора) в смеси 300 см³ уксусной кислоты и 30 см³ уксусного ангидрида $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (при использовании более разбавленных растворов хлорной кислоты берут 140 см³ уксусного ангид-

рида). Уксусный ангидрид добавляют для связывания воды, имеющейся в растворе хлорной кислоты:



Раствор HCl готовят, насыщая метанол газообразным HCl . Иногда используют растворение необходимого количества концентрированной HCl в метиловом спирте. Для стандартизации растворов HClO_4 и HCl применяют стандарты — гидрофталат калия $\text{KCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ или карбонат натрия Na_2CO_3 . Точную навеску гидрофталата калия растворяют в безводной уксусной кислоте и титруют полученный раствор 0,1 н. HClO_4 . Индикатор — кристаллический фиолетовый.

При титровании веществ кислотного характера применяют титранты — 0,1 н. метилат натрия CH_3ONa или калия CH_3OK (их часто заменяют раствором NaOH и KOH в метаноле) в смеси бензола с метанолом или 0,1 н. раствор гидроксида тетраэтиламмония $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ в спирте. 0,1 н. метилат калия готовят, растворяя точную навеску металлического калия в метиловом спирте, полученный раствор доводят бензолом до объема 1000 cm^3 . Титр раствора CH_3OK устанавливают по химически чистой бензойной кислоте, точную навеску которой растворяют в 50 cm^3 метанола или бензола и титруют раствором метилата калия. Индикатор — тимоловый синий.

Для индикации точки эквивалентности титрования в неводных средах используют кислотно-основные индикаторы. Наиболее часто используют тропеолин 00, тимоловый синий, метиловый оранжевый, кристаллический фиолетовый.

Свойства индикаторов в неводных растворителях изменяются вследствие изменения их констант ионизации. Величины pK и pT и интервала перехода у индикаторов различны в разных растворителях. В табл. 21 приведены pK наиболее употребительных индикаторов в некоторых растворителях.

Таблица 21

pK некоторых индикаторов в различных растворителях

Индикатор	pK индикатора в растворителе			
	вода	метанол	этанол	ацетон
Тропеолин 00	2,0	2,2	2,3	8,0
Метиловый оранжевый	3,4	3,8	3,4	10,6
Метиловый красный	5,0	9,2	10,5	10,2
Фенолфталеин	9,3	—	15,3	29,2
Тимоловый синий	1,6	4,7	5,3	13,4
Нейтральный красный	7,4	8,2	8,2	—
Феноловый красный	8,0	12,8	13,5	—

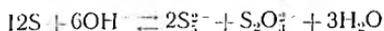
В практике химического анализа часто при титровании в неводных средах используют инструментальные методы индикации точки эквивалентности — потенциометрическое, амперометрическое и дру-

гие виды титрования. Методы неводного титрования широко применяют при количественном анализе слабых кислот и оснований и смесей веществ.

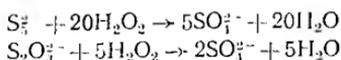
25. ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Методом кислотно-основного титрования проводят анализ большого количества химических соединений и фармацевтических препаратов как органической, так и неорганической природы. При рассмотрении применения кислотно-основного титрования может возникнуть вопрос о целесообразности использования этого метода, поскольку хорошо разработаны методы определения рН среды, с помощью которых, казалось бы, можно рассчитывать концентрации кислот и оснований, используя константы кислотности и основности. Необходимо различать *активную* кислотность и основность, которая выражается соответственно через концентрации H^+ - и OH^- -ионов, и общую кислотность и основность — общую концентрацию всех ионизированных и неионизированных форм кислот и оснований. На активную кислотность или основность действует большое количество различных факторов — температура, растворитель, ионная сила, присутствие других кислот и оснований и т. д., поэтому рН в большинстве случаев не адекватен концентрации кислот и оснований. В связи с этим количественное определение веществ кислотного и основного характера титриметрическими методами получило широкое распространение.

Из неорганических веществ этим методом определяют сильные кислоты и основания, слабые кислоты и основания ($pK < 5-6$), кислые и основные соли, соли слабых кислот и оснований, оксиды, например HCl , NH_3 , $NaOH$, H_2SO_4 , $NaHCO_3$, NaH_2PO_4 , CaO и т. д. При этом используют прямое и обратное титрование как в водной, так и в неводной среде. Кислотно-основным методом можно определять вещества, не обладающие выраженными кислотно-основными свойствами. В этих случаях применяют *заместительное* титрование — проводят химическую реакцию с веществом, при которой получается эквивалентное количество кислоты или щелочи. Например, серу растворяют в титрованном спиртовом растворе KOH . При этом происходит переход серы в полисульфид- и тиосульфат-ион:



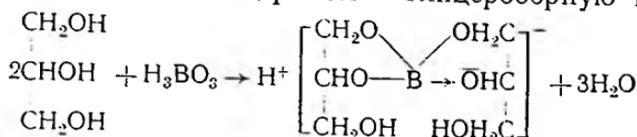
Затем отгоняют из смеси спирт и добавлением H_2O_2 окисляют полученные продукты до сульфат-иона:



Непрореагировавший KOH оттитровывают 0,1 н. HCl в присутствии метилового оранжевого.

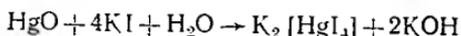
Борная кислота сама по себе является очень слабой кислотой ($K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$), для усиления ее кислотных свойств получают компи-

лекс аннионного типа с глицерином — глицероборную кислоту:

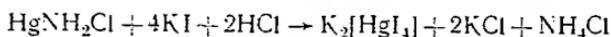


Глицероборная кислота представляет собой сильную кислоту (ослабление связи протона с борной кислотой) и титруется 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина.

Ряд особенностей имеют методы кислотно-основного титрования при анализе соединений ртути (II). Оксид ртути HgO растворяют в воде в присутствии KI:

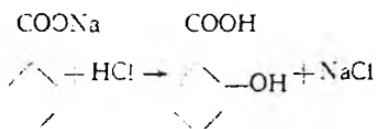


Выделившийся при реакции в эквивалентном количестве заместитель — KOH титруют 0,1 н. HCl в присутствии метилового красного. Амидохлорид ртути (II) HgNH₂Cl анализируют, добавляя KI и избыток 0,1 н. HCl:

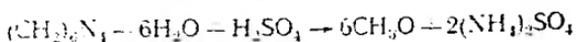


Непрореагировавшую HCl оттитровывают 0,1 н. NaOH в присутствии метилового красного.

Кислотно-основное титрование часто применяют для анализа органических соединений, обладающих кислотно-основными свойствами, — карбоновых кислот, их солей, ангидридов кислот, аминов. Например, салицилат натрия титруют 0,1 н. HCl с метиловым оранжевым в присутствии эфира, добавляемого для растворения образующейся салициловой кислоты:



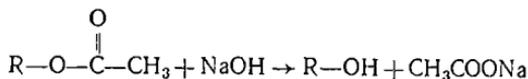
Гексаметилентетрамин (уротропин) анализируют методом обратного титрования, предварительно проведя его гидролиз 0,1 н. H₂SO₄, избыток которой оттитровывают 0,1 н. NaOH:



При титровании многих органических препаратов для улучшения их растворимости применяют в качестве растворителя спирто-водные смеси и органические растворители, добавляют к водному раствору препарата эфир.

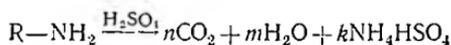
Широкое распространение в анализе многих соединений и фармацевтических препаратов получило *неводное титрование*. Неводным титрованием определяют препараты (фталазол, гидрохлорид морфина, амидопирин и др.), представляющие собой слабые основания, слабые кислоты или их соли, что позволяет улучшить их растворимость, условия титрования и более четко определить точку эквивалентности. Методом кислотно-основного титрования опре-

деляют многие функциональные группы органических соединений, обладающие кислотным или основным характером, —COOH, —COOR, —OH (фенольную), —NH₂ и др. Сложноэфирные группы —R₁COOR, например ацетильную, сначала подвергают омылению воздействием NaOH:

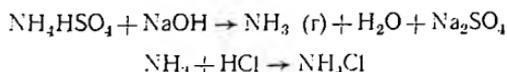


Из реакционной среды в кислой среде количественно отгоняют уксусную кислоту и титруют отгон 0,1 н. NaOH по фенолфталеину.

Азот в органических соединениях определяют по методу Кьельдаля, для чего сначала восстанавливают все группы, содержащие азот, до —NH₂ и разлагают образовавшийся амин концентрированной серной кислотой:

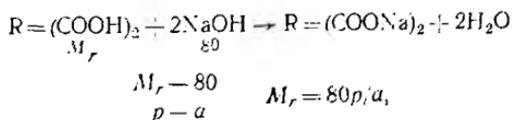


Из гидросульфата аммония в щелочной среде выделяют аммиак, отгоняя его в приемник, содержащий точное количество 0,1 н. HCl:



Избыток непрореагировавшей 0,1 н. HCl оттитровывают 0,1 н. NaOH и по разности объемов растворов HCl и NaOH с учетом их концентрации рассчитывают количество азота.

Методом кислотно-основного титрования определяют молекулярную массу вещества, если в нем известно количество кислотных или основных групп. Зная эквивалентность взаимодействия, по количеству израсходованного титранта рассчитывают молекулярную массу. Например:



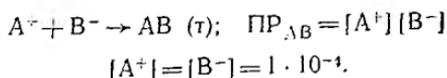
где p — навеска вещества, г; a — количество NaOH, г.

Описанные примеры составляют только незначительную часть возможностей применения кислотно-основного титрования, которые увеличиваются при использовании инструментальных методов индикации точки эквивалентности.

МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ (ОСАЖДЕНИЯ). МЕТОДЫ КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

26. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

В некоторых методах титриметрического анализа применяют титранты, образующие осадки с определяемыми веществами. Они называются *методами осадительного титрования (осаждения)*. Точку эквивалентности в методах осадительного титрования определяют химическим путем — индикаторами на избыток титранта или исчезновение (связывание) определяемого вещества, а также используют инструментальную индикацию изменений физико-химических свойств раствора в процессе титрования — электрической проводимости, поглощения и отражения света и др. Для осадительного титрования применимы только быстро протекающие реакции, сопровождаемые количественным осаждением осадка и отсутствием процессов соосаждения. Количественное образование осадка зависит от его растворимости, определяемой произведением растворимости. Критическую (предельную) величину ПР, обеспечивающую достаточную точность (0,01 %) осадительного титрования, находят, задав полноту осаждения определяемого вещества А, равную 99,99 % от исходного его количества, принятого за единицу. Тогда в точке эквивалентности в растворе над осадком остаток неосажденного вещества равен 0,01 % (от 100 %) или $1 \cdot 10^{-4}$ от исходного его количества (от единицы). В простейшем случае при одинаковой зарядности ионов вещества А и титранта В (например, A^+ и B^-) осадок имеет состав АВ и концентрация титранта В в растворе над осадком также равна $1 \cdot 10^{-4}$:



Следовательно, критическое (предельное) значение ПР равно:

$$\text{ПР} = [A^+][B^-] = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-8}.$$

Для повышения точности обычно принимают $\text{ПР}_{AB} = 1 \cdot 10^{-10}$, что позволяет в осадительном титровании использовать реакции, дающие осадки с $\text{ПР} < 1 \cdot 10^{-10}$. Реакций, отвечающих этому условию, сравнительно немного.

Наиболее широко применение нашли следующие виды осадительного титрования: аргентометрическое, титрант — раствор AgNO_3 ; тиоцианатометрическое (роданометрическое), титрант — раствор NH_4SCN ; меркурометрическое, титрант — раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; сульфатометрическое, титранты — раствор BaCl_2 или раствор H_2SO_4 .

Аргентометрическое титрование применяют для анализа солей галогеноводородных кислот — хлоридов, бромидов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов и органических оснований, а также солей серебра. При взаимодействии AgNO_3 с хлоридами, бромидами и иодидами образуются нерастворимые в воде осадки AgCl ($\text{ПР} = 1,8 \cdot 10^{-10}$); AgBr ($\text{ПР} = 4,9 \cdot 10^{-13}$); AgI ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-16}$). Кроме того, этот метод используется в анализе солей циановодородной и тиоциановодородной кислот, так как AgCN ($\text{ПР} = 7 \cdot 10^{-15}$) и AgSCN ($\text{ПР} = 1 \cdot 10^{-12}$) также нерастворимы в воде. Методом тиоцианометрического титрования определяют соли серебра. Реже применяют меркурометрическое — осаждение галогенидов в виде малорастворимых солей ртути (I) Hg_2Cl_2 ($\text{ПР} = 1,3 \cdot 10^{-18}$) и Hg_2I_2 ($\text{ПР} = 4,5 \cdot 10^{-29}$) и сульфатометрическое титрование — осаждение солей бария или сульфатов в виде осадка BaSO_4 ($\text{ПР} = 1,08 \cdot 10^{-10}$).

27. КРИВЫЕ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Динамику осадительного титрования исследуют с помощью кривых титрования, которые позволяют определить пригодность метода для анализа и подобрать индикатор. Кривые титрования в осях координат изображают зависимость концентрации вещества или титранта в титриметрической смеси от объема добавленного титранта. Для удобства концентрации изображают в виде функции «р» $\text{pA} = -\lg C_A$ (по аналогии с рН).

Рассмотрим построение кривой титрования 100 см³ 0,1 н. раствора хлорида натрия 0,1 н. раствором нитрата серебра. При этом $\text{pCl} = -\lg [\text{Cl}^-]$. Расчет концентраций при построении кривой проводят по формулам:

1) до начала титрования концентрация Cl^- равна концентрации NaCl :

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}}; \quad \text{pCl} = -\lg C_{\text{NaCl}}; \quad (38)$$

2) в процессе титрования до точки эквивалентности при расчете в формулу (38) вводят степень оттитрованности P , пропорционально снижающую концентрацию NaCl :

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}} (1 - P), \quad \text{где } P = \frac{V_{\text{AgNO}_3} N_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}} N_{\text{NaCl}}};$$

$$\text{pCl} = -\lg [C_{\text{NaCl}} (1 - P)]; \quad (39)$$

3) в точке эквивалентности концентрацию Cl^- вычисляют из произведения растворимости AgCl :

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}; \quad \text{pCl} = -\frac{1}{2} \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} = \frac{1}{2} \text{pПР}_{\text{AgCl}}; \quad (40)$$

4) в процессе титрования после точки эквивалентности концентрация Cl^- мала и Cl^- рассчитывают из ПР_{AgCl} , учитывая возрастание концентрации Ag^+ с помощью степени оттитрованности P :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{\text{ПР}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{\text{ПР}}{C_{\text{AgNO}_3} (P - 1)}; \quad \text{pCl} = \text{pПР} + \lg [C_{\text{AgNO}_3} (P - 1)]. \quad (41)$$

Рассчитанные значения pCl (и pAg) представлены в табл. 22, по данным которой построена кривая титрования (рис. 13). На кривой титрования вблизи точки эквивалентности наблюдается скачок

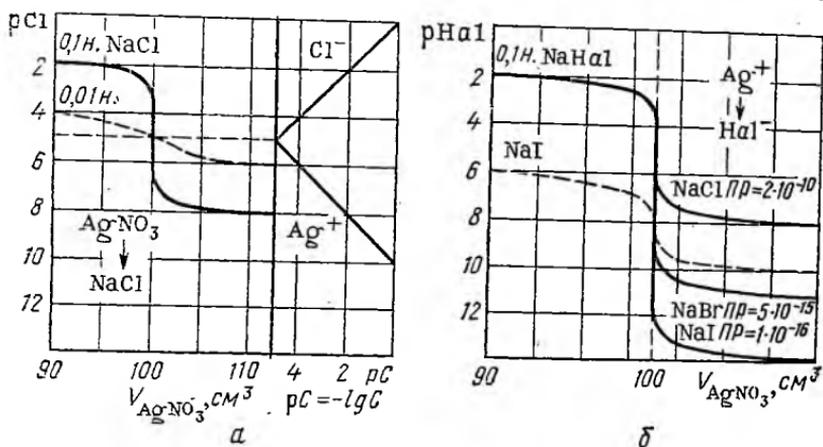


Рис. 13. Кривые осадительного титрования:

а — нормальная и логарифмическая кривая титрования 0,1 и 0,001 н. NaCl раствором нитрата серебра; б — кривые титрования галогенидов раствором нитрата серебра

в пределах $pCl = 4 - 6$. Это позволяет применить для определения точки эквивалентности химические индикаторы, срабатывающие в этих пределах скачка.

Таблица 22

Изменения pCl и pAg при титровании 100 см³ 0,1 н. NaCl 0,1 н. раствором $AgNO_3$

Прибавлено раствора $AgNO_3$, см ³	$[Cl^-]$	pCl	$[Ag^+] = \frac{PP}{[Cl^-]}$	pAg
6	$0,1 = 10^{-1}$	1	—	—
99	$0,1 (1 - 0,9) = 10^{-2}$	2	$10^{-10}/10^{-2} = 10^{-8}$	8
99	$0,1 (1 - 0,99) = 10^{-3}$	3	$10^{-10}/10^{-3} = 10^{-7}$	7
99,9	$0,1 (1 - 0,999) = 10^{-4}$	4	$10^{-10}/10^{-4} = 10^{-6}$	6
100,0	$1 \cdot 10^{-10} = 10^{-10}$	5	$10^{-10}/10^{-10} = 10^{-0}$	5
100,1	$10^{-10} \cdot 0,1 (1,001 - 1) = 10^{-6}$	6	$10^{-10}/10^{-6} = 10^{-4}$	4
101,0	$10^{-10} \cdot 0,1 (1,01 - 1) = 10^{-7}$	7	$10^{-10}/10^{-7} = 10^{-3}$	3
110,0	$10^{-10} \cdot 0,1 (1,1 - 1) = 10^{-8}$	8	$10^{-10}/10^{-8} = 10^{-2}$	2
200,0	$10^{-10} \cdot 0,1 (2 - 1) = 10^{-9}$	9	$10^{-10}/10^{-9} = 10^{-1}$	1

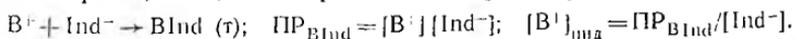
На скачок титрования оказывает влияние концентрация титруемого галогенида (рис. 13, а). При ее уменьшении до $1 \cdot 10^{-3}$ (0,001 н.) скачок практически исчезает. Уменьшение произведения растворимости увеличивает скачок титрования (рис. 13, б). Предельная концентрация определяемого вещества, при которой можно вести процесс титрования, зависит поэтому от произведения раство-

римости осадка. Например, при титровании иодидов раствором AgNO_3 ($\text{PP}_{\text{AgI}} = 1 \cdot 10^{-16}$) скачок титрования увеличен, и предельная концентрация иодид-ионов, при которой еще можно вести титрование, может быть снижена до $1 \cdot 10^{-5}$ (при одинаковом уровне титрования). При такой концентрации I^- на кривой еще наблюдается небольшой скачок титрования. Для анализа осадительного титрования применяют также логарифмические диаграммы, на которых четко выделяется точка эквивалентности. Их строят в координатах pHal/pAg и pHal/pHal . Пример такой диаграммы, построенной по данным табл. 22, приведен на рис. 13, а.

28. ИНДИКАТОРЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

По кривой титрования можно подобрать химический индикатор, пригодный для индикации точки эквивалентности. В осадительном титровании применяют три типа индикаторов — осадительные, металлохромные (комплексообразующие) и адсорбционные.

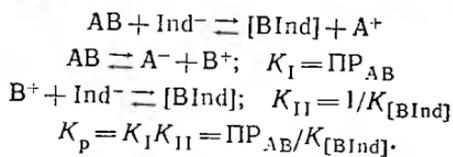
Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых заканчивают титрование. При этом важно, чтобы были выполнены два условия: а) осадок титранта В с индикатором Ind должен лучше растворяться, чем осадок титранта В с веществом А ($\text{P}_{\text{ВInd}} > \text{P}_{\text{ВА}}$); б) осадок с индикатором должен образовываться в пределах скачка титрования. Если не выполнено первое условие, то титрант образует цветной осадок с индикатором в начале процесса титрования, и такой индикатор непригоден. При нарушении второго условия возрастает ошибка, так как индикация конца титрования наступает при значительном избытке титранта за пределами скачка титрования. Во избежание этого определяют применимость осадительного индикатора, рассчитывая концентрацию титранта, необходимую для срабатывания (появления осадка ВInd) индикатора. Эту концентрацию титранта, называемую индикаторной, находят из произведения растворимости осадка ВInd:



Рассчитанная индикаторная концентрация титранта $[\text{В}^+]_{\text{инд}}$ должна быть больше его концентрации в точке эквивалентности $[\text{В}^+]_{\text{экв}}$ и меньше концентрации предела скачка титрования $[\text{В}^+]_{\text{ск}}$: $[\text{В}^+]_{\text{экв}} < [\text{В}^+]_{\text{инд}} < [\text{В}^+]_{\text{ск}}$; $[\text{В}^+]_{\text{экв}}$ и $[\text{В}^+]_{\text{ск}}$ находят аналогично из произведения растворимости осадка титранта с веществом $\text{PP}_{\text{АВ}}$. Оптимальное размещение точки индикации конца титрования зависит также от концентрации индикатора. Из осадительных индикаторов в argentометрическом титровании применяют хромат калия K_2CrO_4 .

Металлохромные индикаторы дают с титрантом цветной комплекс, образующийся около точки эквивалентности. При появлении цвета титрование заканчивают. Устойчивость этого комплекса должна быть меньше, чем устойчивость осадка, получающегося при осадительном титровании, так как в противном случае комплекс будет образовываться раньше осадка. Взаимодействие инди-

катора Ind, вещества А и титранта В в простейшем случае можно представить реакцией, в которой конкурируют образование осадка АВ и комплекса [BInd]:



Если константа равновесия реакции $K_p > 1$, то реакция пойдет в сторону образования комплекса [BInd], при $K_p < 1$ — в сторону образования осадка АВ. Поскольку важно, чтобы сначала образовался осадок вещества и титранта, а затем — цветной комплекс титранта с индикатором, величина K_p должна быть меньше единицы, что выполняется при условии

$$K_p < 1 \quad \text{при} \quad \text{ПР}_{AB} < K_{[\text{BInd}]}$$

В общем случае учитывают стехиометрические коэффициенты реакции и приведенное произведение растворимости осадка $\text{ПР}_{AB}'$ должно быть меньше приведенной константы нестойкости комплекса $K_{[\text{BInd}]}^m$, получаемого при взаимодействии индикатора с титрантом.

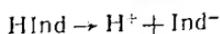
Возможность применения данного металлохромного индикатора определяется также его способностью образовывать цветной комплекс (в заметном глазом количестве) при концентрации титранта, находящейся в пределах скачка титрования. Для решения этого вопроса рассчитывают концентрацию титранта, обеспечивающую образование необходимого количества комплекса в данных условиях, и по кривой титрования определяют, укладывается ли это значение в пределы скачка титрования:

$$K_{[\text{BInd}]} = \frac{[\text{B}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{BInd}]}; \quad [\text{B}^+] = \frac{K_{[\text{BInd}]}[\text{BInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

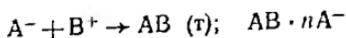
—]g [В] должен находиться в пределах скачка титрования.

Из металлохромных индикаторов нашли применение: в тиоцианатометрическом титровании — соли железа (III), в меркурометрическом — тиоцианат железа (III), в сульфатометрическом — нитхромазо, ортанитловый А.

Адсорбционные индикаторы в растворах ионизируют, образуя легко поляризующиеся ионы, которые окрашены или меняют цвет под действием заряженных частиц — поляризаторов:



Частицы осадка, получившиеся в ходе титрования, адсорбируют на себе до точки эквивалентности вследствие химического сродства (правило Панета — Фаянса — Гана, см. ч. I) находящиеся в избытке ионы определяемого вещества A^- (в случае прямого титрования):



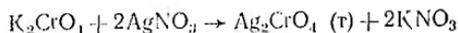
и приобретают отрицательный (или положительный) заряд. Ионы индикатора с противоположным зарядом адсорбируются (электростатическое притяжение) на осадке, с одинаковым — не адсорбируются (отталкивание одноименных зарядов). В точке эквивалентности адсорбированные ионы вещества взаимодействуют с титрантом и десорбируются с осадка, а на осадке адсорбируются появляющиеся в избытке противоположно заряженные ионы титранта $AV \cdot mB^+$, и осадок меняет заряд. При этом либо ионы индикатора с одинаковым зарядом десорбируются с осадка, либо происходит их адсорбция в случае противоположной зарядности осадка $AV \times \times mB^+ \cdot lInd^-$, и осадок меняет цвет. Из адсорбционных индикаторов в аргентометрическом титровании применяют флюоресцеин и эозин, образующие анионы с отрицательным зарядом, в меркурометрическом — дифенилкарбазон, также ионизирующий с образованием отрицательно заряженных анионов. Адсорбция указанных индикаторов происходит на осадки, адсорбировавшие положительные ионы, например $AgCl \cdot nAg^+ \cdot lInd^-$ или $Hg_2Cl_2 \cdot nHg_2^{2+} \cdot lInd^-$, что имеет место при избытке в системе титранта ионов Ag^+ или Hg_2^{2+} .

29. АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (АРГЕНТОМЕТРИЯ)

Применяют два варианта метода аргентометрического титрования*, отличающиеся друг от друга типом индикаторов: метод Мора — индикатор хромат калия; метод Фаянса — индикаторы флюоресцеин и эозин.

Титрантом в методах аргентометрии служит 0,1 н. $AgNO_3$. Из 0,1 н. раствора в случае необходимости разведением готовят 0,05 н., 0,02 н., 0,01 н. растворы нитрата серебра. Реже для определения Ag^+ используют титрант 0,1 н. KCl или $NaCl$. Титр раствора $AgNO_3$ устанавливают по навеске стандарта $NaCl$ или KCl , перекристаллизованного и высушенного до постоянной массы. Другой титрант — 0,1 н. KCl (или $NaCl$) готовят из точной навески хлорида калия или хлорида натрия.

Метод Мора предназначен для определения хлоридов и бромидов. Определить иодиды и тиоцианаты этим методом нельзя, так как осадки AgI и $AgSCN$ способны адсорбировать индикатор — хромат калия, вследствие чего окрашиваются до точки эквивалентности, которая при этом наблюдается нечетко. Хромат калия с нитратом серебра образует кирпично-красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 :



Индикатор применяют в виде 5%-ного раствора при титровании хлоридов и бромидов растворами $AgNO_3$ и при титровании солей

* Существовал безиндикаторный метод, предложенный Гей-Люссаком, в котором точку эквивалентности определяли по прекращению образования осадка галогенида серебра в просветленной части раствора при добавлении очередной порции титранта.

серебра растворами KCl или $NaCl$. При титровании хлоридов и бромидов образуется белый осадок $AgCl$ или желтовато-белый осадок $AgBr$. При их полном осаждении в растворе появляется избыток $AgNO_3$, взаимодействующий с K_2CrO_4 с образованием кирпично-красного Ag_2CrO_4 . Осадки галогенидов серебра окрашиваются при этом в розовый цвет. В присутствии галогенид-ионов осадок Ag_2CrO_4 не образуется, так как его растворимость ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) больше растворимости $AgCl$ ($1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) и $AgBr$ ($7,94 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³). Поэтому из растворов при титровании прежде всего выпадают осадки галогенидов серебра и лишь только после полного осаждения Cl^- и Br^- начинается образовываться осадок Ag_2CrO_4 . Зону действия индикатора K_2CrO_4 на кривой титрования легко установить, используя значение ПР:

$$ПР_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12}.$$

Если, например, в растворе $[CrO_4^{2-}] \approx 2 \cdot 10^{-2}$, то осадок Ag_2CrO_4 появится при

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{ПР_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{2 \cdot 10^{-2}}} = 10^{-5} \text{ или } pAg = 5.$$

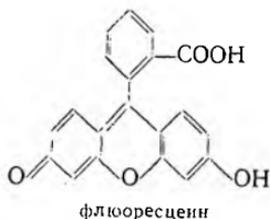
На кривой титрования индикация избытка $AgNO_3$ произойдет в зоне скачка титрования, но для этого концентрация индикатора должна находиться в пределах $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, что достигается добавлением около 0,5 см³ 5%-ного раствора индикатора к титриметрической смеси объемом 25 см³. Уменьшение концентрации K_2CrO_4 , например, до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ приведет к образованию осадка при увеличенной до $1 \cdot 10^{-4}$ концентрации $[Ag^+]$ и возрастанию ошибки.

При выполнении метода Мора навеску вещества растворяют в мерной колбе в воде. Аликвотную часть раствора вносят пипеткой в колбу для титрования, добавляют 0,5 см³ 5%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют 0,1 н. $AgNO_3$. При добавлении индикатора титруемый раствор окрашивается в желтый цвет. При достижении точки эквивалентности раствор над осадком и осадок приобретают розовый цвет. Можно использовать также титрование всей массы навески, растворенной в небольшом (20—25 см³) объеме воды.

Метод Мора выполним только в нейтральной или слабощелочной среде (pH7—10). В кислой среде K_2CrO_4 переходит в $K_2Cr_2O_7$, не обладающий индикаторными свойствами вследствие высокой растворимости $Ag_2Cr_2O_7$. В сильнощелочной среде образуется $AgOH$, распадающийся на Ag_2O и H_2O . Определению хлоридов и бромидов по методу Мора мешает присутствие катионов, осаждаемых K_2CrO_4 (Ba^{2+} , V^{3+} и др.), а также NH_3 , дающего комплексные соединения с солями серебра.

Методом Мора анализируют лекарственные препараты — KCl , KBr , $NaCl$, $NaBr$, новэмбихин (хлорид органического основания) и др. Например, бромид натрия определяют титрованием навески ($\approx 0,5$ г), растворенной в 20 см³ воды, 0,1 н. $AgNO_3$ в присутствии индикатора хромата калия.

Методом Фаянса определяют чаще всего иодиды — KI, NaI и др., которые невозможно проанализировать методом Мора, а также хлориды и бромиды. В качестве индикаторов в методе Фаянса применяют адсорбционные индикаторы — флюоресцеин и тетрабромфлюоресцеин — эозин:

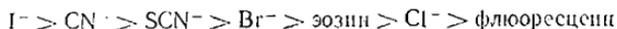


Флюоресцеин — желтовато-красный порошок, растворимый в воде в присутствии NaOH и в органических растворителях. Применяют в виде 0,1—0,2%-ного раствора в спирте при титровании хлоридов растворами AgNO_3 . В начале титрования раствор имеет желто-зеленую окраску, в точке эквивалентности осадок AgCl приобретает ярко-розовый цвет вследствие адсорбции молекул индикатора.

Эозин применяют в виде эозината натрия — красного кристаллического порошка, растворимого в воде. 0,5%-ный водный раствор индикатора служит для индикации точки эквивалентности при титровании бромидов и иодидов раствором AgNO_3 . В точке эквивалентности окраска осадка из желтой становится розовой.

Флюоресцеин и эозин представляют собой кислоты HInd , при диссоциации распадающиеся на ионы H^+ и Ind^- . При титровании хлоридов раствором AgNO_3 в присутствии индикаторов образуется осадок AgCl , адсорбирующий на себе другие ионы из растворов. До точки эквивалентности согласно правилу Панета — Фаянса — Гана осадок AgCl адсорбирует ионы Cl^- , находящиеся в избытке, и приобретает отрицательный заряд $l\text{AgCl} \cdot n\text{Cl}^-$. Ионы Ind^- адсорбироваться не могут, так как их одноименный заряд с частицами осадка препятствует этому. При достижении точки эквивалентности ионы Cl^- связываются в осадок AgCl , и в растворе появляется избыток ионов Ag^+ . Осадок AgCl адсорбирует их и приобретает положительный заряд $l\text{AgCl} \cdot m\text{Ag}^+$. Смена осадком заряда приводит к адсорбции на нем ионов индикатора $l\text{AgCl} \cdot m\text{Ag}^+ \cdot k\text{Ind}^-$ и появлению окраски (рис. 14).

Эозин нельзя применять при титровании хлоридов. Он представляет собой более сильную кислоту, чем флюоресцеин, адсорбируется на AgCl раньше Cl^- , и осадок с начала титрования приобретает розовый цвет. Эозин используют при титровании только бромидов, иодидов и тиоцианатов, где этого явления не происходит. По способности адсорбироваться на осадке AgCl анионы располагаются в ряд



Из ряда следует, что способность флюоресцеина к адсорбции ниже, чем всех остальных ионов, эозина — ниже, чем у I^- , CN^- , SCN^- и Br^- -ионов, что и определяет применимость индикаторов в анализе соответствующих солей.

При выполнении метода Фаянса точную навеску вещества (KI или NaI) растворяют в воде ($\approx 20 \text{ см}^3$), прибавляют 1—2 см^3 разведенной уксусной кислоты, 5 капель 0,1%-ного раствора эозината натрия и титруют 0,1 н. $AgNO_3$ до перехода окраски осадка в розовую.

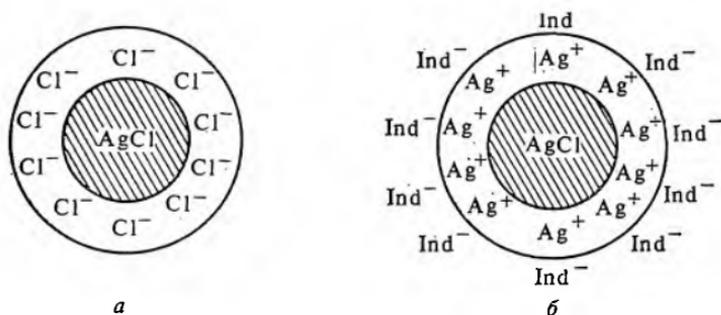


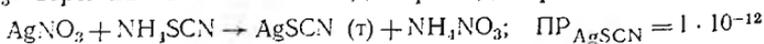
Рис. 14. Механизм действия адсорбционного индикатора:

a — мицелла осадка до точки эквивалентности; *b* — мицелла осадка после точки эквивалентности

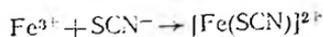
Титрование по методу Фаянса проводится в нейтральной или слабощелочной среде. В щелочной среде вести анализ нельзя вследствие образования $AgOH$.

30. ТИОЦИАНАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (ТИОЦИАНАТОМЕТРИЯ)

В тиоцианатометрии (роданометрии), или методе Фольгарда, для титрования растворов $AgNO_3$ используют раствор NH_4SCN . Титр раствора NH_4SCN устанавливают по стандартному раствору $AgNO_3$. При выполнении метода проходит реакция



Индикатором в методе роданометрии служит насыщенный раствор аммоний железом (III) сульфата (железоаммонийных квасцов) $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ или другой соли железа (III), подкисленный для подавления гидролиза HNO_3 . Около точки эквивалентности титруемый раствор при появлении избытка NH_4SCN в присутствии индикатора окрашивается в красный цвет вследствие образования комплексного иона $[Fe(SCN)]^{2+}$:



Красный цвет $[Fe(SCN)]^{2+}$ заметен при концентрации $6,4 \times 10^{-6}$ моль/дм³. Применимость индикатора определяют из константы нестойкости $[Fe(SCN)]^{2+}$: $K_{II} = 0,7 \cdot 10^{-2}$. При concentra-

ции индикатора, например, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ концентрация SCN^- ; при которой появляется заметное количество цветного комплекса, близка их концентрации в точке эквивалентности:

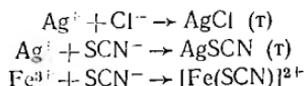
$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}, \text{ откуда } [\text{SCN}^-] = \frac{K_{\text{н}} [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}]} = \\ = \frac{0,7 \cdot 10^{-2} \cdot 6,4 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-2}} = 4,5 \cdot 10^{-6}.$$

$$\text{ПР}_{\text{AgSCN}} = 1 \cdot 10^{-12}, \text{ откуда } [\text{SCN}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-12}} = 1 \cdot 10^{-6}.$$

При титровании AgNO_3 раствором NH_4SCN в присутствии индикатора сначала появляется белый осадок AgSCN . В точке эквивалентности раствор краснеет вследствие появления $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

Тиоцианатометрическое титрование в отличие от аргентометрического можно проводить в кислой среде (устойчивость $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$) и в присутствии Ba^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} и др., которые не реагируют с SCN^- . В фармацевтической практике тиоцианатометрию применяют для анализа AgNO_3 , точную навеску которого растворяют в воде ($\approx 20 \text{ см}^3$), прибавляют небольшое количество разведенной азотной кислоты, 2 см^3 раствора аммоний железом (III) сульфата и титруют $0,1 \text{ н. NH}_4\text{SCN}$ до появления красного окрашивания раствора.

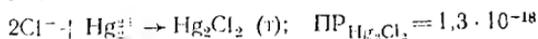
В аналитической практике этим методом анализируют галогениды и тиоцианаты. В этом случае используют обратное титрование. Навеску вещества (предположим, NaCl) растворяют в воде ($\approx 20 \text{ см}^3$); добавляют точный объем ($\approx 40-50 \text{ см}^3$) $0,1 \text{ н. AgNO}_3$ и 2 см^3 раствора индикатора. При этом происходит реакция между веществом и AgNO_3 , часть последнего (около половины) расходуется на эту реакцию, другая часть остается в виде избытка, который титруют $0,1 \text{ н. NH}_4\text{SCN}$ до появления красного окрашивания:



При определении иодидов индикатор добавляют после практически полного связывания I^- -ионов в осадок. Присутствие несвязанных I^- -ионов может помешать точному определению конца титрования из-за выделения молекулярного иода I_2 , образующегося при взаимодействии Fe^{3+} и I^- .

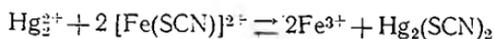
31. МЕРКУРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕРКУРОМЕТРИЯ)

Меркурометрический метод осадительного титрования основан на титровании растворов хлоридов и иодидов титрантом — раствором нитрата ртути (I):



Меркурометрия экономически выгоднее по сравнению с аргентометрией и более чувствительна.

Индикаторы метода — раствор тиоцианата железа (III) или раствор дифенилкарбазона. Тиоцианат железа (III) получают непосредственно в титруемом растворе галогенида, добавляя к нему 1 см³ 0,05 н. NH₄SCN и 2 см³ концентрированного раствора Fe(NO₃)₃. Появляется красное окрашивание вследствие образования комплексного иона [Fe(SCN)]²⁺. Красная окраска раствора не исчезает во время титрования, пока в нем находится избыток галогенидов. При полном их связывании в точке эквивалентности в растворе появляется избыток титранта Hg₂(NO₃)₂. Раствор обесцвечивается вследствие осаждения SCN⁻-ионов ионами Hg₂²⁺ в виде более прочного соединения:



При титровании проводят контрольный опыт и вычитают из результатов титрования объем титранта, израсходованного на взаимодействие с индикатором.

Индикатор дифенилкарбазон (2—3 капли 1—2%-ного спиртового раствора) добавляют к титруемому раствору галогенида перед окончанием титрования раствором нитрата ртути (I). В точке эквивалентности появляется осадок интенсивно-синего цвета. Дифенилкарбазон считают адсорбционным индикатором, и принцип его действия аналогичен изложенному выше. Возможно, что при появлении избытка титранта Hg₂(NO₃)₂ происходит окисление Hg₂²⁺ до Hg²⁺ с одновременным восстановлением дифенилкарбазона до дифенилкарбазида. На поверхности осадка при этом образуется дифенилкарбазид ртути (II) синего цвета. Преждевременное добавление дифенилкарбазона может привести к более раннему образованию ртути (II) и появлению синего осадка до точки эквивалентности. Дифенилкарбазон позволяет провести определение галогенидов и ртути (I) в сильноокислой среде (от 0,2 до 5 н. [H⁺]) и в мутных и окрашенных растворах.

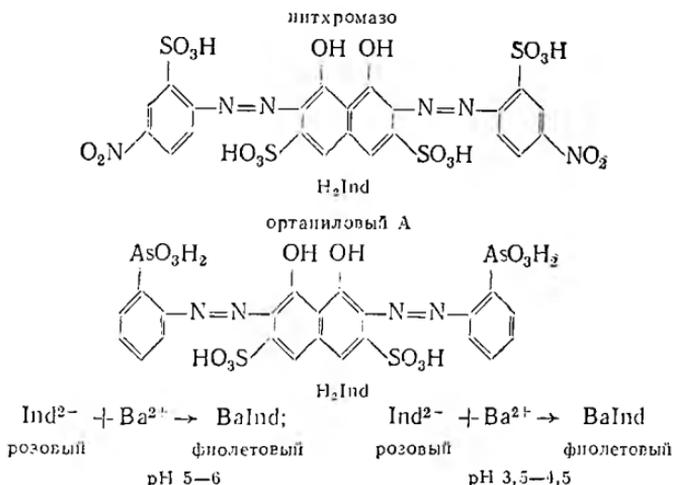
В качестве титранта в методе применяют 0,1 н. раствор Hg₂(NO₃)₂ · 2H₂O, который готовят из нитрата ртути (I), растворяя его в 0,2 н. HNO₃. В нитрате ртути (I) может находиться примесь ртути (II). Для удаления Hg²⁺ добавляют немного металлической ртути и, взболтав, оставляют на сутки. При этом идет реакция: Hg²⁺ + Hg ⇌ Hg₂²⁺. Титр приготовленного раствора Hg₂(NO₃)₂ устанавливают по стандарту — химически чистому хлориду натрия. 0,1 н. раствор NaCl иногда используют для определения солей Hg₂²⁺ по принципу реверсивного титрования. При применении меркурометрического титрования необходимо соблюдать осторожность, так как соли ртути (I) ядовиты.

32. СУЛЬФАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (СУЛЬФАТОМЕТРИЯ)

Сульфатометрию применяют для анализа солей бария, титруя их раствором H₂SO₄. При этом образуется осадок BaSO₄ (ГП = 1,08 · 10⁻¹⁹). Возможен и обратный вариант метода — определе-

ние сульфатов титрованием раствором соли бария (бариметрическое титрование). Титр анты метода — 0,1 н. растворы H_2SO_4 и $Ba(NO_3)_2$ или $BaCl_2$. Титр раствора H_2SO_4 устанавливают по стандартам — Na_2CO_3 или $Na_2B_4O_7$ методами, принятыми в кислотно-основном титровании, титр раствора соли бария — по раствору H_2SO_4 известной концентрации.

В методе сульфатометрического титрования применяют металлохромные индикаторы нитхромазо и ораниловый А:



Оба индикатора в свободном виде имеют розовый цвет и образуют комплексные соединения с Ba^{2+} фиолетового цвета. Если раствором соли бария титруют сульфаты, в точке эквивалентности окраска раствора изменяется из розовой в фиолетовую, при обратном титровании — из фиолетовой в розовую. Титрование ведут в кислой среде, при рН 4—5, в качестве растворителя для улучшения осаждения сульфата бария используют 50%-ный этанол.

Применение сульфатометрического титрования сейчас расширяется. Оно позволяет заменить трудоемкую гравиметрию при определении сульфатов и солей бария на простой и быстро выполнимый титриметрический метод.

33. ОШИБКИ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

При осадительном титровании вследствие перетитрования раствора наблюдаются индикаторные ошибки. Рассчитывают индикаторную ошибку по известной точке конца титрования (т. к. т.), в которой избыточное количество титранта равно его концентрации в титриметрической смеси C_B , умноженной на конечный объем раствора ($V_A + V_B$). Концентрация титранта может быть определена из значений ПР осадка или K_{II} комплекса титранта с индикатором. Отношение избыточного количества титранта C_B ($V_A + V_B$) к его общему количеству ($V_B N_B$), израсходованному на титрование,

умноженное на 100, представляет собой ошибку титрования σ_T (в %):

$$\sigma_T = \frac{C_B (V_A + V_B)}{V_B N_B} 100 \% ; C_B = \frac{PP_{BInd}}{[Ind^-]} ; C_B = \frac{[[BInd]] K_n}{[Ind^-]} . \quad (42)$$

Покажем расчет индикаторной ошибки на примере титрования 50 см³ (V_A) 0,1 н. KCl 0,1 н. раствором AgNO₃ ($V_B = 50$ см³) в присутствии $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ индикатора K₂CrO₄. В точке конца титрования концентрация AgNO₃ в титруемом растворе равна

$$C_{AgNO_3} = C_{Ag^+} = \sqrt{\frac{PP_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]} } = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-4}}} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

Количество AgNO₃ в титриметрической смеси равно произведению концентрации на объем смеси в дм³, складывающийся из объема титруемого раствора ($V_A = 50$ см³) и объема титранта, израсходованного на титрование ($V_B = V_A = 50$ см³). При этом конечный объем титриметрической смеси $V_A + V_B = (50 + 50)/1000 = 0,1$ дм³; $C_{Ag} (V_A + V_B) = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 = 1,4 \cdot 10^{-5}$ моль.

Ошибка титрования:

$$\sigma_T = \frac{C_{Ag} (V_A + V_B)}{N_B V_B} 100 \% = \frac{1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{0,1 \cdot 0,05} = 0,28 \% .$$

Ошибка велика, целесообразно в 100 раз (до $1 \cdot 10^{-2}$) увеличить концентрацию индикатора. Тогда ошибка снижается в 10 раз:

$$C_{Ag} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_{Ag} (V_A + V_B) = 1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ моль};$$

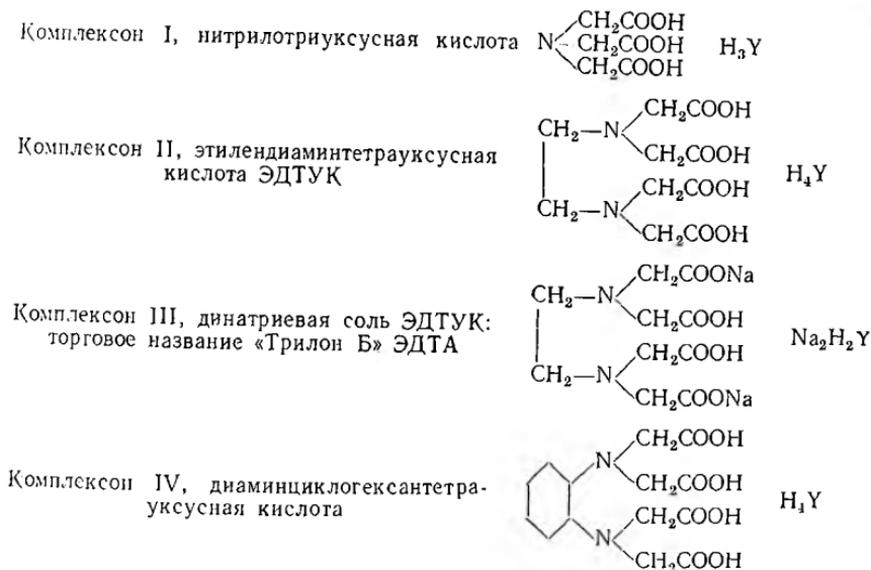
$$\sigma_T = \frac{1,4 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,1 \cdot 0,05} = 0,028 \% .$$

Аналогичным путем рассчитывают ошибки титрования при использовании других индикаторов. Выведенные соотношения (42) показывают, что ошибка возрастает при уменьшении концентрации индикатора. Поэтому не рекомендуется при титровании использовать малые количества индикаторов. Необходимо точно придерживаться разработанных методик, при отсутствии таковых рассчитать количество добавляемого индикатора, обеспечивающее минимальную ошибку. Из формул (42) также следует, что ошибка возрастает при уменьшении уровня титрования. Не рекомендуется использовать растворы титранта с концентрацией менее 0,1 н. Понижение концентрации титранта на один порядок (до 0,01 н.) соответственно увеличивает ошибку титрования.

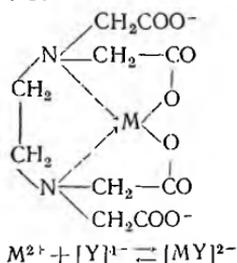
34. КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (КОМПЛЕКСИМЕТРИЯ)

Метод комплексиметрии основан на реакции образования внутримолекулярных соединений ионов металлов со специальными комплексообразующими органическими реактивами. Широкое применение получили предложенные в 1944 г. Г. Шварценбахом амино-

поликарбоновые кислоты, названные *комплексонами*, вследствие чего метод часто называют *комплексометрией* или *комплексометрическим титрованием*. Применяют следующие комплексоны:



В практике анализа наиболее часто применяют комплексон III (ЭДТА) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в связи с лучшей растворимостью его в воде. С катионами металлов ЭДТА образует комплексные соединения в соотношении 1 : 1:

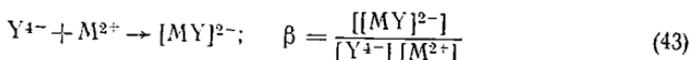


В комплексах ЭДТА часть связей носит ионный характер, часть — донорно-акцепторный. Комплексы многих металлов с ЭДТА образуются легко, обладают достаточной устойчивостью и в большинстве растворимы в воде. Все это позволяет использовать ЭДТА для титриметрического определения солей металлов.

ЭДТА — четырехпротоная кислота, которая ионизирует по четырем ступеням, причем по первым двум ступеням — в значительной степени ($\text{p}K_1 = 2,07$, $\text{p}K_2 = 2,75$), по третьей и четвертой ступеням — гораздо меньше ($\text{p}K_3 = 6,24$, $\text{p}K_4 = 10,34$). Поэтому ЭДТА в кислой среде ($\text{pH} 4-5$) частично протонируется и находится в виде $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$, в слабощелочной ($\text{pH} 8-9$) под действием OH^-

частично депротонируется и переходит в $[HY]^{3-}$, в сильнощелочной ($pH > 12$) полностью депротонируется и находится в виде Y^{4-} .

Реакция комплексообразования проходит между полностью ионизированной формой Y^{4-} и ионами металла и характеризуется общей константой образования, или устойчивости β :



Чтобы реакция комплексообразования прошла с достаточной полнотой (на 99,99 %) и могла быть использована в количественном анализе, константа образования комплекса должна быть больше 10^8 . В этом случае остаточные концентрации $[M^{2+}]$ и $[Y^{4-}]$ в момент эквивалентности не превышают 0,01 % от исходной концентрации (или $1 \cdot 10^{-4}$ от единицы):

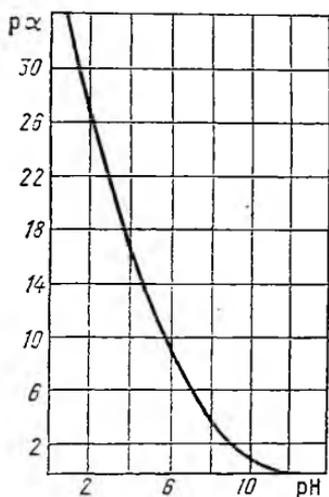
$$\beta = \frac{1}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^8.$$

Концентрация $[Y^{4-}]$ сильно понижается при повышении кислотности среды (протонизация Y^{4-} и образование HY^{3-} , H_2Y^{2-} и т. д.), что препятствует образованию комплекса $[MY]^{2-}$ и вызывает сильные сдвиги равновесия в системе. Влияние pH среды при комплексиметрических определениях учитывают с помощью коэффициента побочной реакции α , находимого из отношения концентрации $[Y^{4-}]$ к общей концентрации всех форм ЭДТА — C_Y :

$$C_Y = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$\alpha = \frac{[Y^{4-}]}{C_Y}, \text{ откуда } [Y^{4-}] = C_Y \alpha. \quad (44)$$

Рис. 15. Зависимость коэффициента α (в виде $p\alpha$) для ЭДТА от pH



Подставив в (43) вместо $[Y^{4-}]$ выражение $C_Y \alpha$, можно получить значение условной константы устойчивости β' комплекса металла с ЭДТА, которая изменяется в зависимости от pH среды (см. часть I, гл. 4, § 25):

$$\beta = \frac{[[MY]^{2-}]}{[M^{2+}] C_Y \alpha}; \quad \beta' = \beta \alpha = \frac{[[MY]^{2-}]}{[M^{2+}] C_Y}. \quad (45)$$

Величины α , рассчитанные для ЭДТА при различных значениях pH , приведены в табл. 23 и на рис. 15, константы устойчивости комплексов ионов металлов с ЭДТА — в табл. 24.

Формула (45) позволяет рассчитать условную константу устойчивости комплекса данного металла и определить концентрацию ионов металла при заданном значении pH , что необходимо для выяснения возможности проведения титрования, построения кривой комплексиметрического титрования и подбора индикатора.

Значения коэффициента α для ЭДТА при разных значениях pH

pH	α	$-\lg \alpha$ (p α)	pH	α	p α	pH	α	p α
1	$5,7 \cdot 10^{-18}$	17,2	6	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7	11	$8,3 \cdot 10^{-1}$	0,07
2	$2,9 \cdot 10^{-14}$	13,4	7	$4,3 \cdot 10^{-4}$	3,3	12	$9,8 \cdot 10^{-1}$	0,03
3	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7	8	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,3	13	1,0	0
4	$3,0 \cdot 10^{-9}$	8,5	9	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3	14	1,0	0
5	$3,0 \cdot 10^{-7}$	6,5	10	$3,3 \cdot 10^{-1}$	0,46			

Таблица 24

Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с ЭДТА

Ионы	$\lg \beta$	Ионы	$\lg \beta$	Ионы	$\lg \beta$
Ag ⁺	7,2	Fe ²⁺	14,3	Cd ²⁺	16,5
Mg ²⁺	8,7	Fe ³⁺	25,1	Hg ²⁺	21,8
Ca ²⁺	10,7	Co ²⁺	16,3	Pb ²⁺	18,0
Ba ²⁺	7,8	Ni ²⁺	18,6	Al ³⁺	16,1
Mn ²⁺	14,0	Cu ²⁺	18,8	Ce ³⁺	16,4
Sr ²⁺	8,6	Bi ³⁺	27,9	Cr ³⁺	23,0
				Zn ²⁺	16,5

Пример. Условную константу устойчивости комплекса Ba²⁺ с ЭДТА при pH 3 и при титровании 0,01 M BaCl₂ 0,01 M раствором ЭДТА рассчитываем следующим образом: значению pH 3,0 в табл. 22 соответствует коэффициент $\alpha = 2,0 \cdot 10^{-11}$, константа устойчивости (из табл. 23) комплекса [BaY]²⁻ равна: $\lg \beta = 7,8$, $\beta = 6,3 \cdot 10^7$. Условная константа устойчивости β' может быть найдена по уравнению (45):

$$\beta' = \beta\alpha = 6,3 \cdot 10^7 \cdot 2,0 \cdot 10^{-11} = 1,26 \cdot 10^{-3}.$$

Рассчитанное значение β' намного меньше критической величины $1 \cdot 10^8$. Следовательно, Ba²⁺ невозможно анализировать при данном pH. Задав другой pH, например pH 10, определяем: $\beta' = 6,3 \cdot 10^7 \cdot 3,3 \cdot 10^{-1} = 2,08 \cdot 10^7$. Титровать можно (с небольшой погрешностью).

Устойчивость комплексов металлов с ЭДТА различна, зависит от иона металла, его зарядности и электронной конфигурации и меняется в зависимости от pH среды. Наиболее устойчивые комплексы ($\lg \beta$ больше $-\lg \alpha$ на 7—8 единиц) ЭДТА с многозарядными ионами *p*- и *d*-элементов могут образовываться и в кислой среде (табл. 23). К ним относятся комплексы с Bi³⁺ ($\lg \beta = 27,9$); Fe³⁺ ($\lg \beta = 25,1$); Cr³⁺ ($\lg \beta = 23,0$) и т. д. Менее устойчивые комплексы с ЭДТА образуют ионы *s*-элементов — Ba²⁺ ($\lg \beta = 7,8$); Mg²⁺ ($\lg \beta = 8,7$); Ca²⁺ ($\lg \beta = 10,7$) и т. д. Их определение комплексиметрическим титрованием проводят в щелочной среде.

В комплексиметрическом титровании используют специальные металлохромные индикаторы, образующие с ионами металла менее прочные, чем титрант, комплексы, цвет которых отличается от цвета незакомплексованного индикатора.

35. КРИВЫЕ КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ. МЕТАЛЛОХРОМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Основной проблемой комплексиметрического титрования является подбор индикатора, который осуществляют с помощью кривых титрования. Кривые титрования строят в координатах: объем титранта V (в см^3) — обратный логарифм концентрации ионов металла в растворе $pM = -\lg [M^{n+}]$. Концентрацию ионов металла и ее обратный логарифм до точки эквивалентности рассчитывают по уравнению (заряды не указаны)

$$pM = -\lg [C_M (1 - P)]; \quad P = \frac{V_T M_T}{V_N M_M}, \quad (46)$$

где P — доля оттитрованных ионов металла, эквивалентная количеству добавленного раствора ЭДТА.

В точке эквивалентности учитывают, что в растворе могут появиться ионы металла вследствие распада комплексного соединения. Величина распада определяется условной константой устойчивости β' :

$$\beta' = \frac{[MY]}{[M] C_Y}.$$

Считая $[M] = C_Y$ и $[MY] = C_M$, можно записать

$$\beta' = \frac{[MY]}{[M]^2}, \quad \text{откуда} \quad [M] = \sqrt{\frac{C_M}{\beta'}}.$$

Обозначив через $p\beta = -\lg \beta'$, получим

$$pM = \frac{1}{2} pC_M - \frac{1}{2} p\beta'. \quad (47)$$

После точки эквивалентности концентрация $[M]$ рассчитывается из формулы условной константы устойчивости:

$$[M] = \frac{[MY]}{\beta' C_Y} = \frac{C_M}{\beta' C_Y (P - 1)};$$

после логарифмирования ($p\beta = -\lg \beta$):

$$pM = pC_M - p\beta' - p[C_Y (P - 1)] \quad (48)$$

Рассмотрим случай титрования 0,1 н. CaCl_2 раствором ЭДТА. Рассчитанные концентрации Ca^{2+} и величины $p\text{Ca}^{2+}$ приведены в табл. 25 и на рис. 16 представлена кривая титрования ($\lg \beta_{\text{CaY}} = 10,7$). Процесс титрования проводится при pH 12, поэтому $\alpha \approx 1,0$ и $\beta' = \beta \alpha = \beta$.

На кривой титрования в области объемов добавленного титранта от 99,9 до 100,1 см^3 наблюдается скачок титрования от $p\text{Ca}^{2+} = 4,3$

до $pCa = 7,6$, равный 3,3 единицы pCa^{2+} . Появление скачка на кривой титрования свидетельствует о резких изменениях свойств системы и позволяет применить металлохромные индикаторы для определения точки эквивалентности. Для этого необходимо, чтобы металлохромный индикатор образовывал комплекс с металлом при его концентрации в пределах скачка титрования. Точка эквивалентности, рассчитанная из константы устойчивости, находится при $pCa = 5,90$.

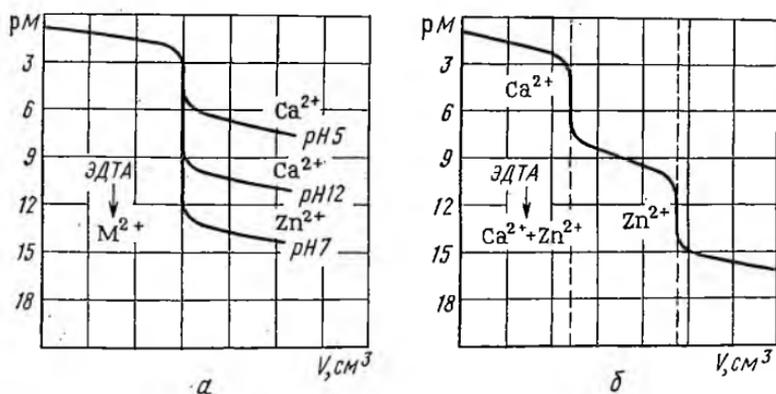


Рис. 16. Кривые комплексиметрического титрования при различном pH (а) и смеси солей кальция и цинка (б)

На форму кривой титрования сильное влияние оказывает pH среды, в кислой среде (pH 5) кривая титрования, например Ca^{2+} , не имеет скачка титрования, и анализ в этих условиях провести нельзя. В то же время при pH 5 у многих катионов на кривой имеется скачок титрования (Ni^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и др.), что связано с большим значением β .

Таблица 25

Расчет кривой титрования 100 см³ 0,1 М $CaCl_2$ 0,1 М раствором ЭДТА

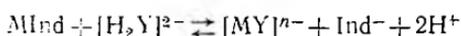
Объем добавленного титранта, см ³	$[Ca^{2+}]$	pCa	Объем добавленного титранта, см ³	$[Ca^{2+}]$	pCa
0	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	100,0	$1,1 \cdot 10^{-6}$	5,9
99,0	$5 \cdot 10^{-3}$	2,3	100,1	$2,5 \cdot 10^{-8}$	7,6
99,9	$5 \cdot 10^{-4}$	3,3	101,0	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,6
99,99	$5 \cdot 10^{-5}$	4,3	110,0	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6

Если титровать смесь солей металлов со значениями β , отличающимися на 4—5 порядков, на кривой титрования появляется соответствующее количество скачков титрования. Первыми титруются ионы металлов, образующие наиболее прочные комплексы с ЭДТА (см. рис. 16).

При проведении комплексометрического титрования используют *металлохромные индикаторы*, в свободном виде обладающие одним цветом, в виде комплекса — другим. Комплексы металлохромных индикаторов характеризуются константой устойчивости (без указания зарядов):



С помощью металлохромного индикатора можно провести определение точки эквивалентности при титровании раствора соли металла раствором ЭДТА, если комплекс металла с ЭДТА $[\text{MY}]$ устойчивее комплекса металла с индикатором $[\text{MInd}]$. Для этого необходимо, чтобы $\beta_{[\text{MY}]} > \beta_{[\text{MInd}]}$. При добавлении индикатора к титруемому раствору соли металла образуется комплекс ионов металла с индикатором, имеющий определенный цвет. Возле точки эквивалентности, когда все свободные ионы металла связаны ЭДТА, последние порции ЭДТА разрушают комплекс $[\text{MInd}]$ и образуют комплекс $[\text{MY}]^{n-}$:



При этом происходит высвобождение ионов индикатора и изменение окраски раствора. Равновесие указанной реакции образования комплекса $[\text{MY}]$ вблизи момента эквивалентности — должно наступить достаточно быстро, что происходит, если $\beta_{[\text{MY}]} > \beta_{[\text{MInd}]}$ в 10—100 раз.

Комплексы металла с индикатором характеризуются кроме константы устойчивости точкой и интервалом перехода цвета индикатора, которые связаны с концентрацией ионов металла в растворе. Точка перехода индикатора из комплекса в свободное состояние, соответствующая заметному изменению цвета раствора, наблюдается при равенстве концентраций комплекса индикатора и ионов индикатора:

$$[\text{MInd}] = [\text{Ind}]$$

В этом случае

$$[\text{M}] = \frac{[\text{MInd}]}{\beta [\text{Ind}]} = \frac{1}{\beta}; \quad \text{pM} = \text{lg } \beta \quad (50)$$

В точке перехода цвета индикатора (точке конца титрования), следовательно, pM равен $\text{lg } \beta$ комплекса индикатора с ионами металла. Точка конца титрования в комплексиметрии предшествует точке эквивалентности.

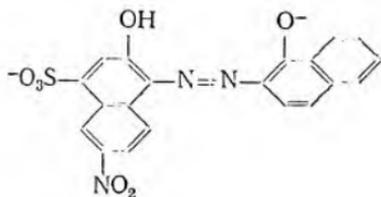
Интервал перехода цвета индикатора устанавливают для изменений соотношения $[\text{MInd}]/[\text{Ind}]$ от 1/10 до 10/1, т. е. в интервале

$$\text{pM} = \text{lg } \beta \pm 1 \quad (51)$$

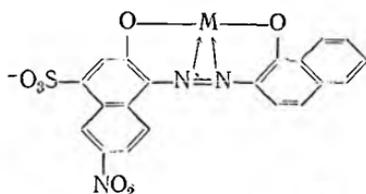
При подборе индикаторов для комплексиметрических определений необходимо выбирать такие индикаторы, чтобы их интервал

перехода находился в пределах скачка титрования, иначе возможно возникновение больших ошибок при проведении анализа. В настоящее время получено около 150 металлохромных индикаторов. Рассмотрим свойства наиболее употребительных из них.

Индикаторы группы азосоединений. *Кислотный хромовый черный специальный* (эриохромовый черный Т, КХЧС). Представляет собой трехпротонную кислоту:



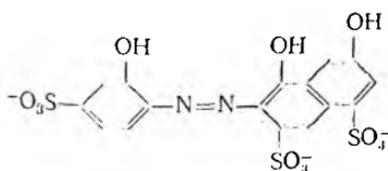
HInd^{2-} — синий $pK_{\text{H}_2\text{Ind}^-} = 6,3$



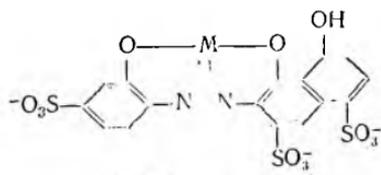
MInd^- — красный $pK_{\text{HInd}^{2-}} = 11,5$

При $\text{pH} < 6,3$ индикатор в растворах находится в виде H_2Ind^- (красного цвета), в пределах $6,3 < \text{pH} < 11,6$ — в виде HInd^{2-} (синего цвета), при $\text{pH} > 11,6$ — в виде Ind^{3-} (желтого цвета). Применяют индикатор в виде 0,05—0,5%-ного спиртового раствора. Комплексы КХЧС с ионами металлов в щелочной среде окрашены в красный цвет. КХЧС образует комплексы с Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} и др. Константы устойчивости комплексов КХЧС подвергаются значительным изменениям при разном pH среды. Индикатор используется для комплексиметрического определения ($\text{pH} 9—10$) Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} . Титрование проводят в присутствии аммиачного буферного раствора.

Кислотный хромовый темно-синий (кислотный хромовый синий Т, КХТС):



$\text{H}_3\text{Ind}^{3-}$ — синий ($\text{pH} > 9,3$)

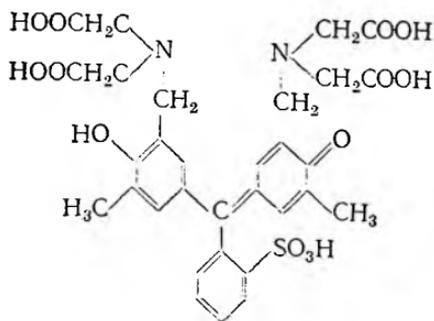


MHInd^{3-} — красный

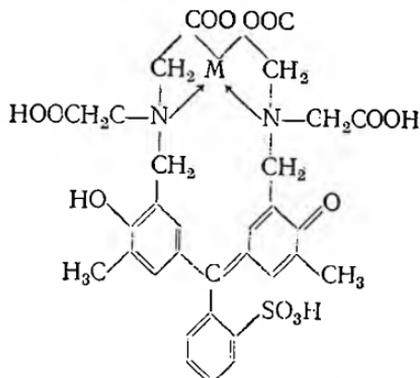
$$pK_{\text{H}_2\text{Ind}^-} = 7,56; \quad pK_{\text{HInd}^{2-}} = 9,3; \quad pK_{\text{HInd}^-} = 12,4.$$

Индикатор является трехпротонной кислотой, которая в растворах в зависимости от pH среды находится в различных формах: $\text{H}_3\text{Ind}^{3-}$, $\text{H}_2\text{Ind}^{4-}$ (кислая среда), HInd^{5-} (нейтральная среда); Ind^{6-} (щелочная среда). Комплексы КХТС окрашены в красный цвет. Применяют в виде 0,1%-ного спиртового раствора. Индикатор используют для комплексиметрического определения ($\text{pH} 9—10$) Zn^{2+} ; Mn^{2+} ; Mg^{2+} ; Pb^{2+} ; Ca^{2+} (при $\text{pH} 12$).

Трифенилметановые индикаторы. Ксиленоловый оранжевый (КО):



H_6Ind желтый ($pH < 6,4$)



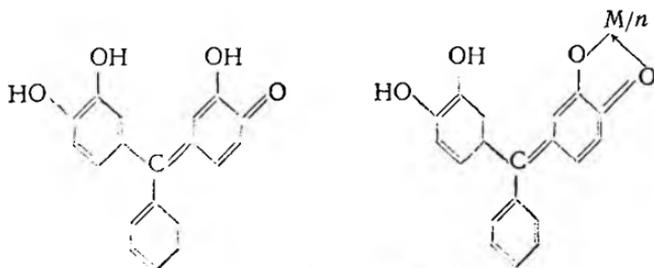
MH_4Ind красный

$$pK_{H_6Ind} = -1,2; \quad pK_{H_5Ind} = 2,6; \quad pK_{H_4Ind} = 3,2;$$

$$pK_{H_3Ind} = 6,4; \quad pK_{H_2Ind} = 10,4; \quad pK_{HInd} = 12,3.$$

Ксиленоловый оранжевый — шестипротонная кислота, характеризующаяся соответствующим количеством констант ионизации. Образует комплексы с Fe^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и другими ионами, устойчивые в кислой и слабокислой среде. В свободном виде в растворах индикатор окрашен в желтый (при $pH < 6,4$) или красный цвет ($pH > 6,4$), в виде комплекса — в красный. Применяют ксиленоловый оранжевый в виде 0,1%-ного спиртового раствора для комплексиметрического определения (в кислой среде) следующих катионов: при $pH 1,5-3$ — Bi^{3+} , Fe^{3+} ; при $pH 5-7$ — Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

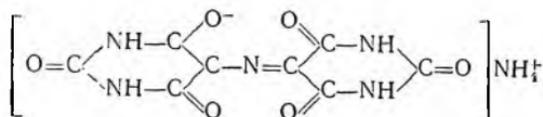
Пирокатехиновый фиолетовый (катехиновый фиолетовый, ПФ):



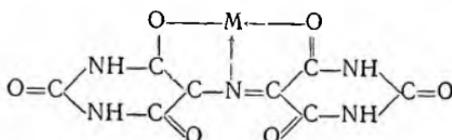
$$pK_{H_3Ind} = 7,8; \quad pK_{H_2Ind} = 9,8; \quad pK_{HInd} = 11,7.$$

Индикатор является слабой трехпротонной кислотой, имеет желтый цвет при $pH 2-6$, фиолетовый — при $pH 6-9$, красный — при $pH 9-11$, образует комплексы синего цвета. Индикатор применяют для определения при $pH 2-4$ Bi^{3+} , Tl^{3+} ; при $pH 5-6$ Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} ; при $pH 9-10$ Cd^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Индикаторы различной структуры. Часто применяют *мурексид* — аммонийную соль пурпуровой кислоты (МУР):



H₂Ind⁻



MInd

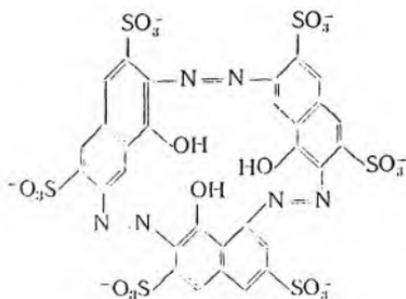
$$pK_{\text{H}_2\text{Ind}} = 9,2; \quad pK_{\text{HInd}} = 10,5.$$

Мурексид образует комплексы с Cu²⁺, Ni²⁺, Ca²⁺, Co²⁺, устойчивые в нейтральной и щелочной среде. В нейтральной среде (pH < 9) растворы индикатора окрашены в красно-фиолетовый, при pH 9,2—10,3 — фиолетовый, при pH 10,3 — сине-фиолетовый цвет. Комплексы мурексида имеют желтый (Ni²⁺), желто-оранжевый (Cu²⁺) или красный цвет (Ca²⁺). Применяют мурексид при комплексном определении Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ (pH 8—9); Ca²⁺ (pH > 12). Индикатор применяют в виде 1%-ного водного раствора или в виде смеси 1 : 500 с сахарозой, хлоридом натрия.

Иногда применяют металлофлуоресцентный индикатор — флюорексон (кальцеин), имеющий в форме комплекса желто-зеленую флуоресценцию (Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺).

Помимо описанных в фармацевтическом анализе применяют ряд других индикаторов: кальцион — для определения Ca²⁺ (pH 13), сульфосалицилат натрия — Fe³⁺ (pH 3), сульфарсазен (плюмбон ИРЕА) — Pb²⁺, Zn²⁺ (pH 9), метилтимоловый синий — Zn²⁺, Hg²⁺, V³⁺, Al³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ (в кислой среде), Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺ (в щелочной среде):

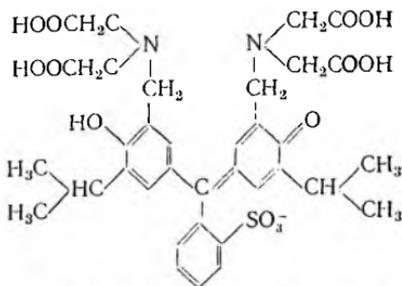
кальцион



CaInd красный

Ind⁻ синий

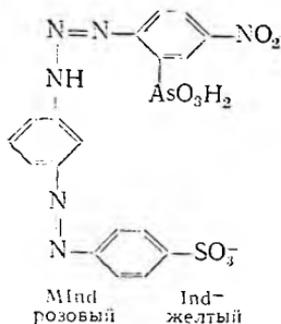
метилтимоловый синий



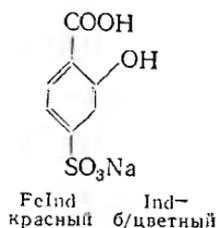
MInd синий

Ind⁻ желтый

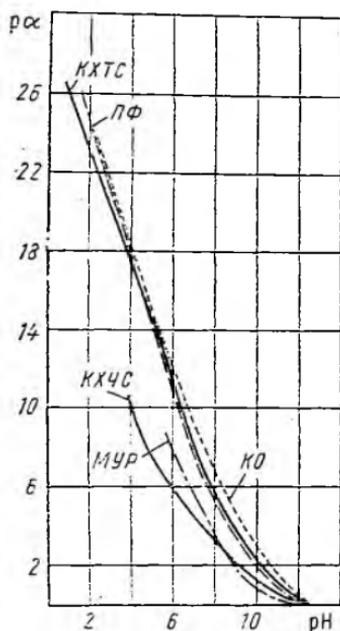
сульфарсазен



сульфосалицилат натрия



Устойчивость комплексов индикаторов с металлами зависит от рН среды, поэтому при расчетах в анализе используют условные константы устойчивости, в формулы которых вводят коэффициенты α . Показатели констант устойчивости комплексов индикаторов с некоторыми металлами приведены в табл. 26, зависимость коэффициента α основных индикаторов от рН — на рис. 17.



Данные табл. 26 и рис. 17 позволяют в случае необходимости рассчитать показатели концентраций ионов металла $pM = -\lg M$ для определения точки перехода цвета индикатора при комплексметрическом титровании. Расчет проводят по уравнению константы образования. Рассчитанные значения pM наиболее употребительных индикаторов при определенных значениях рН приведены в табл. 26.

Рис. 17. Зависимость коэффициента α (в виде $p\alpha$) индикаторов от рН

Таблица 26

Логарифмы констант устойчивости комплексов индикаторов

КХТС		КХЧС		КО		ПФ		МУР	
катион	$\lg \beta$								
Ca ²⁺	9,3	Ca ²⁺	5,4	Zn ²⁺	6,1	Co ²⁺	9,0	Ca ²⁺	5,0
Ba ²⁺	6,2	Ba ²⁺	3,0	Bi ³⁺	5,5	Pb ²⁺	13,5	Zn ²⁺	3,1
Mg ²⁺	8,5	Mg ²⁺	7,0	Fe ²⁺	5,7	Mn ²⁺	7,1	Ni ²⁺	11,3
Sr ²⁺	7,1	Zn ²⁺	12,9	Ni ²⁺	4,8	Bi ³⁺	27,3	Cd ²⁺	4,2
Zn ²⁺	13,5	Mn ²⁺	9,6	Zn ²⁺	7,6	Cd ²⁺	8,1	Cu ²⁺	17,9

Значения рМ в точке перехода цвета для некоторых индикаторов
($C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; точность 0,1%)

КХТС			КХЧС			КО			ПФ			МУР		
М	рН	рМ	М	рН	рМ	М	рН	рМ	М	рН	рМ	М	рН	рМ
Ba ²⁺	13	1,2	Ba ²⁺	12	2,9	Bi ³⁺	3	6,8	Al ³⁺	10	20,6	Ca ²⁺	10	4,0
Ca ²⁺	13	3,1	Ca ²⁺	10	3,8	Cd ²⁺	7	6,8	Bi ³⁺	10	25,2	Cu ²⁺	8	10,2
Mg ²⁺	11	0,7	Mg ²⁺	10	5,4	Hg ²⁺	6	9,0	Co ²⁺	9	5,9	Ni ²⁺	9	7,2
Sr ²⁺	12	0,9	Mn ²⁺	10	9,4	Pb ²⁺	6	8,2	Mn ²⁺	10	5,5			
Zn ²⁺	10	0,7	Zn ²⁺	10	11,9	Zn ²⁺	6	6,5	Ni ²⁺	10	7,5			

По табл. 27 можно подобрать индикатор для комплексиметрического определения соли металла. Например, при определении Ca²⁺ с помощью ЭДТА интервал скачка титрования (см. табл. 25) находится в пределах значений рМ = 4,3—7,6. По табл. 27 определяем, что наиболее подходящим индикатором является мурексид, имеющий значение рМ = 4,0.

36. ОШИБКИ КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

В комплексиметрическом титровании применение индикаторов приводит к возникновению индикаторных ошибок, появляющихся вследствие несовпадения точки конца титрования (т. к. т.) и точки эквивалентности (т. э.). При комплексиметрическом титровании индикация конца титрования (т. к. т.) наступает до достижения т. э. Причиной этого является взаимодействие титранта с комплексом [MInd], в котором связаны последние порции титруемого иона металла. Если комплекс [MInd] непрочен и разрушается полностью под воздействием ЭДТА при достаточно высокой концентрации свободных ионов металла, то изменение цвета раствора (т. к. т.) наступает раньше т. э. Раствор при этом недотитровывают. Логарифм концентрации металла в т. к. т. определяется рН, равным рТ индикатора, концентрация $C_M = 10^{-рМ}$, содержание металла — произведением $C_M (V_A + V_B) = 10^{-рМ} (V_A + V_B)$.

Ошибка титрования (ОТ) может быть представлена отношением содержания ионов металла в т. к. т. к его общему исходному содержанию в анализируемом растворе q_0 (в %). Последнее равно $V_B N_B$, где V_B — объем титранта (ЭДТА), израсходованный на титрование.

$$ОТ = 10^{-рМ} (V_A + V_B) 100 / (V_B N_B). \quad (52)$$

Например, при титровании 0,1 М CaCl₂ ($V_A = 50$ см³) 0,1 М раствором ЭДТА ($V_B = 50$ см³) в присутствии мурексида (рМ = 4)

ошибка титрования равна:

$$\sigma_T = \frac{10^{-4} (50 + 50) 100}{50 \cdot 0,1} = 0,2 \%$$

Для уменьшения ошибок целесообразно использовать индикаторы, pT которых близок pM в точке эквивалентности.

37. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

На проведение комплексиметрического титрования сильное влияние оказывает pH среды. Поэтому процесс титрования ведут в присутствии буферных растворов, имеющих определенное значение pH . Буферные смеси связывают выделяющиеся при титровании H^+ -ионы, смещая тем самым равновесие реакции в сторону образования комплекса.

Титранты комплексиметрического титрования — 0,1 М; 0,05 М; 0,01 М растворы ЭДТА; 0,1 н., 0,01 н. растворы сульфата магния и 0,1 н., 0,01 н. растворы сульфата цинка. Раствор ЭДТА готовят из точной навески х. ч. «Трилона Б» на дистиллированной воде, свободной от примесей солей Ca^{2+} и Mg^{2+} . Пригодность воды устанавливают с помощью индикатора кислотного хромового черного специального. К 100 см³ воды добавляют 5 см³ аммиачного буферного раствора и 0,1 г смеси индикатора с хлоридом натрия (1 : 500). Окраска раствора становится фиолетовой, переходит в синюю при добавлении 1—2 капель 0,05 М ЭДТА и переходит обратно в фиолетовую при добавлении 1—2 капель 0,1 н. $ZnSO_4$. Если вода эту пробу не выдерживает, она содержит примеси металлов и ее очищают пропусканием через колонку с катионитом КУ-2.

Титр раствора ЭДТА устанавливают либо по навеске х. ч. «Трилона Б» ($\mathcal{A}_{тр} = 186,15$), либо по стандартам — металлическому цинку, сульфату цинка, сульфату магния, карбонату кальция. В фармации для установки титра применяют металлический цинк, точную навеску которого растворяют в разведенной серной кислоте (30 см³), доводят объем раствора водой до 1 дм³. Аликвотную часть раствора титруют раствором ЭДТА, в качестве индикатора применяют кислотный хромовый черный специальный. Растворы ЭДТА устойчивы в течение трех месяцев (0,1 и 0,05 М). Титр растворов сульфата цинка устанавливают либо по исходной навеске металлического цинка (если из него готовят раствор), либо по раствору ЭДТА; титр растворов сульфата магния — по эквиваленту в фиксанале (из которого готовят раствор) либо по раствору ЭДТА. Растворы сульфата цинка и сульфата магния устойчивы в течение шести месяцев.

Титрование в комплексиметрии проводят в присутствии буферных растворов; для создания кислой среды используют растворы минеральных кислот. Наиболее часто применяемые буферные растворы приведены в табл. 28.

Буферные растворы, применяемые в комплексиметрии

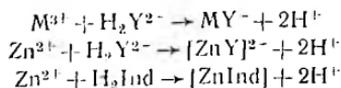
Буферный раствор	Состав раствора	Пределы рН
Аммиачный	NH_4Cl —54 г раствор NH_3 25%—350 см ³ вода — до 1 дм ³	9,5—10
Боратный	1,91% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{н. HCl}$ 1,91% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{н. NaOH}$	7,6—9,2 9,4—11,0
Цитратный	2,1% лимонная кислота 0,1 н. NaOH	5,0—6,4
Фосфатный	0,9% KH_2PO_4 1,19% Na_2HPO_4	5,4—8

При проведении титрования для улучшения четкости перехода цвета индикатора иногда используют смеси металлохромных индикаторов с индифферентными красителями, играющими роль внутреннего светофильтра. Чаще всего используют смеси: кислотный хромовый черный специальный — метиловый желтый; метиловый тимоловый синий — метиловый оранжевый; мурексид — нафтоловый зеленый и т. д.

Применяют несколько видов комплексиметрического титрования — прямое, обратное и заместительное. При *прямом титровании* навеску соли металла титруют раствором «Трилона Б» в присутствии подходящего индикатора.

Например, прямым титрованием определяют хлорид кальция. Точную навеску $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде в мерной колбе на 100 см³. К 25 см³ раствора прибавляют 5 см³ аммиачного буферного раствора, 0,1 г смеси индикатора кислотного хромового темно-синего с NaCl или 7 капель раствора индикатора и титруют 0,05 М раствором ЭДТА до сине-фиолетового окрашивания.

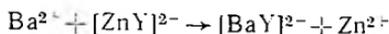
Если для соли металла индикатор не подобран, применяют *обратное титрование* — к раствору соли (например, Al^{3+}) добавляют избыток 0,05 М ЭДТА, 0,1 г индикаторной смеси и титруют непрореагировавшую ЭДТА вторым титрантом метода — 0,1 н. MgSO_4 или ZnSO_4 до перехода окраски из синей в красную. При этом проводят реакции:



Результат рассчитывают по формулам для обратного титрования.

Заместительное титрование применяют, например, для определения солей металлов, для которых трудно подобрать подходящий индикатор. К раствору соли металла М добавляют избыток другого комплексоната с меньшей константой устойчивости, чем β_{MY} . Ионы металла, образуя более прочный комплекс с ЭДТА, освобождают

эквивалентное количество других металло-ионов, которые и определяют, титруя раствором ЭДТА. Например, так определяют Ba^{2+} . К раствору соли бария в сильноаммиачной среде прибавляют избыток раствора комплексоната цинка. При этом проходит реакция обмена, при которой выделяется эквивалентное количество Zn^{2+} :



Реакция проходит вследствие того, что в присутствии аммиака образуются аммиачные комплексы цинка и β_{ZnY} становится меньше β_{BaY} . Равновесие реакции сдвигается в сторону образования $[BaY]^{2-}$. Выделившийся при обменной реакции Zn^{2+} оттитровывают раствором ЭДТА в присутствии КХЧС.

В фармации комплексометрическое титрование используют для определения препаратов кальция: хлорида, глюконата, лактата кальция; препаратов цинка: оксида и сульфата цинка; сульфата магния; основного нитрата висмута и других. Широко применяют комплексиметрию при анализе воды для определения ее жесткости, которая вызывается присутствием солей кальция и магния. При этом можно определить как общую жесткость, используя индикатор кислотный хромовый темно-синий, так и жесткость, обусловленную присутствием кальция, применив индикатор мурексид или кальцион ИРЕА. Жесткость (Ж) рассчитывают по формуле (в мэкв дм³)

$$Ж = 50VK/V_{H_2O}, \quad (53)$$

где V — объем, израсходованный на титрование; K — поправочный коэффициент титранта (раствора ЭДТА); V_{H_2O} — объем воды, взятый для анализа.

Полученную величину жесткости (в ммоль/дм³) переводят в градусы жесткости $Ж'$, умножая на 2,8 — пересчетный коэффициент: $Ж' = Ж \cdot 2,8$.

Комплексиметрическое титрование позволяет с высокой точностью проводить анализ различных сплавов, минералов. При этом возможно определение многих элементов при совместном присутствии, если использовать пригодные для этой цели металлохромные индикаторы и регулировать рН среды. Например, алюминий и железо можно определить при совместном присутствии. Fe^{3+} титруют раствором ЭДТА в присутствии индикатора на железо (III) — сульфосалицилата натрия (рН 2). Al^{3+} определяют обратным титрованием, добавляя избыток раствора ЭДТА и титруя его другим титрантом — раствором хлорида железа (III) (рН 5). При этом ЭДТА связывает в комплекс как Fe^{3+} , имевшийся в анализируемом растворе, так и Al^{3+} . Из объема раствора ЭДТА, израсходованного на взаимодействие с Fe^{3+} и Al^{3+} , вычитают объем, пошедший на определение железа (III).

Комплексиметрией можно определять анионы, осаждаемые катионами, титруемыми ЭДТА. Например, содержание фосфатов устанавливают по Mg^{2+} , израсходованному на количественное осаждение фосфат-ионов в виде $MgNH_4PO_4$. Добавив избыток соли

магния, отделяют осадок и остаток магния определяют комплексиметрическим титрованием. Содержание оксалатов анализируют путем количественного определения кальция, оставшегося после осаждения CaC_2O_4 .

Метод комплексиметрического титрования обладает высокой чувствительностью (до 10^{-3} моль/дм³), точен, выполняется быстро и просто и имеет высокую избирательность, что обеспечило широкое применение метода в практике химического анализа.

ГЛАВА V

МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ (РЕДОКС-МЕТРИЯ).

38. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Окислительно-восстановительное титрование (редокс-метрия) основано на реакциях окисления — восстановления. При его проведении титруемое вещество вступает в окислительно-восстановительную реакцию с титрантом. Если титрант — окислитель, титрование называют окислительным, при титранте восстановителе — восстановительным. Окислительно-восстановительных реакций известно много (свыше 90 000). Для количественного анализа подходят только те немногие реакции, которые: а) протекают до конца; б) проходят быстро; в) образуют продукты определенного состава; г) позволяют фиксировать точку эквивалентности; д) не вступают в побочные взаимодействия; е) являются необратимыми. В количественном анализе используют реакции с константой равновесия $K_p > 1 \cdot 10^8$, поскольку они стехиометричны. Реакции с меньшей константой (например, взаимодействие AsO_4^{3-} и I^- , $K_p = 5$) проходят не до конца и подвержены сильному влиянию различных факторов (ионная сила, рН, температура). Медленно протекающие реакции (например, окисление Mn^{2+} персульфатом аммония, $K_p = 5 \cdot 10^{23}$) непригодны, хотя и могут иметь большие константы равновесия. В ряде случаев такие реакции можно ускорить нагреванием, добавлением катализатора. Например, реакция между перманганатом калия и оксалатом аммония проходит медленно, но ускоряется при нагревании и катализируется ионами Mn^{2+} , образующимися при восстановлении MnO_4^- .

Необходимым условием применимости реакции является возможность определения (индцирования) точки эквивалентности, зависящая от величины ЭДС (разности потенциалов реагирующих редокс-пар). ЭДС при химической индикации должна быть не менее 0,4—0,5 В, при инструментальной — не менее 0,2 В. В противном случае реакция проходит либо не до конца, либо при титровании отсутствует соответствующий резкий скачок потенциала в зоне эквивалентности титрования. Индикация конца титрования становится затруднительной.

Титрантами в методах редокс-метрии служат растворы окислителей и восстановителей. В зависимости от условий они могут вступать в реакции, в которых участвует разное количество электронов. Поэтому часто титранты не имеют постоянного эквивалента. Например, в кислой среде ион MnO_4^- (Mn^{VII}) присоединяет 5 электронов и восстанавливается до Mn^{2+} , в щелочной — 3 электрона и восстанавливается до MnO_2 , в нейтральной — 1 электрон и восстанавливается до MnO_2^+ . Поэтому в кислой среде $E_{KMnO_4} = 158,04/5 = 31,606$; в щелочной $E_{KMnO_4} = 52,68$; в нейтральной $E_{KMnO_4} = 158,04$.

Титранты метода характеризуются типом полуреакции, связанным с количеством передаваемых электронов и величиной окислительно-восстановительного потенциала редокс-пары E , от которого зависит применимость метода.

Реальный потенциал редокс-пары титрантов-окислителей соответственно должен иметь большее значение (на 0,4—0,5 В), чем потенциал редокс-пары титруемого восстановителя. Аналогично для титранта-восстановителя выдерживают обратную зависимость.

В методах редокс-метрии чаще употребляют в качестве титрантов окислители в связи с большей устойчивостью их растворов (раствор $K_2Cr_2O_7$, например, устойчив до 24 лет). Растворы восстановителей менее устойчивы (окисление кислородом воздуха) и хранятся непродолжительное время.

В окислительно-восстановительном титровании имеются возможности регулирования потенциала редокс-пар титранта и определяемого вещества, для чего используют изменения рН среды, комплексообразующие добавки, увеличение температуры и т. д. Круг определяемых этим методом веществ широк благодаря большому набору титрантов и возможности регулирования процесса титрования.

В настоящее время разработано свыше 50 методов окислительно-восстановительного титрования. Их называют по типу применяемого титранта. Некоторые методы приведены в табл. 29. Наиболее широкое применение получили следующие виды окислительно-восстановительного титрования: перманганатометрическое — титрант раствор $KMnO_4$; иодиметрическое — титранты растворы I_2 и $Na_2S_2O_3$; броматометрическое — титрант раствор $KBrO_3$; бромометрическое — титрант раствор $Br_2(KBrO_3 + KBr)$; дихроматометрическое — титрант раствор $K_2Cr_2O_7$; церийметрическое — титрант раствор $Ce(SO_4)_2$ ($(Ce(SO_4)_3)^{2+}$); реже применяют титрование: аскорбинометрическое — титрант раствор аскорбиновой кислоты; титанометрическое — титрант раствор $TiCl_3$; иодхлорометрическое — титрант раствор ICl и др.

Используется несколько видов окислительно-восстановительного титрования — прямое, обратное и заместительное.

Прямое титрование проводят при ЭДС $\approx 0,4$ В, что обеспечивает необходимую полноту и скорость протекания реакции. Прямым титрованием определяют, например, иод (титрант — раствор $Na_2S_2O_3$, ЭДС = 0,42 В, $K_p = 10^{14}$), железо (II) (титрант — раствор $KMnO_4$, ЭДС = 0,74 В, $K_p = 10^{6,1}$) и др.

Некоторые титранты окислительно-восстановительного титрования

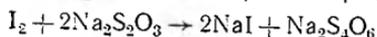
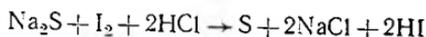
Титрант	Полуреакция	E°, в
KMnO ₄ (H ⁺)	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + H ₂ O	+1,51
(H ⁺)	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → MnO ₂ + 2H ₂ O	+1,67
(OH ⁻)	MnO ₃ ⁻ + e ⁻ → MnO ₄ ²⁻	+0,61
I ₂ ⁻	I ₃ ⁻ + 2e ⁻ → 3I ⁻	+0,54
KBrO ₃	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → Br ⁻ + 3H ₂ O	+1,44
Br ₂	Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	+1,09
NaNO ₂	NO ₂ ⁻ + 2H ⁺ + e ⁻ → NO + H ₂ O	+1,20
Ce (SO ₄) ₂	Ce ⁴⁺ + e ⁻ → Ce ³⁺	+1,44
ICl	2I ⁻ + 2e ⁻ → I ₂	+1,19
Mn ₂ (SO ₄) ₃	Mn ³⁺ + e ⁻ → Mn ²⁺	+1,40
K ₃ [Fe (CN) ₆]	[Fe (CN) ₆] ³⁻ + e ⁻ → [Fe (CN) ₆] ⁴⁻	+0,48
NaClO	ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → Cl ⁻ + 2OH ⁻	+0,89
	HClO + H ⁺ + e ⁻ → $\frac{1}{2}$ Cl ₂ + H ₂ O	+1,63
KIO ₄	IO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → IO ₃ ⁻ + H ₂ O	+1,37
NaVO ₃	VO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + e ⁻ → VO ₂ ⁺ + 2H ₂ O	+1,00
FeCl ₃	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0,77
Cr ₂ (SO ₄) ₃	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺	-0,412
SnCl ₄	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	-0,15
NaAsO ₂	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → HAsO ₂ + 2H ₂ O	+0,56
	AsO ₄ ³⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ → AsO ₂ ⁻ + 4OH ⁻	-0,67
Hg ₂ (NO ₃) ₂	Hg ₂ ²⁺ + 8SCN ⁻ → 2 [Hg (SCN) ₄] ²⁻ + 2e ⁻	+0,12
K ₃ [W ₃ Cl ₉]	W ^{III} → W ^V + 5e ⁻	-0,01
VSO ₄	V ³⁺ + e ⁻ → V ²⁺	-0,255
VOSO ₄	VO ²⁺ + 4H ⁺ + e ⁻ → V ³⁺ + 2H ₂ O	+0,337
	VO ²⁺ + 2H ₂ O → VO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + e ⁻	+1,0
Аскорбино- вая кислота	Asc. → ДГAsc.* + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0,185
Гидрохинон (ГХН)	ГХН → ХН** + 2H ⁺ + 2e ⁻	+0,68
Гидразин	N ₂ H ₄ → N ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻	+0,23
	N ₂ H ₄ + 4OH ⁻ → N ₂ + H ₂ O + 4e ⁻	-1,16

* ДГAsc. — дегидроаскорбиновая кислота.

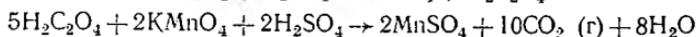
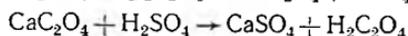
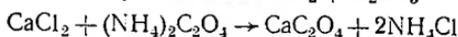
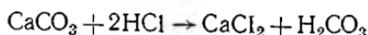
** ХН — хинон.

Обратное титрование используется при медленно протекающих окислительно-восстановительных реакциях. При этом к титруемой смеси добавляют избыток титранта I и выдерживают определенное время (для полноты протекания реакции). Затем избыток титранта I оттитровывают другим титрантом II. Такой способ применяют, например, при определении сульфидов. К раствору сульфида натрия добавляют избыток титранта I — раствор I₂, остаток которого затем

титруют титрантом II — раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



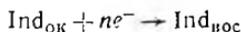
Заместительное титрование проводят, определяя заместитель — выделяющийся в эквивалентном количестве продукт реакции определяемого вещества с каким-либо реактивом. Таким видом титрования анализируют вещества, не вступающие в окислительно-восстановительные реакции. Например, CaCO_3 можно проанализировать, растворяя его в HCl и после нейтрализации раствора осаждая $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в виде осадка CaC_2O_4 . Осадок затем обрабатывают H_2SO_4 и выделившуюся щавелевую кислоту (заместитель) титруют раствором KMnO_4 :



39. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

В методах окисления — восстановления для определения точки эквивалентности применяют инструментальные и индикаторные способы. Из инструментальных способов широкое применение нашли потенциметрическое и амперометрическое титрование. В индикаторных способах используют: а) окислительно-восстановительные (редокс-) индикаторы, изменяющие цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала системы; б) специфические индикаторы, изменяющие свой цвет при появлении титранта или исчезновении определяемого вещества.

Р е д о к с - и н д и к а т о р ы существуют в двух формах — окисленной $\text{Ind}_{\text{ок}}$ и восстановленной $\text{Ind}_{\text{вос}}$, причем цвет одной формы отличается от другой:



Переход индикатора из одной формы в другую и изменение его окраски происходит при определенном потенциале перехода, который наблюдается при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм индикатора и по уравнению Нернста — Петерса:

$$E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{вос}}]} \quad (54)$$

При $[\text{Ind}_{\text{ок}}] = [\text{Ind}_{\text{вос}}]$ E равен нормальному окислительно-восстановительному потенциалу E^0 . При этом половина молекул индикатора существует в окисленной, половина — в восстановленной форме. Интервал перехода индикатора (ИП), в котором происходит заметное изменение его окраски, лежит в пределах отношений кон-

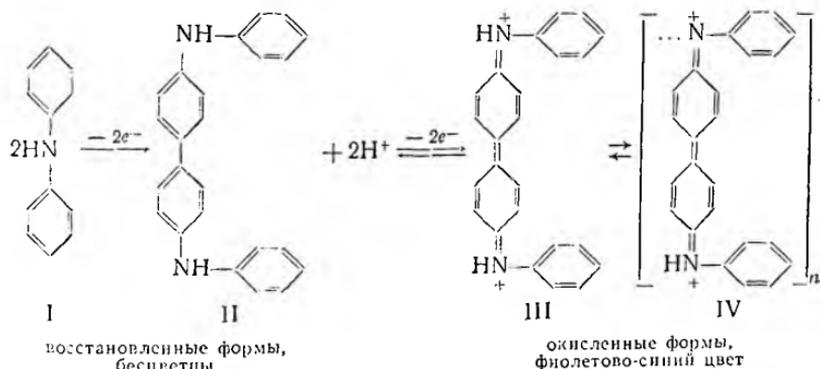
центраций обеих форм индикатора от 1/10 до 10/1 и равен:

$$\text{при } \frac{[\text{Ind}_{\text{ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{вос}}]} = \frac{1}{10}: E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg 10^{-1} = E^0 - \frac{0,059}{n};$$

$$\text{при } \frac{[\text{Ind}_{\text{ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{вос}}]} = \frac{10}{1}: E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg 10^1 = E^0 + \frac{0,059}{n}; \quad \text{ИП} = E^0 \pm \frac{0,059}{n}.$$

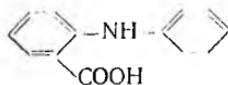
Интервал перехода редокс-индикаторов очень невелик в отличие от кислотно-основных индикаторов. Среди редокс-индикаторов различают: а) обратимые редокс-индикаторы, обратимо меняющие свой цвет при изменении потенциала системы; б) необратимые редокс-индикаторы, которые подвергаются необратимому окислению или восстановлению, в результате чего цвет индикатора изменяется необратимо; в) люминесцентные индикаторы, в растворах которых при соответствующем потенциале появляется люминесценция. Из обратимых редокс-индикаторов часто применяют следующие.

Дифениламин



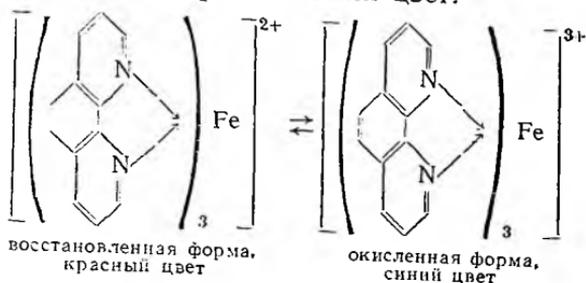
Под воздействием окислителей происходит необратимое окисление дифениламина I (отдача $2e^-$ двумя молекулами индикатора) с образованием бесцветного дифенилбензидина II, затем — обратимое окисление с образованием продуктов фиолетово-синего цвета — дихинондиамина III и его полимера IV. Реакция обратима в сильноокислой среде (рН 0). Потенциал перехода окраски $E^0 = +0,76$ В. Применяют раствор 0,5 г дифениламина в смеси 100 см³ концентрированной серной кислоты и 20 см³ воды.

Фенилантрахиноновая кислота — карбонильное производное дифениламина:



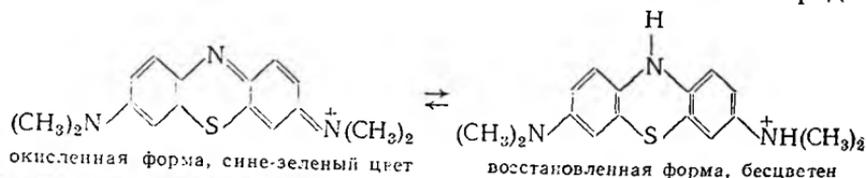
Механизм превращений ее аналогичен описанному выше для дифениламина. В восстановленной форме индикатор бесцветен, в окисленной — красно-фиолетового цвета. Потенциал перехода окраски: $E^0 = +1,08$ В. Применяют в виде 0,005 М раствора натриевой соли в воде.

Ферроин — комплекс *o*-фенантролина с железом (II), имеющий красный цвет. В окисленной форме железо (II) переходит в железо (III), и индикатор приобретает синий цвет:



Потенциал перехода окраски $E^0 = +1,05$ В. Резкий переход цвета наблюдается при 1,14 В.

Метиленовый синий — *NNN'*'-тетраметилтионина хлорид:



Оптимальные переходы окраски наблюдаются при pH 3. Потенциал перехода $E^0 = 0,52$ В. Применяют 0,15%-ный раствор метиленового синего в воде, часто — в смеси с тропеолином 00. При этом окраска раствора изменяется из красно-фиолетовой в голубую.

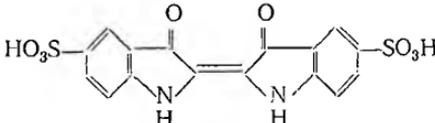
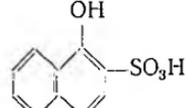
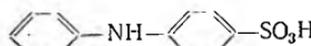
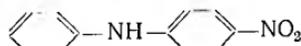
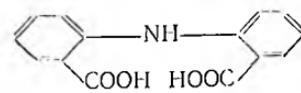
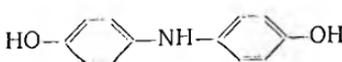
При проведении окислительно-восстановительного титрования необходимо подбирать индикатор таким образом, чтобы потенциал перехода индикатора находился в пределах скачка потенциала на кривой титрования. Многие индикаторы окислительно-восстановительного титрования обладают кислотными или основными свойствами и могут менять свое поведение в зависимости от pH среды. В таких случаях титрование ведут, создав необходимый pH (например, дифениламин применяют в кислой среде).

С п е ц и ф и ч е с к и е и н д и к а т о р ы применяют в ряде методов окисления — восстановления. Наиболее часто применяют **крахмал** — индикатор на присутствие свободного иода, вернее, трийодид-ионов I_3^- . В присутствии I_3^- крахмал при комнатной температуре синее. Появление синей окраски крахмала объясняется адсорбцией трийодид-иона I_3^- на амилозе, входящей в состав крахмала. Характер цвета здесь зависит от длины и разветвленности основной полисахаридной цепи. Амилопектин крахмала имеет разветвленную цепь и дает пурпурно-красную окраску, декстрин и гликоген — красно-коричневую. При стоянии раствора крахмала происходит гидролиз, полисахаридные цепи укорачиваются и окраска из синей превращается в красную. Поэтому рекомендуется применять свежеприготовленные 1%-ные растворы крахмала, для чего взвесь крахмала в холодной воде переводят в раствор при подогревании.

Иногда в качестве индикатора используют *тиоцианат аммония* (титрование солей Fe^{3+}). В точке эквивалентности при его применении титруемый раствор из красного становится бесцветным. Применяют 1%-ные растворы тиоцианата аммония. При использовании в качестве титранта раствора $KMnO_4$ нет необходимости применять индикаторы, так как при малейшем его избытке раствор приобретает хорошо заметный розовый цвет. Помимо описанных применяют ряд других индикаторов. Некоторые из них приведены в табл. 30.

Таблица 30

Некоторые употребительные окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Формула	Цвет формы		Потенциал перехода E^0 , В
		восстановленной	окисленной	
Индигокармин		Бесцветная	Синяя	-0,01
1-Нафтол-2-сульфоновая кислота		То же	Красная	+1,00
Дифениламин-4-сульфоновая кислота		»	Синефиолетовая	+0,84
4-Нитродифениламин		»	Фиолетовая	+1,06
2,2'-Дифениламинодикарбоновая кислота		»	Синефиолетовая	+1,26
Индофенол		»	Красная	+0,65
			(pH < 7), Синяя (pH > 7)	+0,65

40. КРИВЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

При анализе окисляющихся или восстанавливающихся веществ необходимо подобрать подходящий для данных условий титрант, определить возможность титрования и способ фиксации точки эквивалентности — индикаторный или инструментальный. Исследование процесса титрования в редокс-метрии (как и в других ме-

годах) осуществляют с помощью кривых титрования. При титровании происходит изменение потенциала редокс-пар определяемого вещества и титранта. Вследствие того, что меняется соотношение окисленной и восстановленной форм обеих пар, потенциалы редокс-пар определяют уравнением Нерста — Петерса:

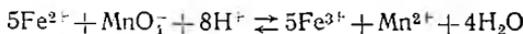
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]} \quad (55)$$

и их можно рассчитать для любого момента титрования. Кривая титрования выражает графическую зависимость потенциала редокс-пар определяемого вещества или титранта от объема добавленного титранта.

Пример. Рассмотрим расчет кривой титрования раствора FeSO_4 (А) раствором KMnO_4 (В) в кислой среде (уровень титрования 0,1 н., объем раствора $V_A = 100 \text{ см}^3$). При титровании проходит окислительно-восстановительная реакция



или



В любой момент титрования в растворе находятся две редокс-пары: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{MnO}_7^-/\text{Mn}^{2+}$ ($\text{MnO}_7^-/\text{M}^{2+}$). Потенциалы пар равны:

$$E_A = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (\text{I}); \quad E_B = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_7^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}, \quad (\text{II})$$

где 0,77 и 1,51 В — нормальные редокс-потенциалы пар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{MnO}_7^-/\text{Mn}^{2+}$ соответственно.

Потенциал системы при титровании можно рассчитать по любой из приведенных формул (I или II). Однако более логично и проще до точки эквивалентности производить расчет по формуле (I) для редокс-пары титруемого вещества, после нее — по формуле (II) для редокс-пары титранта. Обозначим концентрацию определяемого вещества А через C_A ; титранта В — C_B . Первую точку кривой титрования обычно не рассчитывают, так как в растворе при этом присутствует только одна из форм определяемого вещества (в данном случае Fe^{2+}), концентрация второй формы (Fe^{3+}) очень мала и неизвестна.

При титровании до точки эквивалентности для расчета E используют формулу (55):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

При этом принимают, что концентрация окисленной формы (Fe^{3+}) определяется концентрацией окислителя (KMnO_4), добавленного к раствору, содержащему Fe^{2+} . Количество Fe^{2+} , окисленного до Fe^{3+} , эквивалентно добавленному количеству KMnO_4 . Поэтому можно принять

$$C_{\text{ок}} = C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{KMnO}_4} = C_B P, \quad (56)$$

где P — доля оттитрованного Fe^{2+} , равная

$$P = \frac{V_B N_B}{V_A N_A}$$

Аналогично концентрация остатка восстановленной формы (Fe^{2+}) равна исходной ее концентрации, умноженной на неоттитрованную долю $1 - P$:

$$C_{\text{вос}} = C_{\text{Fe}^{2+}} (1 - P) = C_A (1 - P). \quad (57)$$

При добавлении к 100 см³ 0,1 н. FeSO₄ 50 см³ 0,1 н. KMnO₄ ($P = 0,5$) потенциал системы равен

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_B P}{C_A (1-P)} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1 \cdot 0,5}{0,1 (1-0,5)} = 0,77 \text{ В.}$$

Подобным образом можно получить: при добавлении 90 см³ 0,1 н. KMnO₄: $E = 0,80$ В; 99 см³: $E = 0,88$ В; 99,9 см³: $E = 0,95$ В.

В точке эквивалентности потенциал системы определяется присутствием обеих окислительно-восстановительных пар Fe²⁺/Fe³⁺ и MnO₄⁻/Mn²⁺, поэтому его можно рассчитать по уравнению, полученному суммированием уравнений для потенциалов обеих пар:

$$E = E_A + E_B = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n_I} \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} + E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n_{II}} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-}}{C_{\text{Mn}^{2+}}}.$$

Учитывая, что в т. э. наблюдаются равенства

$$n_I C_{\text{Fe}^{3+}} = n_{II} C_{\text{Mn}^{2+}}; \quad n_I C_{\text{Fe}^{2+}} = n_{II} C_{\text{MnO}_4^-};$$

$$\frac{C_{\text{Fe}^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{C_{\text{MnO}_4^-}}{C_{\text{Mn}^{2+}}}; \quad \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{Mn}^{2+}}}{C_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{MnO}_4^-}} = 1;$$

получим

$$E = \frac{n_I E_A^0 + n_{II} E_B^0}{n_I + n_{II}}. \quad (58)$$

Равенство в т. э. концентраций окисленных и восстановленных форм окислителя и восстановителя наступает вследствие того, что восстановитель (Fe²⁺) оттитрован эквивалентным количеством окислителя (KMnO₄). Количество образовавшейся окисленной формы восстановителя (Fe³⁺) равно количеству восстановленной формы окислителя (Mn²⁺): [Fe³⁺] = 5 [Mn²⁺]; $n_I C_{\text{Fe}^{3+}} = n_{II} C_{\text{Mn}^{2+}}$; аналогично в т. э. наблюдается равенство малых концентраций остатков исходных Fe²⁺ и MnO₄⁻: [Fe²⁺] = 5 [MnO₄⁻]; $n_I C_{\text{Fe}^{2+}} = n_{II} C_{\text{MnO}_4^-}$. Для рассматриваемого случая ($n_I = 1e^-$; $n_{II} = 5e^-$):

$$E = \frac{1 \cdot 0,77 + 5 \cdot 1,51}{1 + 5} = 1,39 \text{ В.}$$

После точки эквивалентности в системе появляется окислительно-восстановительная пара титранта, причем концентрация окисленной формы титранта $C_{\text{ок}}^{II} = C_{\text{MnO}_4^-} (P-1)$ будет возрастать. Концентрация восстановленной формы ввиду отсутствия титруемого вещества остается постоянной $C_{\text{вос}}^{II} = C_{\text{Mn}^{2+}}$. Если [H⁺] принять равным единице (или другому постоянному множителю), формула расчета примет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок}}^{II}}{C_{\text{вос}}^{II}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-} (P-1)}{C_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (59)$$

При добавлении в систему 100,1 см³ 0,1 н. KMnO₄ потенциал ее становится равным ($P = 1,001$)

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1 (1,001 - 1)}{0,1 \cdot 1} = 1,47 \text{ В.}$$

Аналогично для 101 см³ 0,1 н. KMnO₄: $E = 1,49$ В; 110 см³: $E = 1,50$ В; 200 см³: $E = 1,51$ В. По полученным данным (табл. 31) можно построить график зависимости потенциала E от объема добавленного титранта — кривую титрования (рис. 18).

Объем добавлен-ного 0,1 н. KMnO ₄ , см ³	Доля оттит-рованного вещества, P	E, В	Объем добавлен-ного 0,1 н. KMnO ₄ , см ³	Доля оттит-рованного вещества, P	E, В
50	0,500	0,77	100,0	1,000	1,39
90	0,900	0,82	100,1	1,001	1,48
99	0,99	0,89	101	1,010	1,49
99,9	0,999	0,95	110	1,100	1,50
			200	2,000	1,51

На построенной кривой титрования выделяется резко выраженный скачок потенциала возле точки эквивалентности от 0,95 до 1,47 В, равный 0,52 В (при добавлении раствора KMnO₄ от 99,9

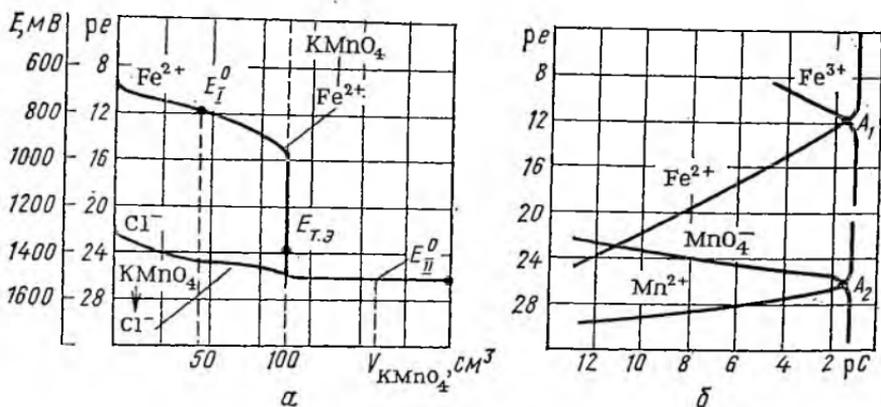


Рис. 18. Кривая окислительно-восстановительного титрования нормального (а) и логарифмического (б) вида

до 100,1 см³). На кривой титрования также можно отметить несколько особых точек: а) точки, где потенциал системы равен E^0 соответствующей окислительно-восстановительной пары. Эти точки наблюдаются при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм ($E_I^0 = 0,77 \text{ В}$; $E_{II}^0 = 1,51 \text{ В}$); б) точку эквивалентности, которая на кривой титрования сдвинута в сторону более высокого потенциала ($E_{т.э} = 1,39 \text{ В}$).

На построенной логарифмической диаграмме [в координатах $pe = \frac{1}{0,059} E$ (см. ч. 1, § 31) и $pC = -\lg C_{\text{Fe}^{2+}}$; $pC = -\lg C_{\text{Fe}^{3+}}$; $pC = -\lg C_{\text{MnO}_4^-}$; $pC = -\lg C_{\text{Mn}^{2+}}$] хорошо выделяются точки A_1 и A_2 , отвечающие нормальным окислительно-восстановительным потенциалам. Скачок на кривой титрования определяет применимость редокс-индикаторов. Потенциал перехода окраски индикатора должен находиться в пределах скачка титрования. Только в этом случае обеспечивается необходимая точность анализа. Потенциал

перехода индикатора обычно отличается от потенциала точки эквивалентности (т. э.). На кривой титрования в связи с этим появляется точка конца титрования (т. к. т.). Различие в потенциалах т. э. и т. к. т. вызывает появление соответствующих индикаторных ошибок. Определяемое вещество при этом будет перетитровано или недотитровано. Индикаторные ошибки рассмотрены в § 41.

Иногда индикатор имеет потенциал перехода, не совпадающий со скачком титрования. Часто необходимо расширить диапазон потенциалов, в которых находится скачок (если он мал). В таких случаях прибегают к регулированию величины скачка.

Величина скачка на кривой титрования меняется в зависимости от ряда факторов. Наиболее выражено влияние ЭДС — разницы потенциалов редокс-пар определяемого вещества и титранта: $\text{ЭДС} = E_1^0 - E_2^0$. На рис. 18 показаны изменения величины скачка титрования Fe^{2+} и Cl^- , связанные с величиной ЭДС. При использовании одного и того же титранта (предположим, KMnO_4 , $E^0 = 1,51$ В) характер кривой титрования и величина скачка зависят от потенциала титруемого восстановителя. При этом увеличение ЭДС (понижение потенциала восстановителя) приводит к возрастанию скачка титрования (с. т.). Например, при титровании $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($E^0 = -0,49$ В) с. т. = $1,47 - (-0,40) = 1,87$ В; ЭДС = $1,51 - (-0,49) = 2,0$ В, Fe^{2+} ($E^0 = 0,77$ В), с. т. = $1,47 - 0,95 = 0,52$ В, ЭДС = $1,51 - 0,77 = 0,74$ В; Cl^- ($E^0 = 1,36$ В), с. т. = 0, ЭДС = $1,51 - 1,36 = 0,15$ В. Титрование индикаторным методом возможно, если $\text{ЭДС} \geq 0,4$ В; при ЭДС = $0,4 - 0,2$ В используют инструментальную индикацию (потенциометрическое титрование); при ЭДС < 0,2 В титрование невозможно.

Повышение температуры пропорционально увеличивает потенциал редокс-пар титранта и определяемого вещества, ЭДС при этом не изменяется. Значительно влияет уменьшение концентрации одного из компонентов редокс-пары (например, с помощью комплексообразующего реактива). При этом изменяется отношение $[\text{ок}]/[\text{вос}]$ и потенциал системы становится другим. Такой прием используют для увеличения ЭДС системы (и скачка титрования). У окислителей можно повысить реальный потенциал редокс-пары, связав в комплексе восстановленную форму. Тогда возрастает $[\text{ок}]/[\text{вос}]$, и потенциал увеличивается. Потенциал восстановителя (для увеличения ЭДС) следует понизить, применив связывание в комплекс его окисленной формы. При этом уменьшается отношение $[\text{ок}]/[\text{вос}]$, и потенциал становится ниже.

Для окислителей:

$$[\text{ок}] > [\text{вос}], \quad \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]} > 1, \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]}; \quad E > E^0.$$

Для восстановителей:

$$[\text{ок}] < [\text{вос}]; \quad \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]} < 1, \quad E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]}; \quad E < E^0.$$

Например, при титровании Fe^{2+} ($E^0 = 0,77$ В) раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($E^0 = 1,33$ В) скачок наблюдается в пределах $0,95 - 1,30$ В. При-

менить в этих условиях индикатор дифениламин нельзя, так как $E_{\text{Инд}}^0 = 0,76$ В находится за пределами скачка титрования. Понизить потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ можно, добавив H_3PO_4 и связав Fe^{3+} в комплекс $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$. Вследствие понижения концентрации окисленной формы (Fe^{3+}) потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ понижается до $E = 0,53$ В, скачок титрования при этом находится в пределах $0,68—1,3$ В. Потенциал перехода дифениламина оказывается в пределах скачка титрования, и применить индикатор можно.

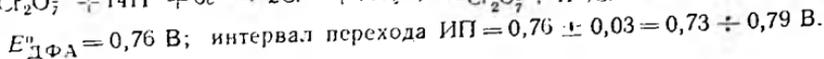
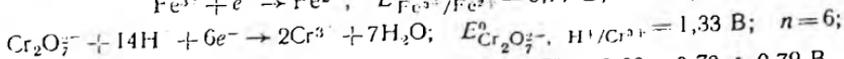
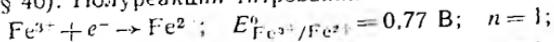
Потенциал редокс-пар кислородсодержащих окислителей и восстановителей сильно зависит от рН. Например, в зависимости от рН потенциал пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Cr}^{3+}$ может измениться от $+1,14$ (в слабокислой) до $+1,33$ В (в сильнокислой среде).

Рассмотренные зависимости показывают широкие возможности регулирования окислительно-восстановительного титрования. Применяя описанные приемы, можно обеспечить необходимые условия индикации конца титрования.

41. ИНДИКАТОРНЫЕ ОШИБКИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования вызваны несовпадением точки конца титрования (т. к. т.) с точкой эквивалентности (т. э.). Для расчета этих ошибок не требуется знать титруемый объем и концентрации реагирующих веществ. Используют соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пары в т. к. т., которое определяется из уравнения Нернста. Последнее составляется с учетом, что потенциал в т. к. т. равен потенциалу редокс-индикатора. Для расчета ошибки необходимы следующие данные: 1) стандартные потенциалы реагирующих редокс-пар; 2) потенциал в т. э. $E_{\text{т.э.}}$; 3) интервал перехода предполагаемого редокс-индикатора. По стандартным потенциалам реагирующих редокс-систем рассчитывают потенциал в точке эквивалентности. Потенциал индикатора $E_{\text{Инд}}^0$ (и его интервал перехода) находят из справочных таблиц. Сравнивая $E_{\text{т.э.}}$ и $E_{\text{Инд}}^0$, определяют знак ошибки и систему, для которой необходимо рассчитать соотношение окисленной и восстановленной форм в т. к. т. Затем определяют количество недотитрованного или перетитрованного вещества (в %), приравняв сумму концентраций его окисленной и восстановленной форм 100 %. Индикатор считается приемлемым, если ошибка составляет не более $0,1—0,2$ %, т. е. при отношении $\frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]} \geq 10^3$.

Пример. Рассмотрим расчет индикаторной ошибки титрования FeSO_4 раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с индикатором дифениламинол (ДФА) в присутствии H_3PO_4 и без нее (см. гл. V, § 40). Полууреакции титрования:



1. Титрование без H_3PO_4 ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$). Определяем потенциал т. э.:

$$E_{\text{т.э}} = \frac{0,77 + 1,33 \cdot 6}{1 + 6} = 1,25 \text{ В.}$$

Знак ошибки «-»: $E_{\text{т.э}} > E_{\text{ДФА}}^0$; $1,25 \text{ В} > 0,76 \text{ В}$; индикатор срабатывает раньше т. э., недотитрован раствор Fe^{2+} . Находим соотношение $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ в т. к. т., для чего составляем расчетное уравнение, считая $E_{\text{т.к.т}}$ равным верхнему потенциалу интервала перехода индикатора:

$$\begin{aligned} E_{\text{т.к.т}} = E_{\text{ДФА}} &= 0,79 \text{ В} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \\ &= 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}, \end{aligned}$$

откуда

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{0,79 - 0,77}{0,059} = 0,3; \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{0,3} \approx 2.$$

Следовательно, $[\text{Fe}^{3+}] = 2 [\text{Fe}^{2+}]$ и можно, приняв $[\text{Fe}^{3+}] + 2 [\text{Fe}^{2+}] = 100 \%$, составить пропорцию и найти ошибку:

$$\frac{([\text{Fe}^{3+}] + 2[\text{Fe}^{2+}]) - 100}{[\text{Fe}^{2+}] - x} \quad x = \frac{[\text{Fe}^{3+}]100}{3[\text{Fe}^{2+}]} = -33 \%.$$

Ошибка титрования очень велика, поэтому применяют связывание Fe^{3+} в комплекс с H_3PO_4 .

2. Титрование в присутствии H_3PO_4 ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,53 \text{ В}$). Применяв аналогичные рассуждения, находим

$$E_{\text{т.э}} = \frac{0,53 + 6 \cdot 1,33}{1 + 6} = 0,93 \text{ В.}$$

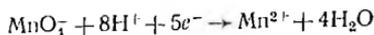
Знак ошибки «-» $E_{\text{ДФА}}^0 < E_{\text{т.э}}$; $0,76 \text{ В} < 0,93 \text{ В}$.

$$\begin{aligned} E_{\text{т.к.т}} = E_{\text{ДФА}} &= 0,79 = 0,53 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}; \\ \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} &= \frac{0,79 - 0,53}{0,059} = 4,4; \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{4,4} = 25 \cdot 120; \\ x &= \frac{[\text{Fe}^{3+}]100}{25 \cdot 120[\text{Fe}^{2+}]} = 0,004 \%. \end{aligned}$$

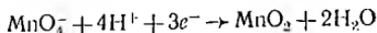
Ошибка уменьшена в $33 : 0,004 = 8250$ раз.

42. ПЕРМАНГАНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (ПЕРМАНГАНОМЕТРИЯ)

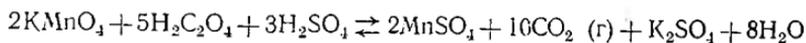
Перманганометрическое титрование проводят титрантом — раствором перманганата калия — чаще всего в кислой среде в присутствии H_2SO_4 . При этом проходит полуреакция



для которой $E^0 = 1,51 \text{ В}$, $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 31,608$. Реже используют восстановление перманганат-ионов в нейтральной среде до MnO_2 (бурого осадка) по полуреакции



для которой $E^0 = +1,67$ В, $\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 52,68$ г. Растворы KMnO_4 готовят обычно 0,1 н., навеску берут несколько больше расчетной. KMnO_4 является сильным окислителем и изменяет свою концентрацию в присутствии самых различных восстановителей — органических примесей, аммиака. Приготовленные растворы KMnO_4 поэтому фильтруют через стеклянные фильтры и выдерживают 7—10 дней в темном месте для того, чтобы прошли все окислительно-восстановительные процессы с примесями, содержащимися в воде и попавшими в раствор с пылью. Только после этого концентрация раствора KMnO_4 становится постоянной и его стандартизируют по щавелевой кислоте. В сернокислой среде щавелевая кислота реагирует с KMnO_4 :



отдавая два электрона:

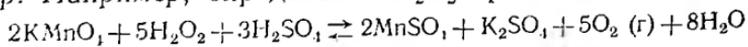


В этой реакции эквивалент щавелевой кислоты

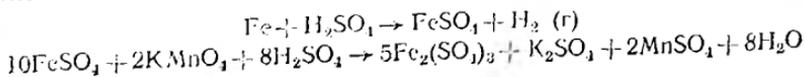
$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,04/2 = 63,02.$$

Индикатором в перманганатометрическом титровании служит сам титрант, при малейшем избытке которого титруемый раствор окрашивается в розовый цвет. Поэтому титрование раствором KMnO_4 проводят до появления розовой окраски титриметрической смеси. При работе с растворами KMnO_4 (и других окислителей) используют бюретки со стеклянным краном. Применение бюреток с резиновыми трубками недопустимо, так как резина окисляется и титрант меняет свою концентрацию. Оставлять раствор KMnO_4 на длительное время в бюретках не рекомендуется, потому что на стенках бюреток появляется коричневый налет диоксида марганца, который легко отмывается растворами хлороводородной и щавелевой кислот. Титр KMnO_4 необходимо регулярно проверять ввиду возможного изменения его концентрации при хранении.

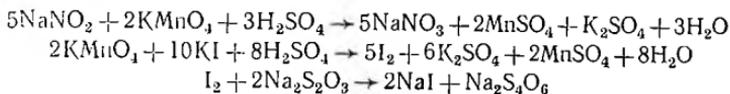
Перманганатометрия применяется для анализа ряда химических соединений и лекарственных препаратов, обладающих свойствами восстановителей, $-\text{H}_2\text{O}_2$, MnO_2 , NaNO_2 , восстановленного железа Fe и др. Например, определение H_2O_2 проводят в кислой среде:



К аликвотной части раствора H_2O_2 прибавляют разведенную серную кислоту и титруют 0,1 н. KMnO_4 до появления слабо-розового окрашивания ($T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2} = 0,001701$ г/см³). При анализе Fe точную навеску его растворяют при нагревании в разбавленной серной кислоте, раствор разводят в мерной колбе водой до метки, и часть раствора титруют 0,1 н. KMnO_4 до появления розовой окраски. При растворении Fe в H_2SO_4 образуется FeSO_4 , который окисляется затем KMnO_4 до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Иногда раствор KMnO_4 используют для определения веществ методом обратного титрования, например так анализируют NaNO_2 . К раствору, содержащему точное количество NaNO_2 , добавляют избыток 0,1 н. KMnO_4 и серную кислоту. NaNO_2 окисляется KMnO_4 до NaNO_3 . Избыток KMnO_4 определяют иодометрически, добавляя KI , который окисляется до I_2 , последний оттитровывают 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Перманганатометрическое титрование применяют для анализа легко окисляющихся органических соединений. Карбоновые кислоты — щавелевая, винная, лимонная, яблочная — взаимодействуют с KMnO_4 , отщепляя CO_2 , подобно приведенному выше для щавелевой кислоты. Реакция может проходить не стехиометрично, вследствие разной глубины окисления углеродной цепи, поэтому при определении карбоновых кислот перманганатометрией устанавливают каждый раз эквивалент кислоты.

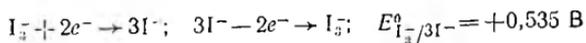
Перманганатометрическим титрованием определяют гидразогруппы $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}-\text{R}$. Под действием KMnO_4 происходит окисление гидразогруппы в азогруппу:



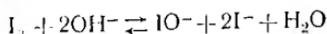
Анализ проводят, добавляя к раствору гидразосоединения избыток раствора KMnO_4 , после десятиминутного перемешивания в смесь вводят KI и выделившийся под действием непрореагировавшего KMnO_4 подтитруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. По реакции на 3 моля гидразосоединения расходуется 2 моля перманганата калия.

43. ИОДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. АКВАМЕТРИЯ

В основе иодиметрического титрования лежат реакции восстановления свободного иода до иодид-ионов и окисления иодид-ионов в свободный иод. В водных растворах I_2 находится в виде комплекса I_3^- с иодид-ионами, поэтому полуреакции с его участием имеют вид

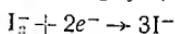
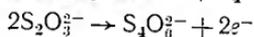
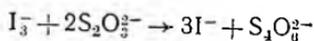


Этим методом можно определять как окислители, так и восстановители. Иодиметрическое титрование проводят в нейтральной среде, так как в кислой среде KI образует кислоту HI , которая неустойчива к воздействию света и выделяет свободный I_2 . В щелочной среде I_2 взаимодействует со щелочами, образуя гипоиодиды:

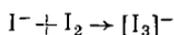


Все окислители, имеющие более высокий потенциал, чем $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0$, например KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 способны окислять иодиды до свободного иода. Вещества, имеющие более низкий потенциал, например $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CuCl_2 , SnCl_2 , Na_2SO_3 , восстанавливают иод до иодид-иона. Растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ применяют для титрования свобод-

ного иода:

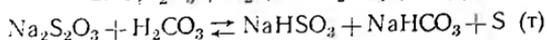
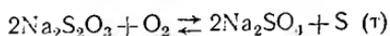


При проведении этой реакции I_2 восстанавливается до иодид-ионов I^- , $S_2O_3^{2-}$ окисляется до тетраionate-ионов $S_4O_6^{2-}$. В нодиметрическом титровании применяют два типа титрантов: 0,1 и 0,01 н. растворы иода и 0,1 и 0,01 н. растворы $Na_2S_2O_3$. Так как реакция между молекулой иода и двумя тиосульфат-ионами сопровождается передачей двух электронов, эквивалент иода равен его относительной атомной массе $\mathcal{E}_{I_2} = 253,8/2 = 126,9$, а эквивалент $Na_2S_2O_3$ — его относительной молекулярной массе $\mathcal{E}_{Na_2S_2O_3} = 248,2$. Ввиду малой растворимости иода в воде титрант готовят, используя способность I_2 образовывать растворимые в воде комплексные соединения с иодид-ионами $[I_3]^-$ и $[I_5]^-$:

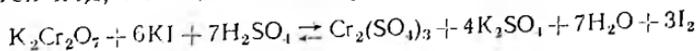


Навеску иода берут несколько больше расчетной, учитывая, что продажный кристаллический иод может содержать примеси, либо его очищают сублимацией. Иод летуч и при отвешивании часть навески может улечься, поэтому все процедуры приготовления раствора иода проводят, используя бюксы и, по возможности, быстро. Навеску иода растворяют в концентрированном растворе KI (36 г KI на 50 см³ воды) и после полного растворения иода доводят раствор в мерной колбе водой до метки. Нормальность приготовленного раствора иода устанавливают титрованием 20 см³ его другим титрантом — 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. В качестве индикатора используют раствор крахмала, синяя окраска которого при достижении точки эквивалентности переходит в бесцветную.

Раствор тиосульфата натрия готовят из расчета 0,1 моль/дм³. Для этого навеску растворяют примерно в половинном количестве воды, добавляют 0,1 г Na_2CO_3 (на 1 дм³ раствора) и доводят водой в мерной колбе до метки. Карбонат натрия добавляют для стабилизации $Na_2S_2O_3$, который легко взаимодействует с кислородом и диоксидом углерода воздуха:



В присутствии Na_2CO_3 эти реакции замедляются. После приготовления раствор $Na_2S_2O_3$ оставляют на 7—10 дней в темном месте для стабилизации и затем устанавливают его титр по стандарту $K_2Cr_2O_7$. Точную навеску $K_2Cr_2O_7$ растворяют в воде и добавляют избыток KI . При их взаимодействии в эквивалентном количестве выделяется иод, последний оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$:

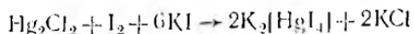


В этой реакции дихромат-ион приобретает шесть электронов, поэтому $\mathcal{E}_{K_2Cr_2O_7} = 294,22/6 = 49,03$.

Растворы иода и тиосульфата натрия хранят в темном месте в закрытых склянках и периодически проверяют их концентрацию.

Индикатор метода иодиметрии — 1%-ный раствор растворимого крахмала; готовят его, растирая в ступке 1 г крахмала с 5 см³ воды и вливая смесь при перемешивании в 100 см³ кипящей воды. После двух-, трехминутного кипячения раствор охлаждают. Раствор крахмала быстро портится и может использоваться не более 2—3 дней. Иногда для консервации к нему добавляют 1 г салициловой кислоты или хлорида цинка. Раствор крахмала (5 см³) должен давать с 2 каплями 0,1 н. иода синюю окраску. Если окраска раствора крахмала при добавлении иода становится красно-бурой, раствор непригоден для использования. Раствор крахмала нельзя добавлять в концентрированные растворы иода. Синяя окраска раствора при титровании долго тогда не исчезает. Рекомендуется добавлять его в конце титрования, когда основная часть иода оттитрована и раствор принимает желтую окраску.

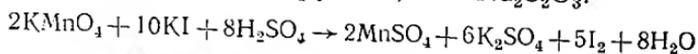
Иодиметрическое титрование широко применяется в химическом анализе. Из неорганических веществ этим методом анализируют I₂, KMnO₄, Na₃AsO₄, Hg₂Cl₂, CuSO₄ и многие органические лекарственные препараты — формалин, акрихин, антипирин, анальгин, коразол, аскорбиновую кислоту, пенициллин и др. Применяют несколько вариантов метода. Прямое титрование раствором Na₂S₂O₃ используют при анализе иода и настойки иода. Анализ иода проводят следующим образом. Во взвешенную колбу с 10 см³ 20%-ного раствора KI добавляют около 0,2 г I₂, растертого в ступке, и снова взвешивают колбу. Такой способ взятия навески иода принят во избежание улетучивания иода. Раствор разводят водой до 20 см³ и титруют 0,1 н. Na₂S₂O₃ до желтого окрашивания. Добавляют 1 см³ раствора крахмала, раствор синее, титрование ведут до обесцвечивания раствора: $T_{Na_2S_2O_3/I_2} = 0,01269$ г/см³. Прямое титрование раствором иода (собственно иодиметрия) применяют при анализе восстановителей — Na₂S₂O₃, анальгина, используя индикатор раствор крахмала. Обратное титрование используют в анализе Hg₂Cl₂, формальдегида, антипирина. Например, Hg₂Cl₂ анализируют, добавляя предварительно 0,1 н. иод и KI. Избыток непрореагировавшего иода титруют 0,1 н. Na₂S₂O₃:



В процессе взаимодействия ртуть (I) окисляется до ртути (II). $T_{I_2/Hg_2Cl_2} = 0,02361$ г/см³.

Заместительным титрованием определяют такие окислители, как KMnO₄, Na₃AsO₄, CuSO₄. В этом варианте к раствору вещества предварительно добавляют раствор KI. При окислении последнего образуется в эквивалентном количестве новый окислитель I₂ (заместитель определяемого), который оттитровывают раствором Na₂S₂O₃. Например, KMnO₄ анализируют, растворяя его точную навеску в воде в мерной колбе, к части полученного раствора добавляют 20%-ный раствор KI и после десятиминутного стояния

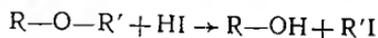
смеси выделившийся под титруют 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



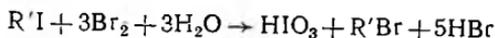
В этой реакции $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4} = 0,003161 \text{ г/см}^3$.

Подметрическое титрование часто используется в анализе органических соединений для определения функциональных групп. Приведем несколько примеров таких определений.

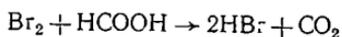
Алкоксильные группы R—O—R , присутствующие в сложных эфирах $\text{R—CO—OR}'$ (например, в $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), простых эфирах $\text{R—O—R}'$ ($\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$), ацеталах $\text{R—C(OR}')_2$ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$], полуацеталах $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{OR}'$ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{—OCH}_3$], можно определить, нагревая вещество с иодоводородной кислотой (KI в кислой среде):



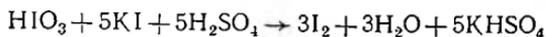
Собразовавшийся алкилиодид отгоняют в ацетатный буферный раствор и окисляют с помощью Br_2 (смесь KBrO_3 и KBr) до иодноватой кислоты:



Мешающий избыток Br_2 связывают муравьиной кислотой:

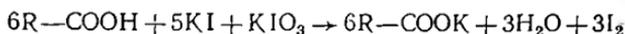


Затем добавляют KI и H_2SO_4 , которые взаимодействуют с HIO_3 , количественно выделяя I_2 :

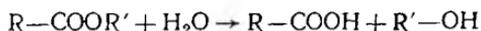


Выделившийся иод оттитровывают раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Карбоновые кислоты RCOOH (например, пропионовую $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) определяют, обрабатывая вещество избытком иодида и иодата калия и титруя выделившийся иод раствором тиосульфата натрия:

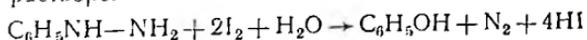


Метод можно также применить для анализа сложных эфиров $\text{R—COOR}'$ ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$), алкиламидов $\text{R—CONR}'_2$ [$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$], проведя предварительно при нагревании их гидролиз раствором серной кислоты в воде или спирте (в зависимости от растворимости вещества):



Образовавшуюся кислоту отгоняют либо отделяют от реакционной смеси с помощью ионообменных смол, затем применяют иодиметрическое титрование. Три молекулы выделившегося иода эквивалентны шести молекулам карбоновой кислоты или ацильного соединения.

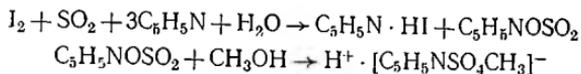
Гидразины R—NH—NH_2 (фенилгидразин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH—NH}_2$) определяют прямым титрованием раствором иода, растворив предварительно вещество в фосфатном буферном растворе:



Две молекулы иода эквивалентны одной молекуле гидразина.

Разновидностью иодиметрии является *акватрический анализ*, позволяющий проводить определение воды косвенным путем. Количественное определение воды применяют при анализе вещества на влажность. Обычно влажность веществ определяют гравиметрическим способом, занимающим продолжительное время. С целью ускорения анализа К. Фишер разработал титриметрический метод определения воды, который основан на реакции взаимодействия

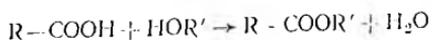
раствора иода, диоксида серы и пиридина в метаноле с водой:



При проведении реакций пиридин превращается в метилсульфоное производное, иод восстанавливается до иодид-ионов, диоксид серы окисляется до сульфоновой группировки. Вода в этой реакции не подвергается процессам окисления — восстановления, а служит источником ионов кислорода и водорода, необходимых для образования метилсульфоновой группы и иодоводородной кислоты. Поэтому метод Фишера является косвенным способом окислительно-восстановительного титрования. Титрантом в акваметрии является реактив Фишера — раствор иода, диоксида серы и пиридина в безводном метаноле. Титрант готовят, растворяя 125 г иода в 200 см³ пиридина, добавляют 300 см³ безводного метанола, охлаждают раствор, пропускают через него диоксид серы до получения привеса смеси 65 г, доводят объем раствора метанолом до 1 дм³, хорошо перемешивают и оставляют на ночь. Реактив Фишера нестойк, поэтому его титр устанавливают каждый раз перед применением. Для установки титра точную навеску воды ($\approx 0,05$ г) растворяют в сухой колбе в 5 см³ безводного метанола и титруют реактивом Фишера (р. Ф.) до изменения окраски раствора от желтой до красновато-коричневой или конец титрования определяют потенциометрическим путем. Параллельно проводят контрольный опыт, титруя 5 см³ безводного метанола ($T_{p. \text{ Ф./H}_2\text{O}} = 0,005$ г/см³). Промышленностью выпускается готовый реактив Фишера. Сохраняют его в темном прохладном месте, защищая от доступа влаги.

Для проведения анализа на влажность точную навеску вещества, содержащую $\approx 0,03$ — $0,05$ г влаги, растворяют в 5 см³ метанола или ледяной уксусной кислоты. Если вещество нерастворимо, получают его взвесь в растворителе. Полученный раствор или взвесь титруют реактивом Фишера до перехода желтой окраски раствора в красновато-коричневую. Для проведения процесса титрования применяют специальный прибор, ограничивающий доступ влаги из воздуха и состоящий из сосуда для подачи реактива, бюретки, колбы для титрования, которые защищены осушительными трубками и наполнены хлоридом кальция, силикагелем или фосфорным ангидридом.

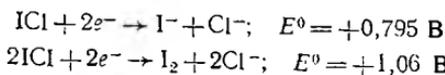
Титрование реактивом Фишера используют для анализа многих органических соединений, вступающих в химические реакции с выделением воды. Например, так определяют карбоновые кислоты, гидроксилсодержащие вещества, которые при этерификации выделяют воду, титруемую реактивом Фишера:



Эту реакцию проводят в безводной среде, например в метаноле, и в качестве катализатора применяют трифторид бора BF₃.

44. ХЛОРИОДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Титрантом в методе хлориодиметрического титрования является раствор хлорида иода (I) (моноклорида иода) ICl , который вступает в окислительно-восстановительные реакции, восстанавливаясь до I^- либо до I_2 :



Восстановление до I^- происходит, если реальный потенциал титруемой системы не выше $0,795 - 0,4 \approx +0,4 \text{ В}$: до I_2 — при потенциале $+0,4 \div 0,6 \text{ В}$. При добавлении избытка ICl к оттитрованной смеси выделившиеся иодид-ионы окисляются ICl до I_2 :

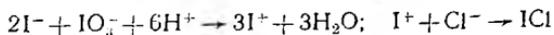


На экспериментальной кривой титрования в связи с этим наблюдают два скачка титрования: первый — вещества, второй — иодид-ионов. Раствор хлорида иода (I) как титрант по возможностям аналогичен раствору иода, но более устойчив по сравнению с ним. Иногда в качестве титранта употребляют хлорид иода (III) ICl_3 (трихлорид иода). Хлориодиметрическое титрование проводят в кислой или нейтральной среде. В щелочной среде могут образоваться гипоиодиды:



В хлориодиметрическом титровании в качестве индикатора применяют крахмал. Появляющийся после точки эквивалентности избыток ICl взаимодействует с I^- , выделяя I_2 , и крахмал синееет. Часто применяют также потенциометрический способ индикации точки эквивалентности (см. гл. IX § 79).

Раствор хлорида иода (I) готовят 0,1 н. концентрации. Для этого 11,1 г KI растворяют в 50 см^3 воды, добавляют раствор 7,1 г KIO_3 в 250 см^3 воды, 200 см^3 концентрированной HCl и воду до 1 дм³. При этом I^- взаимодействует с IO_3^- , образуя хлорид иода (I):



Реакция проходит в сильноокислой среде. Приготовление раствора ICl контролируют визуально, добавив к нему небольшое количество хлороформа. При избытке KI выделяется I_2 , и слой хлороформа окрашивается в фиолетовый цвет. В этом случае добавляют по каплям небольшое количество раствора KIO_3 до обесцвечивания слоя, хлороформа. Если хлороформный слой не окрашен, добавляют раствор KI до появления фиолетовой окраски, затем добиваются ее исчезновения добавлением KIO_3 . Приготовленный таким образом раствор ICl устойчив в сильноокислой среде.

Стандартизацию раствора ICl проводят по раствору $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: к точному объему раствора ICl добавляют около 1,0 г KI , выделившийся I_2 титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

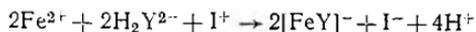
Хлориодиметрическое титрование применяют для анализа многих неорганических и органических веществ.

Прямым титрованием раствором ICl определяют Sn^{2+} , SCN^- , SO_3^{2-} , аскорбиновую кислоту и другие в присутствии индикатора крахмала. Например, титрование SCN^- проводят в слабощелочной среде (NaHCO_3):

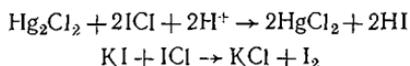


При появлении избытка ICl происходит его взаимодействие с I^- , при этом выделяется I_2 , и крахмал синееет.

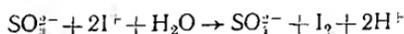
Титрование солей Fe^{2+} проводят с индикатором крахмалом в присутствии ЭДТА, связывающего образовавшийся Fe^{3+} в комплекс $[\text{FeY}]^-$:



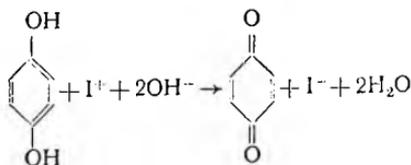
Обратное титрование используют для определения Hg_2^{2+} , Fe^{2+} , SO_3^{2-} и др. К титруемому раствору добавляют избыток раствора ICl , с помощью KI выделяют из непрореагировавшего ICl количественно I_2 , который оттитровывают раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Например, Hg_2Cl_2 растворяют в избытке 0,1 н. ICl , после проведения реакции добавляют KI и выделившийся I_2 в количестве, эквивалентном непрореагировавшему ICl , оттитровывают $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



В заместительном титровании используют количественное выделение I_2 при взаимодействии ICl с восстановителями. Например, сульфиты можно определять, добавив избыток ICl (в слабощелочной среде) и титруя выделившийся I_2 раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



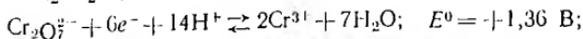
Хлорид иода (I) широко используют при анализе органических соединений. Например, гидрохинон титруют в слабощелочной среде раствором ICl в присутствии крахмала:



Фенол, салицилаты, резорцин определяют также методом обратного титрования. Непрореагировавший ICl воздействием KI превращают в I_2 , который оттитровывают $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

45. ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (ДИХРОМАТОМЕТРИЯ)

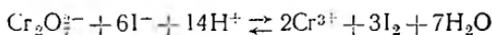
В дихроматометрии используют окислительные свойства дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{294,22}{6} = 49,037.$$

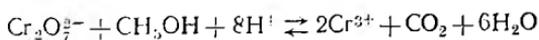
В кислой среде $K_2Cr_2O_7$ является сильным окислителем и взаимодействует со многими неорганическими и органическими восстановителями. Титрант метода — 0,1 н. $K_2Cr_2O_7$ — готовят из точной навески предварительно перекристаллизованного и высушенного при 200 °С дихромата калия. Титрант не требует стандартизации, так как $K_2Cr_2O_7$ легко получить в химически чистом виде. Он очень устойчив и его растворы сохраняют свой титр продолжительное время. Это позволяет использовать титрованные растворы $K_2Cr_2O_7$ в качестве стандарта в других методах окислительно-восстановительного титрования. Дихроматометрическое титрование проводят в кислой среде в присутствии HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Для индикации точки эквивалентности в дихроматометрии применяют редокс-индикаторы — дифениламин, дифениламиносульфокислоту, фенилантраниловую кислоту, либо используют инструментальные методы титрования. Иногда точку эквивалентности определяют по изменению собственной окраски титриметрической смеси (Cr^{3+}) в присутствии избытка титранта (переход зеленого цвета в желто-зеленый).

Дихроматометрическое титрование применяют для стандартизации титрантов окислительно-восстановительных методов. Например, раствор $Na_2S_2O_3$ стандартизируют, титруя им I_2 , эквивалентно выделяющийся при взаимодействии $K_2Cr_2O_7$ и избытка KI :



По объему раствора $Na_2S_2O_3$, концентрации и объему раствора $K_2Cr_2O_7$ рассчитывают концентрацию раствора $Na_2S_2O_3$.

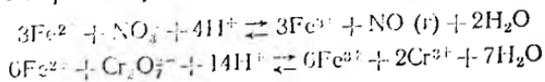
Прямое титрование раствором $K_2Cr_2O_7$ используют для определения восстановителей с $E^0 < 1,0$ В — $[Fe(CN)_6]^{4-}$, SO_3^{2-} , Fe^{2+} , I^- , AsO_3^{3-} , CH_3OH , аскорбиновой кислоты и др. Например, анализ метанола проводят при нагревании в среде H_2SO_4 в присутствии индикатора дифениламиносульфокислоты (переход зеленой окраски в синюю):



Восстановители, медленно реагирующие с $K_2Cr_2O_7$ (гидрохинон), определяют методом обратного титрования, добавив избыток раствора $K_2Cr_2O_7$. Непрореагировавший $K_2Cr_2O_7$ оттитровывают раствором подходящего восстановителя (например, соли Fe^{2+}), используя внешний индикатор — иодидкрахмальную бумагу (исчезновение посинения бумаги в точке эквивалентности).

Иногда используют осадительный вариант метода для анализа солей Ag^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} , образующих нерастворимые осадки хроматов.

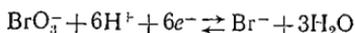
Окислители можно определять после их предварительного восстановления до низшей степени окисления, которое проводят воздействием солей железа (II). Избыток непрореагировавшего Fe^{2+} оттитровывают раствором $K_2Cr_2O_7$. Таким методом, например, анализируют нитраты, восстанавливая их предварительно при кипячении избытком раствора соли железа (II):



Титрование избытка Fe^{2+} раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ проводят в присутствии индикатора дифениламиносульфофокислоты в среде H_3PO_4 (связывание в комплекс ионов Fe^{3+}).

46. БРОМАТОМЕТРИЧЕСКОЕ И БРОМОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (БРОМАТОМЕТРИЯ, БРОМОМЕТРИЯ)

При броматометрическом титровании происходит восстановление бромат-ионов в кислой среде до бромид-ионов:

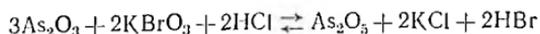


Окислительно-восстановительный потенциал системы $E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^\circ = 1,44$ В. Титрантом метода служит 0,1 н. KBrO_3 . Бромат калия в кислой среде является одним из сильных окислителей и способен взаимодействовать с веществами, окислительный потенциал которых меньше $1,44 - 0,4 \approx +1,00$ В. В реакции восстановления до Br^- бромат-ион приобретает 6 электронов, поэтому $\Delta_{\text{KBrO}_3} = 167,0 : 6 = 27,836$. Титр раствора KBrO_3 устанавливают иодометрическим методом, добавив избыток KI и HCl . При этом KBrO_3 эквивалентно взаимодействует с KI , выделяя I_2 :



Выделившийся иод титруют 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала до обесцвечивания раствора. При броматометрическом титровании добавляют KBr и применяют индикаторы — метиловый оранжевый и метиловый красный, обесцвечиваемые в точке эквивалентности бромом, появляющимся при взаимодействии избытка титранта KBrO_3 с KBr в момент эквивалентности.

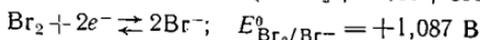
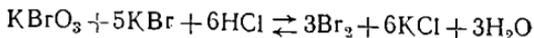
Броматометрическое титрование применяют для анализа веществ и лекарственных препаратов, содержащих мышьяк, — мышьяковистого ангидрида [оксида мышьяка (III)], новарсенола, мларсенола и осарсола. Например, навеску As_2O_3 растворяют в 2—3 см³ 10%-ного раствора NaOH , добавляют воду, концентрированную серную кислоту и KBr . Раствор нагревают до кипения и титруют 0,1 н. KBrO_3 . Индикатор метиловый красный. Титрование ведут до обесцвечивания раствора. As_2O_3 окисляется KBrO_3 до As_2O_5 :



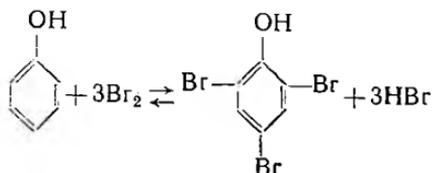
В точке эквивалентности избыток KBrO_3 взаимодействует с KBr и выделяет свободный бром, который обесцвечивает индикатор. $T_{\text{KBrO}_3/\text{As}_2\text{O}_3} = 0,004946$ г/см³.

В бромометрическом титровании титрантом является раствор брома. Ввиду того, что раствор брома неустоек и токсичен, обычно применяют бромид-броматное титрование. В раствор анализируемого вещества вводят KBr и титруют раствором KBrO_3 . Выделившийся при взаимодействии KBr и KBrO_3 свободный бром обладает свойствами окислителя и способен восстанавливаться до

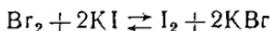
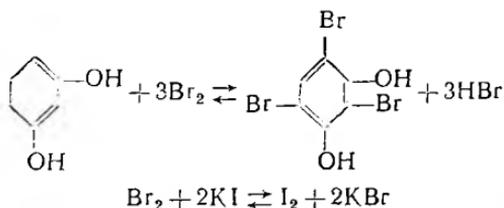
бромид-ионов:



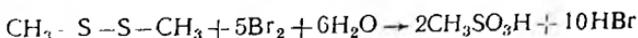
При этом происходит бромирование многих органических соединений, особенно группы фенолов: фенола, резорцина, тимола, салициловой кислоты и др. Например, из фенола при воздействии с Br_2 количественно образуется трибромфенол и бромоводородная кислота:



При бромометрическом титровании навеску вещества растворяют в воде, добавляют раствор KBr и HCl . Полученную смесь титруют 0,1 н. KBrO_3 в присутствии метилового оранжевого. Применяется в бромометрии также титрование заместителя. Этим способом по Государственной Фармакопее СССР анализируют резорцин и фенол, добавляя к раствору анализируемого вещества определенный объем раствора KBrO_3 , KBr и HCl . Смесь оставляют на 10 мин, за это время происходит реакция бромирования вещества выделившимся свободным бромом. Избыток непрореагировавшего брома определяют, добавляя к смеси раствор KI . Бром количественно вытесняет йод из KI . Выделившийся йод титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При анализе, например, резорцина проходят реакции:



Бromo-иодиметрия довольно широко применяется в органическом функциональном анализе для количественного определения алкоксильной $\text{R}'-\text{OR}$, гидразинной $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}_2$, сульфидной $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ и других групп. Например, сульфидные соединения определяют, добавляя KBrO_3 и KBr . Выделившийся бром взаимодействует с веществом, образуя сульфосоединение и бромоводородную кислоту:

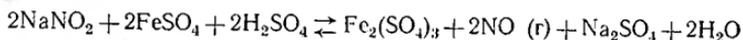


Избыток брома, образовавшегося из бромид-броматной смеси, связывают добавлением KI . Выделившееся при этом эквивалентное количество йода титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

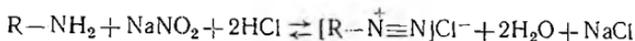
47. НИТРИТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Нитриты обладают свойствами окислителя и используются для количественного определения восстановителей Sn^{2+} , Fe^{2+} , As_2O_3 и др. При этом нитриты восстанавливаются до оксида азота:

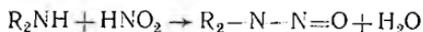
($E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0 = +1,20 \text{ В}$):



Кроме того, NaNO_2 вступает (в кислой среде) в реакцию с органическими ароматическими аминами, образуя диазосоединения:

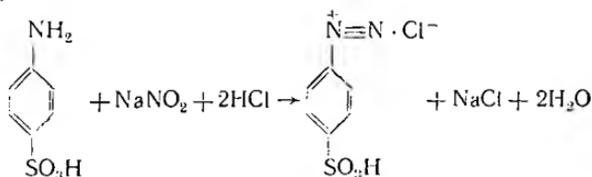


Реакция диазотирования органических соединений проходит количественно и широко используется в анализе органических соединений и лекарственных препаратов, имеющих аминогруппу, — стрептоцида, сульфацила, норсульфазола и др. В кислой среде NaNO_2 также способен количественно вступать в реакцию нитрозирования вторичных аминов, образуя нитрозосоединения:



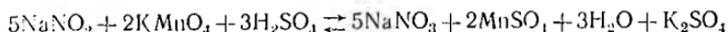
Нитрозоамины затем могут быть восстановлены водородом до аминов или гидразинов, отогнаны и затем оттитрованы кислотой или KIO_3 .

Титрантами в методе нитритометрии являются 0,5 и 0,1 М растворы NaNO_2 . Титр раствора NaNO_2 устанавливают по стандарту — сульфаниловой кислоте, высушенной предварительно до постоянной массы:

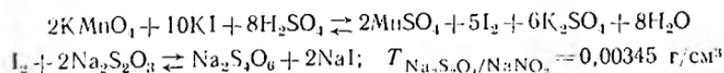


Навеску сульфаниловой кислоты растворяют в воде в присутствии NaHCO_3 (образуется водорастворимая соль сульфаниловой кислоты), добавляют HCl , KBr и титруют 0,1 М NaNO_2 . Скорость титрования должна быть замедленной: сначала 2 см^3 в 1 мин, в конце титрования — $0,05 \text{ см}^3$ в 1 мин. Реакция диазотирования проходит медленно, для ускорения ее к реакционной смеси добавляют KBr . Эквивалент сульфаниловой кислоты $\mathcal{E} = 173,2$.

Кроме того, для установки титра раствора NaNO_2 применяют титрованный раствор KMnO_4 :

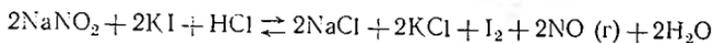


Определение титра раствора NaNO_2 ведут в присутствии серной кислоты способом обратного титрования. Избыток раствора KMnO_4 определяют подометрически:



В нитритометрии применяют внешние и внутренние индикаторы. В качестве *внешнего индикатора* используют поддикрахмальную бумагу, которую приготавливают из фильтровальной бумаги, про-

питательный раствором KI и раствором крахмала и высушенной. В конце титрования вещества в растворе появляется избыток NaNO_2 , который в кислой среде взаимодействует с KI, содержащимся в иодидкрахмальной бумаге, с выделением I_2 :



Выделившийся иод окрашивает крахмал иодидкрахмальной бумаги в синий цвет. Иодидкрахмальная бумага — внешний индикатор, в титруемый раствор опускать ее нельзя. В конце титрования после добавления каждой порции раствора капли титруемой смеси наносят на иодидкрахмальную бумагу. В точке эквивалентности бумага синее. Параллельно проводят контрольный опыт.

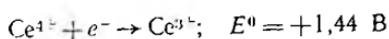
В качестве *внутренних индикаторов* в методе нитритометрии могут быть использованы редокс-индикаторы — тропеолин 00, смесь тропеолина 00 с метиленовым синим. При применении тропеолина 00 окраска раствора изменяется от красной к желтой, смеси тропеолина с метиленовым синим — от малиновой к синей.

Анализ веществ нитритометрическим методом проводят аналогично определению сульфаниловой кислоты. Например, аминоксоединение — повокани определяют титрованием раствора точной его навески 0,1 М NaNO_2 в присутствии разведенной HCl и KBr и индикатора тропеолина 00 или смеси тропеолина 00 и метилового синего. Параллельно проводят контрольный опыт ($T_{\text{NaNO}_2/\text{повокани}} = 0,02728 \text{ г/см}^3$).

Конец титрования при использовании нитритометрии можно определять также потенциометрически с помощью рН-метра (см. гл. IX, § 79).

48. ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В цериметрическом титровании используются окислительные свойства церий (IV)-ионов:



Анализ цериметрическим методом проводят в кислой среде. В зависимости от типа кислоты меняется стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: в среде HCl $E^0 = +1,28 \text{ В}$; в среде H_2SO_4 $E^0 = +1,45 \text{ В}$; в среде HNO_3 $E^0 = +1,60 \text{ В}$.

Титрант — 0,1 и 0,01 н. растворы $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ — готовят, растворяя сульфат церия при легком подогревании в воде, содержащей концентрированную H_2SO_4 ($25 \text{ см}^3/\text{дм}^3$). 0,01 н. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ готовят из 0,1 н., разбавляя его водой в 10 раз. Титр 0,1 н. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ устанавливают иодиметрическим путем, добавляя разведенную (20 %) серную кислоту, воду и 10%-ный раствор KI, выделившийся иод титруют 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ce}(\text{SO}_4)_2} = 0,03322 \text{ г/см}^3$). Титрант можно также готовить растворением трисульфатоцеррата (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]$ в 1 н. H_2SO_4 .

Индикаторы метода цериметрии — ферроин, *o*-фенантролин и др., используют также индикаторные свойства титранта, имеющего желтый цвет (при титровании бесцветных растворов), и инструментальные методы.

Цериметрия включена в Государственную Фармакопею СССР и применяется для количественного определения As^{3+} , Fe^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, I^- , органических кислот, фенолов, аминов, аминокислот, углеводов. Например, $FeSO_4$ определяют, растворяя точную навеску в 1 н. H_2SO_4 и титруя 0,1 н. $Ce(SO_4)_2$ в присутствии индикатора ферроина до перехода окраски раствора из красной в синюю: $T_{Ce(SO_4)_2/FeSO_4} = 0,01518$ г/см³.

ГЛАВА VI

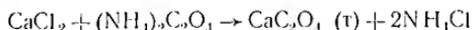
ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

49. ОСНОВЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

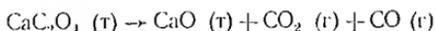
При гравиметрическом (от лат. *gravitas* — вес) анализе из навески вещества или материала получают осадок или остаток, который взвешивают. Гравиметрические методы основаны на законах сохранения массы и постоянства состава веществ. Гравиметрический анализ отличается высокой точностью (до 0,2 %) и хорошей воспроизводимостью. В истории химии гравиметрический анализ сыграл выдающуюся роль — с его помощью были установлены все основные химические законы и состав химических соединений. Встречается несколько разновидностей гравиметрического анализа.

Методы осаждения. В методах осаждения анализ проводят по массе осадка, образовавшегося при реакции вещества с каким-либо реагентом. Осадок отделяют, промывают, высушивают, прокалывают (если нужно) и взвешивают. Если реакция осаждения проходит стехиометрично, то по массе осадка можно рассчитать количество вещества, вступившего в реакцию.

Пример. Содержание Ca^{2+} в солях можно определить методом осаждения, используя в качестве реактива оксалат аммония:



Осадок CaC_2O_4 промывают, высушивают и прокалывают. При этом оксалат кальция переходит в оксид кальция:



Образовавшийся оксид кальция взвешивают и по его количеству рассчитывают содержание кальция в анализируемом веществе.

Многие осадки при прокаливании изменяют свой состав, поэтому различают *осаждаемую* и *гравиметрическую* формы осадка. В примере с определением кальция сначала была получена осаждаемая форма осадка CaC_2O_4 ; осадок при прокаливании перешел в гравиметрическую форму CaO . В ряде случаев, например при осаждении

Ba^{2+} серной кислотой, состав осаждаемой ($BaSO_4$) и гравиметрической форм не отличается. Осаждаемые и гравиметрические формы для некоторых элементов приведены в табл. 32.

Таблица 32

Осаждаемые и гравиметрические формы при гравиметрическом определении отдельных элементов и веществ

Ион	Осаждающий реактив	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
K^+	$HClO_4$	$KClO_4$	$KClO_4$
Cu^{2+}	NH_4SCN	$Cu(SCN)_2$	CuO
Sr^{2+}	H_2SO_4	$SrSO_4$	$SrSO_4$
Zn^{2+}	$(NH_4)_2S$	ZnS	ZnO
Cd^{2+}	$(NH_4)_2S$	CdS	CdS
Al^{3+}	NH_3	$Al(OH)_3$	Al_2O_3
Pb^{2+}	H_2SO_4	$PbSO_4$	$PbSO_4$
As^{5+}	$MgCl_2, NH_3$	$MgNH_4AsO_4$	$Mg_2As_2O_4$
Bi^{3+}	HCl, H_2O	$BiOCl$	$BiOCl$
Br^-	$AgNO_3$	$AgBr$	$AgBr$
Ni^{2+}	Диацетилдиоксид никеля	Диацетилдиоксидат никеля	Диацетилдиоксидат никеля

Методы отгонки. Применяют в нескольких модификациях: а) определяемое вещество отгоняют из смеси и образовавшийся отгон взвешивают; б) определяемое вещество отгоняют, поглощают каким-либо поглотителем (раствором реактива, адсорбентом) и взвешивают поглотитель, по прибавке в массе определяют количество отгона; в) определяемое вещество отгоняют из точной навески, после окончания отгонки навеску снова взвешивают и по разнице в массе определяют количество отгона. Методом отгонки часто определяют влажность веществ, которую рассчитывают по разнице массы после высушивания навески вещества до постоянной массы.

По типу метода, применяемого для обработки вещества, различают: химические гравиметрические методы — осадок получают с помощью химической реакции; электрогравиметрические методы — используют электроосаждение на электроде, который затем взвешивают; термогравиметрические методы — регистрируют изменения массы образца при его нагревании. Гравиметрический анализ проводят в такой последовательности: отбирают среднюю пробу; взвешивают навеску; растворяют ее; осаждают определяемое вещество; отделяют осадок фильтрованием; промывают осадок; высушивают, прокаливают и взвешивают осадок; вычисляют результат.

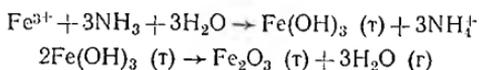
50. ОСНОВНЫЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Гравиметрический анализ применяют для определения ряда химических веществ и лекарственных препаратов. Наиболее часто гравиметрическим путем анализируют следующие вещества. Опре-

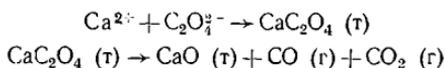
деление сульфат-ионов или ионов бария проводят с помощью осаждения сульфата бария:



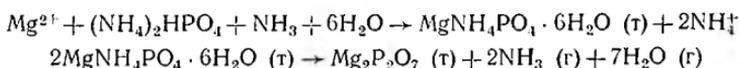
Для осаждения применяют серную кислоту или сульфат аммония, улетучивающиеся при прокаливании. Осаждаемая и гравиметрическая формы здесь имеют одинаковый состав — BaSO_4 . Осадок сульфата бария имеет кристаллический характер. Определению мешают Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} . Определение ионов железа проводят путем осаждения гидроксида железа и его прокаливании:



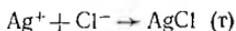
Для осаждения железа (III) используют летучий аммиак. Осаждаемая форма — аморфный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гравиметрическая — Fe_2O_3 . Определению мешают Zn^{2+} , Al^{3+} , которые необходимо удалить. Определение содержания кальция в солях и минералах проводят, осаждая Ca^{2+} оксалатом аммония и прокаливая осадок:



Оксалат аммония улетучивается при прокаливании. Осаждаемая форма — кристаллический осадок CaC_2O_4 , гравиметрическая — CaO . Проведению анализа мешают Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} . Магний количественно определяют по реакции образования магний-аммоний фосфата, переходящего при прокаливании в пирофосфат магния:



Для осаждения используют фосфат аммония, удаляющийся при нагревании. Осаждаемая форма — кристаллический MgNH_4PO_4 , гравиметрическая — $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Определению мешают Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , образующие аналогичные осадки. Хлориды, иодиды и серебро определяют гравиметрическим способом, осаждая в виде AgCl , AgI :



Осаждаемая и гравиметрическая формы здесь имеют одинаковый состав — AgCl или AgI , которые осаждаются в виде кристаллического осадка.

51. ТЕХНИКА ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Средняя проба. Отбирается приемами, описанными в гл. II, § 6. Отобранный образец измельчают в ступке, перемешивают и берут навеску для анализа.

Взвешивание. Производят на аналитических весах. Из практического опыта гравиметрического анализа известно, что оптимальная масса гравиметрической формы для кристаллических осадков

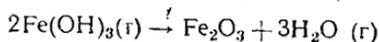
0,5 г, для аморфных — 0,1 г. Ввиду того, что осаждаемая форма отличается по массе от исходной навески, необходимо производить расчет навески анализируемого материала. Расчет ведут по уравнению реакции. В случае совпадения состава осаждаемой и гравиметрической форм используют аналитический фактор — отношение молярных масс:

$$F = m M_A / (r M_B), \quad (60)$$

где m и n — коэффициент уравнения реакции.

При расчете по уравнению реакции составляют пропорцию.

Пример. В реакции $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{r}) + 3\text{NH}_4\text{Cl}$



2 моль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствует 1 моль Fe_2O_3 .

Следовательно, для получения 0,1 г Fe_2O_3 (учитывая, что $\text{Fe}(\text{OH})_3$ аморфный осадок) необходимо взять навеску $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{2M_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} - M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2 \cdot 270,30 - 159,7} \cdot x = \frac{0,1 \cdot 2 \cdot 270,30}{159,7} \approx 0,34 \text{ г.}$$

$$x = 0,1$$

Если состав осаждаемой и гравиметрической форм совпадает, в расчетное уравнение можно подставить заранее рассчитанный аналитический фактор, тогда уравнение упрощается:

$$x = 0,1F \quad (\text{для аморфных осадков})$$

$$x = 0,5F \quad (\text{для кристаллических осадков}) \quad (61)$$

На технических весах отвешивают ориентировочно необходимую массу вещества, которую уточняют на аналитических весах. Навеску взвешивают в бюксе, высыпают в стакан и затем определяют массу пустого бюкса. По разности масс заполненного и пустого бюкса определяют величину навески.

Растворение навески. Навеску помещают в стакан и растворяют в дистиллированной воде. В некоторых случаях (при медленном растворении) стакан подогревают на асбестовой сетке или водяной бане. Если вещество нерастворимо в воде, применяют кислоту или «царскую водку» или сплавление с щелочами. Полученный раствор нейтрализуют, осаждают мешающие вещества и отфильтровывают, осадок промывают водой до полного вымывания необходимого вещества. Фильтраты объединяют.

Осаждение. Прежде всего подбирают реагент-осадитель, позволяющий произвести наиболее полное осаждение. При этом учитывают произведение растворимости осадка, которое должно иметь значение не меньше $1 \cdot 10^{-8} \div 1 \cdot 10^{-10}$.

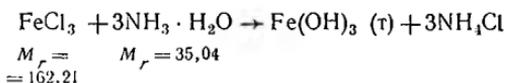
Пример. Из трех возможных осадителей — $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_2SO_4 , которые применяют для определения Ba^{2+} , осадок с наименьшим значением ПР дает H_2SO_4 (ПР $\text{BaSO}_4 = 1,7 \cdot 10^{-9}$, ПР $\text{BaCO}_3 = 5 \cdot 10^{-9}$, ПР $\text{BaC}_2\text{O}_4 = 1 \cdot 10^{-10}$). Поэтому при гравиметрическом определении соединений бария целесообразно использовать серную кислоту.

Количество вещества, остающееся в растворе после осаждения, не должно превышать 0,1 мг. Чаще всего применяют реактивы, по-

звolyающе получать гидроксиды, карбонаты, сульфаты, сульфиды, оксалаты, фосфаты металлов. При выборе осадителя учитывают способность реагента к улетучиванию, так как он при неполной промывке осадка легко удаляется при прокаливании и не вызывает ошибок. Часто для осаждения используют соединения аммония — гидроксид, карбонат, оксалат и др., которые улетучиваются при прокаливании.

Для полноты осаждения необходимо добавлять избыток осадителя. Обычно добавляют полуторное количество осадителя. Большой избыток осадителя может вызвать растворение осадка вследствие образования комплексов, поэтому полуторный избыток осадителя необходимо рассчитать по уравнению реакции осаждения.

Пример. Количество раствора аммиака, которое необходимо для осаждения гидроксида железа из раствора, содержащего 0,235 г FeCl_3 , рассчитывают по уравнению реакции



Составим пропорцию:

$$\frac{162,21 - x}{0,235 - x} = \frac{3 \cdot 35,04}{x} = \frac{0,235 \cdot 3 \cdot 35,04}{1 \cdot 162,21} = 0,1521 \text{ г}$$

и, учитывая, что необходимо применить полуторное количество осадителя, рассчитаем: $x = 0,1521 \times 1,5 = 0,2280$ г. Предположим, для осаждения используем 2 н. раствор аммиака (7 %). Такого раствора необходимо:

$$\frac{7,0 - 100,0}{0,2280 - x} \quad x = 3,28 \text{ г} \approx 3,3 \text{ см}^3.$$

Общие формулы для расчета осадителя имеют вид.

Масса осадителя:

$$p = 1,5anM_o / (mM_n), \quad (62)$$

где a — навеска; M_o — молярная масса осадителя, г; M_n — молярная масса вещества, г; m , n — коэффициенты реакции.

Объем жидкого осадителя:

$$V = p100 / (\rho C), \quad (63)$$

где p — масса осадителя; ρ — плотность; C — концентрация.

Объем раствора твердого осадителя:

$$V = \frac{1,5pnM_o100}{mM_n\rho C}. \quad (64)$$

Для количественного осаждения осадка кроме подбора осадителя важно выполнить ряд условий (ч. I, гл. VI, § 39). Осадок должен иметь минимальную растворимость. Осаждение кристаллических осадков необходимо вести из подогретых и разбавленных растворов, осадки в этом случае укрупняются; аморфные осадки осаждают из концентрированных растворов, при этом происходит их уплотнение. Осадитель необходимо добавлять медленно, перемешивая раствор стеклянной палочкой. После осаждения необходимо проверить полноту осаждения, добавив после отстаивания осадка по

стенке стакана 1—2 капли раствора реагента. Отсутствие помутнения в месте падения капель указывает на полноту осаждения. Кристаллические осадки оставляют на некоторое время для созревания, при котором происходит укрупнение кристаллов. Созревший осадок легче отфильтровать и промыть. Аморфные осадки отфильтровывают и промывают сразу после осаждения. Чтобы облегчить фильтрование, после осаждения добавляют до 100 см³ воду или раствор легко удаляющегося электролита, содержащего одноименные ионы (для уменьшения растворимости осадка). Осаждение целесообразно проводить из подогретых растворов, при этом происходит коагуляция коллоидных частиц, укрупняются частицы коллоидных осадков, у кристаллических осадков образуются более крупные кристаллы. Перед фильтрованием раствор с осадком охлаждают для уменьшения растворимости осадка. Играет роль также скорость осаждения. Аморфные осадки осаждают быстро, кристаллические — медленно для укрупнения образующихся кристаллов.

Фильтрование. Осадки отфильтровывают через стеклянные или бумажные беззольные фильтры. Стеклянные фильтры применяют при фильтровании крупнокристаллических, бумажные — мелкокристаллических и аморфных осадков. Беззольные фильтры различают по диаметру (6, 7, 9 и 11 см) и по плотности. Наименее плотные фильтры имеют на обертке черную или красную ленту, средней плотности — белую, плотные — синюю. Аморфные осадки фильтруют через фильтры с малой плотностью, кристаллические — средней и большой плотности. Для ускорения процесса сначала пропускают через фильтр прозрачную жидкость, затем в стакане промывают осадок, декантируя промывные воды, и стеклянной палочкой с резиновым наконечником осадок полностью переносят на фильтр.

Промывание. Малорастворимые осадки промывают горячей дистиллированной водой. Если осадок частично растворим, то для понижения растворимости его промывают 1—3%-ным раствором осадителя (если он летуч) или вещества с одноименными ионами. Промывают осадок в стакане, после переноса на фильтр — несколько раз на фильтре, стараясь при этом, чтобы осадок собрался в вершине обратного конуса фильтра. Непромытый осадок на фильтре оставлять нельзя — он быстро растрескивается. Промывание осадка производят 3—4 раза. Аморфные осадки во избежание пептизации (растворения) промывают 2—3%-ным раствором нитрата аммония, который как электролит препятствует пептизации. В конце промывания промывные воды проверяют на полноту удаления мешающих ионов. Иногда возникает необходимость расчета концентрации примесей, остающихся в осадке после промывания. Такой расчет производят по формуле

$$C_{II} = \left(\frac{V_Y}{V_Y + V_{II}} \right)^n C_{0I} \quad (65)$$

где C_{0I} — концентрация примесей до промывания; C_{II} — концентрация примесей после промывания; V_Y — количество промывной

жидкости, удерживаемое осадком; V_n — количество промывной жидкости, применяемое для одного промывания; n — число промываний.

Пример. Промывание осадка 100 см^3 промывной жидкости можно осуществить два раза порциями по 50 см^3 и, предположим, 10 раз порциями по 10 см^3 . Во втором случае количество примесей, остающееся в осадке, значительно меньше. Для первого случая $V_n = 50$, $n = 2$, $V_y = 10$ и концентрация примесей после промываний равна

$$C_n = \left(\frac{V_y}{V_y + V_n} \right)^n C_0 = \left(\frac{10}{10 + 50} \right)^2 C_0 = 2,77 \cdot 10^{-2} C_0;$$

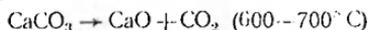
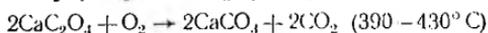
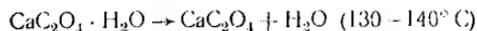
во втором случае при $V_n = 10$, $n = 10$, $V_y = 10$ получаем

$$C_n = \left(\frac{10}{10 + 10} \right)^{10} C_0 = 4,88 \cdot 10^{-4} C_0.$$

Концентрация оставшихся примесей уменьшилась во втором способе в 56 раз по сравнению с первым.

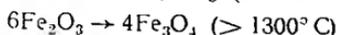
Перевод осадка в гравиметрическую форму. Промытый осадок высушивают и, если необходимо, озоляют и прокаливают. Условия перевода в гравиметрическую форму зависят от свойств полученного осадка и его стабильности. Иногда применяют высушивание без нагревания путем последовательной промывки осадка водой, спиртом и эфиром и удаления следов эфира, продувкой сухим воздухом. Таким способом высушивают легко разлагающиеся осадки, например $\text{NaZn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9]$ при определении Na^+ гравиметрическим способом. Высушивание в сушильном шкафу при 100 — 120°C используют для осадков, разлагающихся нестехиометрично при более высоких температурах, и с целью повышения массы осадка и увеличения точности анализа. Например, при определении Ni^{2+} получают имеющий большую массу осадок диацетилдиоксимата никеля и высушивают его при 100°C . Дальнейшее нагревание осадка приводит к разложению диацетилдиоксимата и уменьшению массы осадка, что снижает точность определений.

Озоление и прокаливание применяют при получении либо стабильных в химическом отношении осадков (сульфаты, сульфиды, хлориды), либо образовании стабильных гравиметрических форм, например оксидов металлов. При прокаливании с осадком могут происходить химические превращения, при которых получается стабильная гравиметрическая форма. Например, при прокаливании $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проходят следующие химические реакции:



Вследствие этого режим прокаливания необходимо выбирать термографическим методом, наблюдая изменения массы осадка при повышении температуры (см. ч. II, гл. X, § 85). При этом можно подобрать режим, обеспечивающий необходимую стабильность массы.

осадка. Температура прокаливания осадков не должна превышать 1100 °С, дальнейшее повышение температуры приводит к разложению гравиметрических форм, например:



Техника высушивания и прокаливания имеет ряд особенностей. Высушивание осадков производят в сушильном шкафу при 105—120 °С, помещая воронку с фильтром и осадком на 5—10 мин в сушильный шкаф. Вещества, которые в ходе анализа подвергаются высушиванию до постоянной массы (например, при определении влажности), сушат в бюксах длительное время, периодически взвешивая осадок. Перед взвешиванием бюкс с веществом охлаждают в эксикаторе в течение 30—50 мин. Сжигание и прокаливание осадков производят в тиглях, предварительно тщательно вымытых, прокаленных, охлажденных в эксикаторах и взвешенных. Прокаливание и взвешивание тигля повторяют несколько раз до постоянной массы. Во взвешенный тигель осторожно помещают фильтр с осадком. Перенос фильтра с осадком из воронки в тигель выполняют над листом чистой бумаги и случайно выпавшие частицы осадка стряхивают с бумаги в тигель. Сжигают фильтр в тигле над пламенем газовой горелки, стремясь, чтобы он медленно обугливался, но не горел, во избежание потерь осадка. Тигель с осажденным осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при определенной температуре 30—40 мин. Тигель с осадком после прокаливания охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Процедуру прокаливания и взвешивания повторяют до достижения осадком постоянной массы. Если осаждаемая и гравиметрическая формы не отличаются друг от друга, прокаливание ведут при 300—600 °С; в случае необходимости перевода осаждаемой формы в гравиметрическую температуру повышают до 900—1100 °С. Содержание определяемого вещества (в %) рассчитывают по формулам:

$$q = aF; \quad C = aF100/p; \quad C = aF100W/V, \quad (66)$$

где q — масса определяемого вещества; F — аналитический фактор; a — масса весовой формы; p — навеска анализируемого образца; V — объем анализируемого раствора.

Чтобы результаты гравиметрического анализа были точны, осадки, получаемые при проведении анализа, должны отвечать ряду требований: иметь постоянный химический состав; быть практически нерастворимыми в воде (их растворимость не должна превышать $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³); потери осадка при проведении операций анализа должны быть минимальны; иметь структуру, позволяющую провести все операции анализа — фильтрование, промывание, превращение в гравиметрическую форму. Некоторые осадки (сульфиды) легко образуют коллоидные растворы и адсорбируют на себе другие компоненты. Такие осадки использовать для анализа нельзя.

52. ПРИМЕНЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ХИМИИ, МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦИИ

Гравиметрические методы применяют при анализе большинства веществ и фармацевтических препаратов. Наиболее часто определяют количество летучих веществ и воды и различного типа зольность препаратов.

Количество летучих веществ и воды определяют высушиванием вещества до постоянной массы при температуре, которая указывается в статьях на лекарственные препараты и в ГОСТах на вещества и сырье. Навеску вещества помещают во взвешенный бюкс и высушивают в сушильном шкафу при 105—110° С в течение определенного времени (1—1,5 ч). Бюкс с навеской охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают. Если разница массы бюкса между высушиваниями не превышает 0,0005 г, считают, что препарат высушен до постоянной массы. Если разница в массе превышает 0,0005 г, высушивание повторяют. Расчет влажности (в %) проводят по формуле

$$q = (a - p) 100/a, \quad (67)$$

где a — величина исходной навески, г; p — высушенная навеска, г.

При определении кристаллизационной воды навеску вещества прокаливают в муфельной печи 30—40 мин при 300—400° С, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Кроме влажности и летучих веществ многие вещества, препараты, лекарственные растения анализируют на содержание различных видов золы. Обычно определяют: а) количество общей золы; б) количество золы, нерастворимой в HCl (соли серебра, ртути, силикаты); в) количество сульфатной золы (соли бария, кальция, стронция, силикаты). Количество общей золы определяют, сжигая и прокаливая в тигле до постоянной массы навеску 3—5 г вещества. Если необходимо определить золу, нерастворимую в соляной кислоте, к остатку в тигле после прокаливания добавляют 2—3 см³ раствора хлороводородной кислоты, закрывают часовым стеклом тигель и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. К содержимому тигля добавляют 5 см³ горячей воды, осадок отделяют на фильтре и промывают горячей водой до исчезновения реакции на Cl⁻. Фильтр с осадком высушивают, сжигают, прокаливают и взвешивают. Определение сульфатной золы производят, обрабатывая навеску препарата в тигле 0,5—1 см³ концентрированной H₂SO₄. Избыток серной кислоты удаляют при нагревании тигля на сетке или песчаной бане. Тигель с осадком прокаливают до постоянной массы.

Ряд фармацевтических препаратов — сульфат натрия, сульфат хинина, хлоргидрат хинина, гидробромид тиамин и др. — определяют количественно гравиметрическим способом.

Пример. Сульфат натрия определяют следующим способом. Точную навеску (около 0,25 г) высушенного сульфата натрия растворяют в небольшом количестве воды (25 см³), доводят объем раствора до 200 см³, добавляют 1 см³ 8%-ной HCl и нагревают до кипения. К подогретому раствору добавляют 10 см³ горячего 5%-ного раствора хлорида бария, нагревают смесь на водяной бане 30 мин для

осаждения осадка, охлаждают раствор с осадком и фильтруют через плотный (синяя лента) беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на хлориды (проба с раствором AgNO_3). Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, высушивают в сушильном шкафу при 100—110 °С, сжигают фильтр над пламенем газовой горелки (следя, чтобы фильтр не загорелся), затем прокалывают в муфельной печи при 600 °С. После охлаждения остаток в тигле смачивают несколькими каплями концентрированной серной кислоты и снова прокалывают до постоянной массы. Прокаленный осадок в тигле охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Гравиметрический анализ широко применяется также как арбитражный метод анализа, проводимый при получении сомнительных результатов по другим методам анализа. Гравиметрическим путем обычно проводят все определения, требующие высокой точности и надежности, особенно при анализе состава веществ.

53. ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Анализ газов широко применяется в различных областях химической промышленности, металлургии, санитарной химии, органической химии и начинает развиваться в фармации в связи с необходимостью анализировать газы, применяемые в лечебных целях, — кислород, диоксид углерода, гемииоксид азота, циклопропан и др. Газовый анализ имеет ряд особенностей и специальную аппаратуру.

Анализ газов может производиться измерением объема газа, прореагировавшего с каким-либо поглотителем (*газообъемный анализ*), определением привеса поглотителя, прореагировавшего с газом (*гравиметрический анализ газов*), титриметрическим определением продукта, образованного газом при его взаимодействии с некоторыми веществами в растворах (*титриметрический анализ газов*), наконец, существуют *инструментальные* методы газового анализа, предусматривающие определение газов по их физико-химическим свойствам (преломление, теплоемкость, спектры в УФ- и ИК-области, масс-спектрометрия и др.).

Все применяемые методы газового анализа можно разделить на методы *поглощения*, или абсорбции, и методы *сжигания*. В методах поглощения анализируемый газ поглощается каким-либо поглотителем, затем определяется объем остатка газа или поглотитель анализируется тем или иным способом. В методах сжигания производится сжигание газа, продукты сжигания поглощаются поглотителем либо количество прореагировавшего газа определяется по остатку газа.

Аппаратура газового анализа имеет ряд характерных особенностей. *Газовые бюретки* (рис. 19, а) градуированы и предназначены для измерения объема газов. Газовая бюретка соединена с уравнительной склянкой, в которой находится вода или другая жидкость. Перед началом работы газовую бюретку заполняют жидкостью, затем в нее поступает газ, который вытесняет жидкость. По объему, освобожденному от жидкости, определяют объем газа, находящегося в бюретке.

Газовые пипетки (рис. 19, б) предназначены для отмеривания определенного объема газа. Газовая пипетка соединяется с уравнивающей склянкой, заполненной водой или другим растворителем, газ при заполнении пипетки вытесняет жидкость, затем отмеренный объем газа вводится в необходимое место. *Поглотительные сосуды* могут иметь различную форму и устройство и предназначены для поглощения анализируемого газа твердым или жидким поглотителем, помещенным в сосуд. Ток газа пропускается через сосуд и поглощается целиком или частично (в случае смеси газов) поглотителем. *Газометр* (рис. 19, в) предназначен для сбора и хранения газа. Состоит газометр из склянки с тубусом, в которую вставлена воронка с краном. Перед началом работы газометр заполняется через воронку при открытых кранах воронки и склянки жидкостью полностью. Затем в склянку через кран подается газ, который вытесняет жидкость в воронку. После заполнения газометра газом краны закрывают. В случае необходимости отбора пробы газа открывают кран воронки и кран склянки и отбирают из газометра необходимый объем газа.

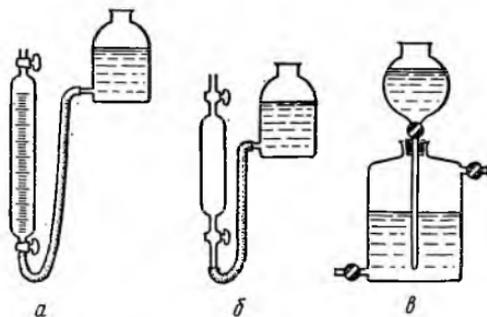


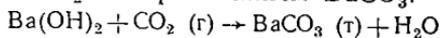
Рис. 19. Аппаратура газового анализа

Газоанализаторы предназначены для проведения анализа газов методом поглощения. Разработано много типов газоанализаторов. Один из них (рис. 20) — газоанализатор химический (ГХ-1) предназначен для определения CO_2 , O_2 и CO в воздухе и состоит из трех поглотительных сосудов 1, гребенки с кранами 2, трехходовым краном 3, измерительной бюретки 4 и уравнивающей склянки 5. Для соблюдения постоянства температуры измерительная бюретка помещена в водяную рубашку 6. С наружной средой прибор сообщается через газовый фильтр 7. Перед началом работы поглотительные сосуды заполняют поглотителями (с помощью бюретки) и заполняют бюретку водой. При проведении анализа газ из газометра через трехходовой кран поступает в бюретку, заполняя ее полностью. Затем газ из бюретки с помощью кранов 2 через гребенку вытесняют поочередно в каждый из поглотительных сосудов, добиваясь при этом постоянства объема остатка газа (полнота поглощения) и замеряя каждый раз по остатку объем поглощенного газа (CO_2 , CO или O_2). Например, если первоначальный объем газа составлял 100 см^3 , после поглощения O_2 стал 80 см^3 , содержание кислорода равно

$$x_{\text{O}_2} = 20 \cdot 100 / 100 = 20 \%$$

Обнаружение отдельных газов в газовой смеси проводят различными методами. Наиболее часто в практике встречается анализ

кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, диоксида серы, хлора. Основной задачей здесь является обнаружение примесей токсичных и вредных газов, которое проводится следующим образом. Присутствие диоксида углерода в газовой смеси определяют, пропуская 1 дм³ смеси через поглотительную склянку, содержащую 100 см³ насыщенного раствора гидроксида бария. Гидроксид бария взаимодействует с CO₂ с образованием BaCO₃:



что приводит к помутнению раствора. Интенсивность помутнения нефелометрически сравнивают с помутнением стандартного раствора, приготовленного добавлением 0,1 г гидрокарбоната натрия к 100 см³ раствора гидроксида бария.

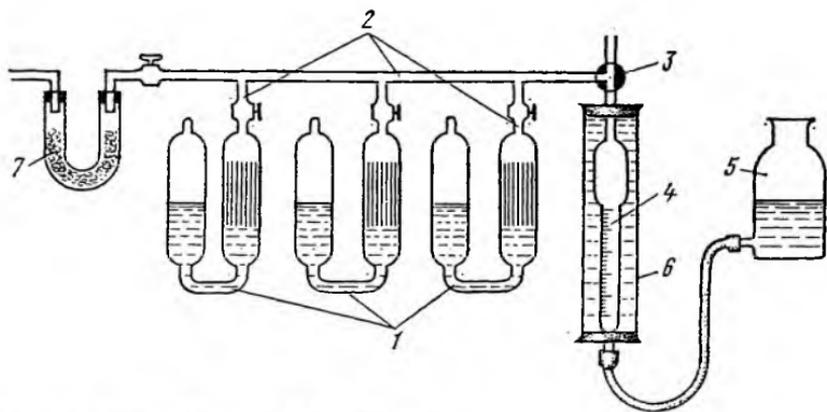
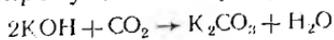


Рис. 20. Газанализатор ГХ-1 (схема)

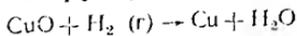
Примесь сероводорода определяют пропусканием 3 дм³ газа через U-образную трубку, в которую помещена полоска бумаги, смоченной раствором ацетата свинца. Почернение бумаги свидетельствует о присутствии в газе сероводорода (PbS).

Примесь хлора, брома обнаруживают, пропуская 3 дм³ газа через поглотитель, содержащий 50 см³ воды, к которой добавлен 1 см³ 0,1 н. AgNO₃. Возникновение опалесценции раствора (AgCl, AgBr, Ag) свидетельствует о присутствии хлора или брома в анализируемом газе.

Количественное определение отдельных газов проводят газобъемным методом. Диоксид углерода определяют по уменьшению объема газовой смеси, пропущенной через раствор гидроксида калия:



водород — по уменьшению объема газовой смеси, пропущенной через нагретую до 270—280 С трубку, заполненную оксидом меди (II):



кислород — по уменьшению объема газовой смеси, пропущенной через щелочной раствор пирогаллола, который окисляется кислородом, количественно взаимодействуя с ним.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

ГЛАВА VII

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

54. КЛАССИФИКАЦИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В инструментальных методах анализа предусматривается применение специально приспособленных инструментов*. В качестве инструментов применяют различного типа аналитические приборы, предназначенные для проведения основных процедур анализа и регистрации его результатов. В инструментальных методах используют физические и физико-химические свойства веществ, которые фиксируются регистрирующей аппаратурой. Чувствительность анализа может быть при этом повышена до очень высоких значений, точность регистрирующей аппаратуры во многих случаях значительно выше, чем у субъективных методов. Многие физико-химические свойства специфичны, что увеличивает селективность анализа. Инструментальные методы позволяют провести полную автоматизацию анализа. Их широко используют как в количественном анализе, так и для обнаружения веществ.

Количественный анализ веществ проводят двумя путями.

Определение количества вещества по его физическим свойствам. Концентрация веществ в растворе в известных пределах связана с некоторыми их физическими свойствами прямой пропорциональной зависимостью. Например, угол преломления, оптическое поглощение, электрическая проводимость растворов веществ (L) изменяются в определенных границах пропорционально концентрации (C):

$$L = kC. \quad (68)$$

Эту зависимость широко используют при определении концентрации веществ, измеряя соответствующие физические свойства

* Инструмент — устройство, используемое для наблюдения, измерения или сообщения сведений о качественном состоянии, замещающее, облагораживающее или увеличивающее действия человека, или дополняющее их (по определению ИЮПАК).

растворов. Подобные закономерности установлены также для твердых материалов, сырья, что легло в основу спектральных методов анализа. Эти методы называют методами прямого инструментального анализа или *физическими*.

Часто при проведении прямого инструментального анализа предварительно проводят химическую реакцию. Концентрацию полученного продукта измеряют по физическим свойствам, например по интенсивности поглощения светового излучения цветным продуктом реакции. Такие методы анализа называют *физико-химическими*.

Определение точки эквивалентности в титриметрических методах анализа по изменению физических свойств раствора. Применяется при невыраженности скачка титрования, темной окраске растворов, исключающей применение индикаторов, отсутствии подходящих индикаторов и др. В таких случаях измеряют физические свойства титруемого раствора. В процессе титрования снижается концентрация определяемого вещества, что ведет к изменению соответствующего физического свойства. В точке эквивалентности свойство перестает изменяться в связи с исчезновением определяемого вещества. На графиках зависимости свойства от объема титранта в точке эквивалентности наблюдается перегиб. Такие методы называют *физико-химическим* или *инструментальным титрованием*. Чаще всего используют потенциметрическое, кондуктометрическое, фотометрическое и амперометрическое титрование. Кроме качественного и количественного анализа инструментальными методами устанавливают состав и структуру веществ. Так как сущность однотипных методов физического анализа и физико-химического титрования одинакова, их рассматривают вместе.

Инструментальные методы классифицируют в соответствии со свойствами веществ, используемыми для измерений. Различают следующие группы инструментальных методов анализа: 1) оптические — основаны на измерении оптических свойств веществ и их растворов; 2) электрометрические — измеряют электрические параметры растворов веществ; 3) резонансные — используют явления резонансного поглощения веществом электрического или магнитного поля; 4) радиометрические — количество веществ измеряют или по их радиоактивности, или с помощью радиоактивных индикаторов; 5) термические — измеряют тепловые эффекты, сопровождающие нагрев, высушивание, титрование и т. д. веществ; 6) хроматографические — применяется хроматографический метод разделения в комбинации с детекторами разделенных веществ; 7) масс-спектральный — основан на измерении массы ионизированных осколков молекул веществ; 8) ультразвуковые — измеряют скорость ультразвука в растворах веществ. Скорость ультразвука пропорциональна концентрации раствора. Кроме указанных разработан ряд других методов инструментального анализа.

55. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Чувствительность метода определяется двумя факторами: *интенсивностью* измеряемого физического свойства и *чувствительностью* детекторов сигнала в приборе для инструментального анализа. Малоинтенсивными свойствами является, например, ряд оптических свойств — преломление светового луча и вращение плоскости поляризации света, вследствие чего рефрактометрия и поляриметрия имеют низкую чувствительность и применяются при анализе сравнительно концентрированных растворов веществ.

Высокую интенсивность могут иметь (в зависимости от типа веществ) поглощение света растворами веществ, линии в эмиссионном спектре элементов, флюоресценция, радиоактивность и ряд других свойств. В связи с этим соответствующие виды инструментального анализа обладают высокой чувствительностью — от $1 \cdot 10^{-6}$ г у фотометрических до $1 \cdot 10^{-15}$ г у радиометрических методов. Высокая чувствительность многих методов объясняется свойствами применяемых детекторов сигнала в приборах. Например, современные фотоумножители реагируют на световые потоки с очень малой интенсивностью, а радиометрические счетчики — на отдельные элементарные частицы. Электрохимические методы (полярография, кулонометрия) имеют высокую чувствительность благодаря применению высокочувствительных регистраторов тока и потенциала. В табл. 33 приведены данные по чувствительности некоторых инструментальных методов анализа.

Таблица 33

Чувствительность некоторых инструментальных методов анализа

Метод	Предел обнаружения, г	Метод	Предел обнаружения, г
Фотометрия	$1 \cdot 10^{-6}$	Газовая хроматография	$1 \cdot 10^{-11}$
Флюориметрия	$1 \cdot 10^{-10}$	Радионуклидный анализ	$1 \cdot 10^{-15}$
Полярография	$1 \cdot 10^{-8}$	Масс-спектрометрия	$1 \cdot 10^{-12}$
Эмиссионный спектральный анализ	$1 \cdot 10^{-10}$	Кулонометрия	$1 \cdot 10^{-10}$
Атомно-абсорбционный спектральный анализ	$1 \cdot 10^{-10}$	Кинетический анализ	$1 \cdot 10^{-11}$

Высокочувствительные методы анализа применяют при анализе микрокомпонентов смесей, продуктов разрушения веществ, примесей к ним. Особенно большое значение они имеют в полупроводниковой промышленности, при производстве особо чистых веществ, в исследованиях биологических объектов и т. д.

Важным преимуществом многих инструментальных методов является их высокая избирательность — *селективность*. Ряд инструментальных методов, например рефрактометрия, интерферометрия, не селективны и используются в тех случаях, когда анализируются

либо индивидуальные вещества, либо несложные смеси (из 2—3 веществ). Высокая степень селективности присуща методам, основанным на характерных свойствах молекул, функциональных группировок, атомов, обладающих эмиссионными и абсорбционными спектрами, радиоактивностью, способностью к электрохимическому восстановлению или окислению. Например, по линиям эмиссионного спектра обнаруживают и определяют практически все элементы при их совместном присутствии. Эти методы широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, научных исследованиях, при анализе материалов сложного состава.

56. ПРАВИЛЬНОСТЬ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

П р а в и л ь н о с т ь инструментальных методов анализа зависит от того, насколько свойство адекватно отражает состав и связано с ним строго определенными закономерностями. Закономерности, связывающие свойство и состав, устанавливают экспериментально. Поэтому при проведении инструментального анализа предварительно проводят калибровку аналитических приборов и выявление зависимости физического свойства от состава. Эти задачи решаются с помощью стандартных образцов. *Стандартными образцами* называют вещества или материалы, имеющие постоянный состав и свойства. Например, в потенциометрии применяют стандартные буферные растворы с постоянным значением рН, с их помощью калибруют рН-метры, в спектрофотометрии по стандартам веществ составляют калибровочный график, используемый затем для интерпретации результатов измерений исследуемого образца. Применение стандартов позволяет получить правильные результаты анализа.

Н а в о с п р о и з в о д и м о с т ь инструментальных методов помимо общих причин (точности отмеривания, отвешивания и др.) влияет стабильность работы аналитического прибора. Последняя зависит от постоянства напряжения электропитания приборов и стабильности работы детекторов. Постоянство напряжения электросети обеспечивают стабилизаторы напряжения, от которых производят питание приборов. Стабильность работы детекторов (фотоэлементов, термоэлементов и т. д.) повышают разностными (дифференциальными) способами измерений. Дифференциальная схема измерений предусматривает использование двух детекторов — стандартного и измерительного, регистрируют в этих схемах разностный сигнал. Иногда дифференциальный способ осуществляют одним детектором, замеряя сначала сигнал стандартного, затем исследуемого образца. Например, в фотокolorиметрах используют два фотоэлемента, на один из них поступает световой луч, прошедший через растворитель или стандарт, на второй — через раствор определяемого вещества. Разностный сигнал фотоэлементов усиливается и регистрируется. В однолучевых спектрофотометрах применяют один фотоэлемент. В световой поток сначала вводят кювету

с растворителем и приводят электрический сигнал фотоэлемента к нулю, затем измеряют поглощение раствора определяемого вещества, получая на шкале прибора разностное показание, связанное только с количеством определяемого вещества.

Для получения точных результатов на приборе производят обычно не менее 3—5 измерений образца, затем их обрабатывают методами математической статистики. Точность инструментальных методов сильно колеблется в зависимости от метода. Наиболее высокой точностью (до 0,001 %) обладает кулонометрия, точность в пределах 2—5 % имеет большинство прямых инструментальных методов. Инструментальное титрование по своей точности сравнимо с химическим титрованием (0,1 %).

57. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Инструментальные методы анализа проводят с помощью аналитических приборов. Аналитические приборы можно подразделить на два типа: подготовительные и измерительные. Приборы подготовительного типа предназначены для подготовки образца к проведению анализа: пробоотбора, растворения, фильтрации, разделения, гомогенизации, отмеривания, отвешивания образца и т. д. Многие из них были рассмотрены при описании процедур химических методов анализа. К ним можно отнести воронки, мерные колбы, фильтры, перегонные установки и др. Аналитические приборы подготовительного типа в инструментальных методах анализа в принципе могут не отличаться от применяемых в химических методах. Совершенствованию, механизации и автоматизации подготовительных работ уделяется значительное внимание в связи с необходимостью их ускорения.

Аналитические приборы измерительного типа предназначены для измерений физической характеристики образца, связанной с количеством или другими параметрами определяемого вещества. В химическом количественном анализе такими измерительными приборами являются бюретки (в титриметрическом анализе) или аналитические весы (в гравиметрическом анализе). Аналитические приборы инструментальных методов рассчитаны на измерение определенных физических характеристик веществ или их растворов. Результаты измерений на аналитических приборах либо наблюдают визуально (по отсчетной шкале), либо прибор производит их автоматическую регистрацию (на ленте самописца). По способу регистрации в связи с этим различают нерегистрирующие и регистрирующие аналитические приборы. К *нерегистрирующим*, например, относятся фотоколориметры, отсчет показаний которых производят визуально по шкале измерительного барабана. *Регистрирующими* приборами являются ИК-спектрофотометры, некоторые марки полярографов, ЯМР-, ЭПР-спектрометры, выдающие результаты измерений в виде спектрограмм или полярограмм на ленте самопишущего потенциометра.

Большинство аналитических приборов включает следующие блоки.

Блок источника сигнала, взаимодействующего с веществом. В соответствии с типом сигнала его источником, например, служит электрическая батарея, лампа накаливания (или другие источники электромагнитных волн).

Блок селектора, выделяющий из общего потока сигнал с определенными параметрами. Роль селектора выполняют, например, призма и щель в спектрофотометре, выделяющие световой луч определенной волны.

Блок преобразователя поданного сигнала под действием определяемого вещества. Преобразователем сигнала, например, в фотоколориметре является кювета с раствором вещества, обладающим способностью поглощать определенную часть видимого света. Блок преобразователя может размещаться до селектора сигнала (в атомно-адсорбционном спектрофотометре) или даже объединяться с источником сигнала (пламенный фотометр).

Блок детектора преобразованного сигнала. К детекторам сигналов относятся, например, фотоэлементы в фотоколориметрах, улавливающие световой поток, болометры в ИК-спектрофотометрах, воспринимающие тепловое излучение, и т. д. Сигнал детектора (обычно электрический) затем усиливается радиотехническими усилителями и подается на блок регистратора сигнала.

Блок регистратора сигнала обычно представляет собой электрический стрелочный измерительный прибор (микроамперметр), показывающий значение интенсивности сигнала, барабан или шкалу отсчетного устройства (в схемах с электрической или механической компенсацией сигнала), электронный самопишущий потенциометр (самописец).

Блок стабилизатора электропитания прибора необходим для получения устойчивых и воспроизводимых показаний, не зависящих от колебаний напряжения в электросети. Описанная блок-схема характеризует работу односигнальных приборов, например рефрактометров, поляриметров, полярографов, УФ-спектрофотометров и др. В этих приборах используют один сигнал—луч света, разность потенциалов и т. д. При использовании односигнальных приборов обычно сначала регистрируют сигнал растворителя, затем сигнал раствора вещества, получая разностный сигнал, характеризующий только вещество.

В современных приборах разностный сигнал часто получают, применяя двухсигнальные (дифференциальные) схемы. Например, ИК-спектрофотометры многих марок работают по двухлучевой схеме. С помощью специального устройства детектор фиксирует только разность интенсивностей одного и второго луча, проходящих через раствор и растворитель соответственно. Дифференциальные схемы приборов работают более устойчиво, позволяют в значительной мере автоматизировать процесс анализа и регистрацию результатов измерений (на самопишущем потенциометре).

58. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

В инструментальном анализе применяют несколько методов определения концентраций веществ. В общем виде их можно разделить на две группы — с использованием стандартов веществ и с применением аналитических факторов (показателей) веществ. Стандарты используют в следующих методах аналитических определений.

Метод калибровочного графика. Готовят серию разведений стандартного раствора вещества с известной концентрацией, измеряют на приборе характеристику свойства

приготовленных растворов. По полученным данным строят калибровочный график. Затем измеряют характеристику анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию (рис. 21). Приготовление стандартных и анализируемого растворов проводят в строго одинаковых условиях, добавляя к ним равные количества реактивов, растворителей и т. д. Для получения более точного результата вместо графического построения можно рассчитать уравнение калибровочного графика, для чего используют метод средних или метод наименьших квадратов. В уравнение подставляют затем характеристику анализируемого раствора и вычисляют его концентрацию.

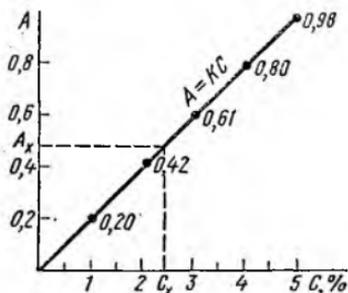


Рис. 21. Калибровочный график фотометрического определения:

A — поглощение раствора; C — концентрация вещества

Пример. При анализе раствора вещества фотометрическим методом были приготовлены разведения его стандартного раствора определенных концентраций, которые имели следующее оптическое поглощение:

Концентрация C_c , %	1	2	3	4	5
Поглощение A_c	0,20	0,42	0,61	0,80	0,98

Анализируемый раствор вещества имел поглощение A_x , равное 0,49. Для определения концентрации раствора используем уравнение калибровочного графика, найденное методом средних. Выполнив предварительное построение калибровочного графика (рис. 21), убеждаемся в его прямолинейности и проходимости через центр осей координат линии зависимости поглощения от концентрации. Следовательно, для расчета можно использовать уравнение прямой линии, проходящей через центр координат $C = KA$, где K — угловой коэффициент. Составляем систему уравнений (по экспериментальным данным): $1 = K0,20$; $2 = K0,42$; $3 = K0,61$; $4 = K0,80$; $5 = K0,98$. Суммируем полученные уравнения и находим значение коэффициента K : $\Sigma C = \Sigma KA$; $15 = K3,01$; $K = 15/3,01 = 4,983$. Уравнение калибровочного графика $C = 4,983A$. Подставив в него поглощение анализируемого раствора, определяем его концентрацию: $C = 4,983 \cdot 0,49 = 2,441 \approx 2,44$ %.

Метод сравнения (метод стандарта). Используется в тех случаях, когда линия зависимости состав — свойство имеет прямолинейный характер и проходит через начало осей координат. На

приборе измеряют характеристики свойств стандартного и анализируемого растворов. При этом отношение концентраций стандартного и анализируемого растворов равно отношению характеристик

$$C_c/C_x = f_c/f_x. \quad (69)$$

Пример. Стандартный раствор вещества с концентрацией C_c , равной 3%, имел поглощение A_c , равное 0,61, анализируемый раствор — A_x , равное 0,49. Используя метод сравнения, определяем:

$$\frac{C_c}{C_x} = \frac{A_c}{A_x}; \quad C_x = \frac{C_c A_x}{A_c} = \frac{3 \cdot 0,49}{0,61} = 2,41 \%. \quad (70)$$

Метод сравнения обладает меньшей точностью, чем метод калибровочного графика (используется только одно измерение стандарта).

Метод добавок. Замеряют сначала свойство анализируемого раствора, затем повторяют измерение, добавив к раствору определенное количество стандарта (соблюдая при этом равенство условий — объемов растворов и т. д.). Если зависимость состав — свойство прямолинейна, то приращение концентрации анализируемого раствора C_c вызывает соответствующее приращение характеристики свойств f_c и можно записать равенства

$$\frac{C_x + C_c}{C_c} = \frac{f_x + f_c}{f_c} \quad \text{или} \quad \frac{C_x}{C_c} = \frac{f_x}{f_c},$$

откуда

$$C_x = \frac{C_c f_x}{f_c}. \quad (71)$$

Пример. При фотометрическом анализе поглощение анализируемого раствора $A_x = 0,49$, при добавке (к общему объему раствора) 1% стандарта (C_c) поглощение раствора стало равным 0,69. Следовательно, прирост поглощений $A_c = 0,69 - 0,49 = 0,20$. По уравнению (71) находим

$$C_x = C_c A_x / A_c = 1 \cdot 0,49 / 0,20 = 2,45 \%.$$

Метод аналитических факторов (показателей). Этот метод основан на использовании численных значений свойства, отвечающих единице концентрации вещества. Аналитические факторы употребляют в расчетах при строгом соблюдении определенных закономерностей, связывающих характеристику свойства вещества с его концентрацией в растворе. Такие закономерности установлены, например, в рефрактометрии, поляриметрии, спектрофотометрии и ряде других методов. Применяют два вида аналитических факторов: молярные показатели F_m — соответствующие молярной концентрации вещества (моль/дм³); удельные показатели $F_{\%}$ — соответствующие процентной концентрации вещества.

Расчет концентраций при использовании аналитических факторов значительно упрощается. Измеряют свойство раствора и делят его на фактор. При этом получают концентрацию вещества в растворе в соответствующих единицах: $C = f/F$ (моль/дм³); $C = f/F$ (в %).

Пример. В рефрактометрическом анализе часто применяют удельные рефрактометрические факторы $F_{\%}$. Для KI удельный фактор, соответствующий 1% KI

в растворе, равен 0,00130. При определении концентрации растворов КІ измеряют показатель преломления раствора, затем растворителя и разницу между ними делят на значение фактора. Так, если показатель преломления раствора КІ равен 1,3447, воды — 1,3330, его концентрация равна

$$C = (1,3447 - 1,3330) / 0,00130 = 9 \%$$

Кривые инструментального титрования строят в координатах — свойство титруемого раствора — объем добавленного титранта. В точке эквивалентности на кривой титрования наблюдается перелом. В общем случае различают интегральные кривые — на графике откладывается значение свойства, дифференциальные — на графике откладывается разностное значение свойства (разность между двумя последовательными измерениями свойства). Примеры интегральной и дифференциальной кривой титрования см. рис. 66. Помимо описанных при инструментальном анализе применяют ряд других способов измерений.

ГЛАВА VIII

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

59. КЛАССИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Оптические методы основаны на измерении эффектов взаимодействия веществ с электромагнитными волнами оптического диапазона. К оптическому диапазону обычно относят область электромагнитных волн с длиной волны λ от 100 до 100 000 нм. Часто вместо длины λ используют частоту $\nu = c/\lambda$ (в Гц) и волновое число $\bar{\nu} = 1/\lambda$ (в см^{-1}) (c — скорость света). Тогда оптический диапазон — область волн с волновыми числами от 10^5 до 10^2 см^{-1} . Оптический диапазон подразделяют на ультрафиолетовую — УФ (100—380 нм), видимую — В (380—760 нм) и инфракрасную — ИК (760—100 000 нм или $13\,300\text{—}100 \text{ см}^{-1}$).

Взаимодействие электромагнитных волн с веществом может быть различным. По типу взаимодействия методы оптического анализа можно классифицировать следующим образом.

Методы, основанные на измерении эффектов *поляризационных* взаимодействий, — рефрактометрия, интерферометрия и поляриметрия. Методы связаны с явлениями поляризации молекул вещества.

Методы, основанные на измерении поглощения веществом светового излучения, — *абсорбционные* методы. Поглощать свет могут молекулы и ионы веществ. К таким молекулярно-абсорбционным методам относят колориметрию, фотоколориметрию и спектрофотометрию. На поглощении света атомами основаны атомно-абсорбционные методы.

Методы, основанные на измерении интенсивности света, излучаемого веществом, — *эмиссионные* методы. К молекулярно-эмиссионным методам относят флюориметрию, к атомно-эмиссионным — эмиссионный спектральный анализ и пламенную фотометрию.

Методы, основанные на измерении интенсивности света, рассеянного или пропущенного *суспензией* вещества, — нефелометрия, турбидиметрия и соответственно фотонифелометрия и фототурбидиметрия.

Помимо приведенной часто применяют классификацию, которая основана на способе наблюдения (регистрации), использованном в данном оптическом методе. *Визуальные* методы — рефрактометрия, поляриметрия, интерферометрия, колориметрия, нефелометрия, турбидиметрия — предусматривают регистрацию измерения с помощью глаза. Приборы визуального типа устроены очень просто, дешевы и доступны.

В *фотоэлектрических* методах используют детекцию излучения фотоэлементами. Методы этого типа называют соответствующим термином с приставкой «фото» — фотоколориметрия, фотонифелометрия, фототурбидиметрия, спектрофотометрия. Приборы фотоэлектрического типа сложны по устройству и сравнительно дорожи.

Для проведения измерений в оптических методах анализа используют специальные приборы. Практически любой прибор оптического анализа состоит из источника излучения, фокусирующего устройства, селектора (преобразователя) излучения, кюветы или другого приспособления с раствором вещества, детектора излучения, усилителя, устройства для наблюдения или записи результатов измерений, блока питания, стабилизатора питания прибора.

В качестве источников излучения в оптических методах используют: пламя горелки; вольтову дугу; лампы накаливания, дающие световое излучение в области 320—1000 нм; натриевые лампы — в области 589 нм; водородные и дейтериевые лампы, заполненные водородом или дейтерием, — в области 180—320 нм; глобары — накаливающиеся стержни — в области 1 мкм и выше; ртутно-кварцевые лампы — в области 200—500 нм. Фокусирующим устройством обычно является конденсор, который формирует параллельные световые лучи.

Селекторы излучения в оптических методах анализа различны по характеру действия. Призма рефрактометра преломляет световой луч, призма Николя в поляриметре выделяет из светового поляризованный луч, светофильтр в фотоколориметре и флюориметре пропускает только определенную часть светового излучения, призма или диффракционная решетка в спектрофотометре производит разложение светового луча в спектр.

Детектором в ряде приборов служит глаз; в фотоколориметрах, спектрофотометрах УФ- и В-областей, флюориметрах — фотоэлементы; в спектрофотометрах ИК-области — болометры и термоэлементы. Фотоэлементы в оптических приборах применяют двух ти-

пов — полупроводниковые и вакуумные (рис. 22). В фотоэлементах под действием светового излучения возникает электрический ток, сила которого зависит от интенсивности излучения. Болومتر представляет собой термосопротивление, изменяющее свое сопротивление электрическому току под действием теплового излучения. В термоэлементах под действием теплоты возбуждается электрический ток.

От детектора электрический сигнал подается в усилитель, где усиливается и поступает в устройство для регистрации результатов измерений.

Регистраторами могут быть микроамперметр, вольтметр или рсохорд, соединенный с барабанным компенсатора электрического тока (при использовании мостовой схемы), по их показаниям наблюдают и записывают результат измерения. Электрический сигнал может быть подан на самописец, автоматически регистрирующий на бумажной ленте уровень сигнала, или на осциллограф, на экране которого наблюдают форму или измеряют величину сигнала.

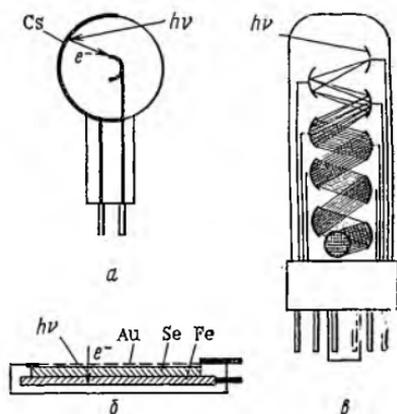


Рис. 22. Типы фотоэлементов:

a — цезиевый вакуумный фотоэлемент; *б* — селеновый фотоэлемент с запирающим слоем; *a* — фотоумножитель

60. РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Рефрактометрия * основана на измерении относительных показателей преломления веществ. Относительным показателем преломления n называют отношение скоростей света в воздухе c_n и в данной среде c_c : $n = c_n/c_c$. При прохождении через какую-либо среду свет как электромагнитное излучение взаимодействует с молекулами и атомами веществ и изменяет свою скорость. Наибольшую скорость световой луч имеет в вакууме ($c_0 = 3 \cdot 10^8$ м/с). Воздух обладает большей оптической плотностью по сравнению с вакуумом, и в нем свет имеет меньшую скорость. Абсолютный (по отношению к вакууму) показатель преломления воздуха $N_n = c_0/c_n = 1,00027$. Для удобства показатели преломления остальных веществ измеряют относительно воздуха. Абсолютный N и относительный n показатели преломления связаны зависимостью $N = 1,00027 n$. Обычно величину n считают равной N и называют показателем преломления. Показатель преломления отличается для лучей света разной длины волны; его изменения, названные диспер-

* Основные законы преломления света были замечены И. Ньютоном, один из первых рефрактометров создал в 1756 г. М. В. Ломоносов.

стей, связаны со строением вещества среды. Кроме того, показатель преломления зависит от природы, плотности и концентрации вещества, типа растворителя, температуры и других факторов.

При переходе луча света из воздуха в какую-либо среду происходит изменение его скорости. Если при этом направление падающего луча не совпадает с нормалью к границе раздела сред (не перпендикулярно к ней), то его направление также изменяется

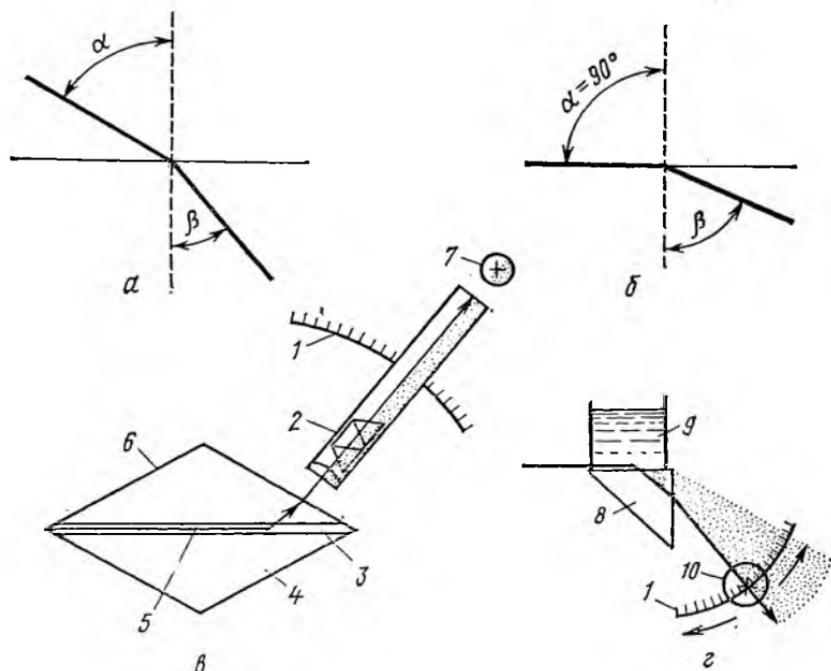


Рис. 23. Принципы рефрактометрических измерений

(рис. 23, а). При этом показатель преломления связан с углом падения α и углом преломления β луча зависимостью (для границы воздух — среда):

$$n_c = c_w/c_c = \sin \alpha / \sin \beta. \quad (72)$$

Каждая среда имеет постоянный показатель преломления и, следовательно, отношение синусов углов α и β также является постоянной величиной. Угол падения α можно увеличить до его предельно возможного значения (90°), при этом падающий луч пойдет вдоль границы раздела сред и, преломившись, образует предельный угол преломления β (рис. 23, б). Так как $\sin 90^\circ = 1$, зависимость (72) при этом примет вид

$$n_c = 1 / \sin \beta; \quad n_c \sin \beta_1 = 1.$$

Если в качестве сред используется не воздух, а любые другие, то каждая из них описывается своим показателем и предельным

углом преломления. В этом случае можно записать равенство

$$n_1 \sin \beta_1 = n_2 \sin \beta_2 = 1; \quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \beta_2}{\sin \beta_1}, \quad (73)$$

которое характеризует преломление светового луча на границе любых двух сред.

В рефрактометрах для измерения показателя преломления в качестве сред используют раствор вещества и стекло. Для стекла известен показатель преломления n_2 . Луч света, проходя границу раздела раствор—стекло, преломляется. Задав угол падения β_1 луча в растворе, равным 90° ($\sin \beta_1 = 1$), получим уравнение, позволяющее измерять показатель преломления раствора n_1 по значению предельного угла преломления в стекле β_2 :

$$n_1 = n_2 \sin \beta_2. \quad (74)$$

Показатель преломления при прочих постоянных условиях связан прямой пропорциональной зависимостью с концентрацией вещества в растворе и его измерение широко используется в количественном анализе. Для измерения показателей преломления растворов чаще всего применяют рефрактометры типа Аббе и типа Пульфриха, которые работают на принципе измерения предельного угла преломления.

В рефрактометрах типа Аббе (рис. 23, в) главным узлом является разъемный призмный блок 3, состоящий из двух призм 4, 6, между которыми помещается слой анализируемой жидкости 5. Нижняя призма блока является осветительной. Ее поверхность, на которую наносится раствор, сделана матовой для улучшения рассеивания света. Луч света проходит через нижнюю призму, попадает в раствор и на границе между раствором и гранью верхней измерительной призмы подвергается преломлению. Преломленный луч поступает в зрительную трубку, в которой находится система линз и компенсатор дисперсии — призма Амичи 2, склеенная из трех призм разных сортов стекла и уничтожающая дисперсию луча света. По оптической оси зрительной трубы на линзу окуляра нанесено перекрестье 7, с ним совмещается граница света и тени (предельный луч). Совмещение оптической оси с предельным лучом производится либо поворотом призмы, либо поворотом зрительной трубы вокруг оси призмы, осуществляемым с помощью маховичка. С поворачиваемым блоком связано отсчетное устройство рефрактометра 1 (шкала). К рефрактометрам системы Аббе относятся рефрактометры РЛУ, ИРФ-22, РЛ. Из них наибольшей точностью ($2 \cdot 10^{-4}$) обладают рефрактометры РЛУ и ИРФ-22. Пределы измерений у рефрактометров рассчитаны на работу с водными растворами ($n_D = 1,3 \div 1,7$).

В рефрактометрах типа Пульфриха (рис. 23, г) преломляющий блок представляет собой измерительную призму 8 с наклеенным на грань цилиндрическим стаканчиком 9. В стаканчик заливается исследуемая жидкость. Световой луч от специального осветителя, оснащенного натрневой лампой, направляется вдоль поверхности

раздела жидкости и призмы и преломляется. Предельный угол определяется по границе света и тени, для чего вокруг оси призмы вращается зрительная труба с визиром 10, совмещаемым с границей света и тени. Для работы с разными типами растворов рефрактометры Пульфриха снабжаются сменными призмами, имеющими разный показатель преломления. Показания рефрактометра пересчитываются в угол преломления с помощью специальных таблиц, прилагаемых к прибору. В СССР выпускается рефрактометр ИРФ-23 типа Пульфриха.

При работе с растворами веществ сначала измеряют показатель преломления раствора, затем — показатель преломления растворителя, который вычитают из показателя преломления раствора. Показатели преломления $n_D^{20^\circ}$ некоторых растворителей приведены ниже: метанол — 1,3286; этанол — 1,3613; ацетон — 1,3591; хлороформ — 1,4456; вода — 1,3330.

При работе на рефрактометрах призмный блок промывают дистиллированной водой, вытирают насухо фланелью, затем наносят несколько капель анализируемого раствора, закрывают блок и производят измерение. После этого измеряют показатель преломления растворителя. Определение показателей преломления проводят при определенной температуре, так как они сильно изменяются с температурой. Например, для воды в зависимости от температуры: $n_D^{10^\circ} = 1,33369$; $n_D^{15^\circ} = 1,33339$; $n_D^{20^\circ} = 1,33299$. Показатель преломления обозначают с индексом, показывающим температуру, при которой был произведен замер, — $n_D^{20^\circ}$. Индекс D означает длину волны линии D спектра излучения, испускаемого натриевой лампой ($\lambda_D = 589,3$ нм).

Расчет концентрации вещества по показателям преломления растворов ведут несколькими способами.

Таблица 34

Показатели преломления $n_D^{17^\circ}$ растворов некоторых веществ

Вещество	Показатель преломления при концентрации (г/100 см ³)				
	2	4	6	8	10
CaCl ₂	1,3354	1,3377	1,3400	1,3422	1,3445
KCl	1,3357	1,3383	1,3409	1,3434	1,3460
NaCl	1,3364	1,3397	1,3430	1,3462	1,3495
NaBr	1,3356	1,3383	1,3410	1,3436	1,3462
KI	1,3356	1,3382	1,3408	1,3434	1,3460

По калибровочному графику. Калибровочный график строят по растворам вещества известной концентрации. Измеряют показатель преломления анализируемого раствора, на графике по показателю преломления определяют концентрацию.

По таблицам. Для многих веществ (табл. 34) разработаны таблицы, в которых приведены показатели преломления растворов с известной концентрацией.

По рефрактометрическому фактору. Если известен рефрактометрический фактор, для расчета концентраций используют формулу

$$C = (n_p - n_0) / F, \quad (75)$$

где n_p — показатель преломления раствора; n_0 — показатель преломления растворителя; F — аналитический рефрактометрический фактор, показывающий увеличение показателя преломления при росте концентрации вещества на 1 %.

Фактор F определяют экспериментально или по таблицам показателей преломления. Например, для NaCl фактор F равен разности между показателями преломления 4%- и 2%-ного растворов, деленной на разность концентраций, равную 2 %:

$$F = (1,3397 - 1,3364) / (4 - 2) = 0,00165.$$

Влияние температуры в рефрактометрии исключают, термостатируя призмные блоки, имеющие водяные рубашки. При температурах, которые незначительно отличаются от 20°, и при производстве непрещизонных измерений анализ проводят без термостатирования, а влияние температуры учитывают по формуле

$$n_D^t = n_D^{20} + (20 - t) 0,0002, \quad (76)$$

где n_D^t — показатель преломления при температуре измерения t° ; n_D^{20} — показатель преломления при 20 °C.

Рефрактометрический анализ часто совмещают с химическим, если определяется концентрация двух и более компонентов в смеси. Для расчета концентрации одного из них при этом, например, применяют формулу (при анализе трехкомпонентной смеси)

$$C_x = [n_x - (n_0 + C_1 F_1 + C_2 F_2)] / F_x, \quad (77)$$

где F_1, F_2 — факторы компонентов, определяемых химическим путем; C_1, C_2 — концентрации компонентов, определяемых химическим путем; F_x — фактор компонента, определяемого рефрактометрическим путем; C_x — концентрация компонента, определяемого рефрактометрическим путем.

Рефрактометрический анализ применяют для определения в растворах многих веществ, лекарственных препаратов, спирта. Он отличается простотой и скоростью выполнения, дешевизной приборов и применим для анализа одно-, двух- и трехкомпонентных систем. Все это обеспечило широкое применение рефрактометрии в анализе лекарств. Кроме того, рефрактометрия используется при исследовании структуры веществ и определении их электрических моментов диполя. Недостатком метода является его низкая чувствительность и точность. Рефрактометрический анализ применяется для определения веществ в растворах, имеющих сравнительно высокие концентрации (> 1,0 %). Анализ растворов меньшей концентрации рефрактометрическим методом приводит к большим ошибкам.

61. ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ

Интерферометрия основана на измерении сдвига интерференции световых лучей, проходящих через кюветы с раствором вещества и растворителем и через щели коллиматора. Вследствие разности хода лучей, возникающей при этом, на матовом экране окуляра прибора образуются интерференционные полосы, которые смещены относительно оптической оси интерферометра. Смещение полос связано с показателем преломления анализируемого раствора уравнением

$$n_p - n_0 = N\lambda/l, \quad (78)$$

где n_p — показатель преломления раствора; n_0 — показатель преломления растворителя; N — смещение интерференционных полос; λ — длина световой волны; l — длина кювет с раствором и растворителем.

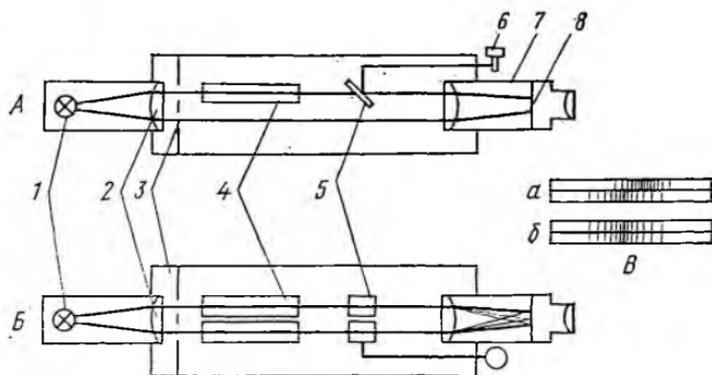


Рис. 24. Схема интерферометра Релея:

А — вид сбоку; *Б* — вид сверху; *В* — интерференционные полосы: *а* — нескомпенсированные; *б* — скомпенсированные

Смещение интерференционных полос измеряют на интерферометрах, работающих по схеме, предложенной Релеем. В интерферометре Релея (рис. 24) свет от лампы накаливания 1 проходит через конденсатор 2, щели коллиматора 3 и поступает на кюветы 4 с раствором вещества и растворителем. Через кюветы проходит верхняя половина пучка света, нижняя — минует кюветы и поступает в зрительную трубу 7, где образует на матовом экране 8 нижнюю неподвижную систему интерференционных полос. Верхняя часть световых лучей, проходящих через кюветы, получает разность хода (разные среды в кюветах меняют скорости световых лучей). После кювет лучи проходят через пластины компенсатора 5, одна из которых вращается и связана с микрометрическим винтом 6 и отсчетной шкалой. После компенсатора луч поступает в зрительную трубу, образуя верхнюю подвижную систему интерференционных полос. С помощью микрометрического винта вращают подвижную пластину компенсатора, совмещая подвижную систему интерференционных

полос с неподвижной, и по отсчетной шкале прибора замеряют смещение полос.

В СССР производят два типа интерферометров системы Релея — ИТР-1 и ИТР-2. Они имеют высокую точность измерений (n_D^r до $4 \cdot 10^{-6}$) и позволяют определять показатели преломления растворов, содержащих 0,01—0,02 % вещества. Интерферометрический анализ проводят при постоянной температуре, которую устанавливают с помощью термокамеры прибора. При интерферометрических измерениях сначала регулируют прибор, для чего заполняют обе кюветы растворителем и устанавливают нулевую точку шкалы прибора, совмещая неподвижную и подвижную систему интерференционных полос. После установки нуля одну из кювет заполняют анализируемым раствором (произведя им предварительную промывку кюветы) и снимают показания прибора. Перед измерением уравнивают температуру раствора в кюветах, в течение нескольких минут перемешивая воду в термокамере прибора. Концентрацию растворов (в %) определяют либо с помощью калибровочного графика, либо по формулам:

$$C = \frac{(D - b) a 10}{K}; \quad K = \frac{D_k - D_p}{C_k - C_p}; \quad b = \frac{D_k - D_p C_p}{K}, \quad (79)$$

где C — концентрация анализируемого раствора; D — показание интерферометра; b — поправка; a — разведение; K — коэффициент пересчета.

Величины b и K находят с помощью серии растворов вещества с известной концентрацией по приведенным формулам (79), в которых D_k и D_p — показания интерферометра для наиболее концентрированного и разбавленного раствора и C_k и C_p — концентрация наиболее концентрированного и наиболее разбавленного раствора.

Пример. При анализе раствора NaCl, 1 см³ которого разведен в 10 раз, на интерферометре зарегистрировано среднее (из трех) показание прибора $D = 91$. Нулевая точка прибора $D_0 = -4$; $K = 9,43$; $b = 1,70$. По формуле (79) определяем

$$C = \frac{[91 - (-4) - 1,7] 10 \cdot 10}{9,43} = 990 \% = 0,99\%.$$

Интерферометрия — развивающийся метод, который имеет большие перспективы вследствие своей высокой точности и простоты.

62. ПОЛЯРИМЕТРИЯ

Поляриметрией называют метод, основанный на определении оптического вращения. Оптическое вращение — вращение плоскости поляризации света раствором оптически активного вещества. Оптическому вращению подвергается *поляризованный свет*. Поляризованный свет отличается тем, что колебания световых волн в нем происходят только в одной плоскости, а в неполяризованном — во всех плоскостях (рис. 25). Плоскость, в которой происходят колебания волн поляризованного света, называют *плоскостью поляризации*.

Поляризованный свет образуется при прохождении световых лучей через кристаллы, обладающие оптической неоднородностью и дающие двойное изображение при рассматривании предметов через них (исландский шпат, турмалин). Преломление световых волн в разных плоскостях в таких кристаллах происходит по-разному. Наименьшему преломлению подвергаются световые волны, плоскость колебаний которых совпадает наилучшим образом с оптическими свойствами кристалла. В кристалле вследствие этого наблюдается раздвоение луча света, причем оба луча поляризованы, но плоскости поляризации у них взаимно перпендикулярны.

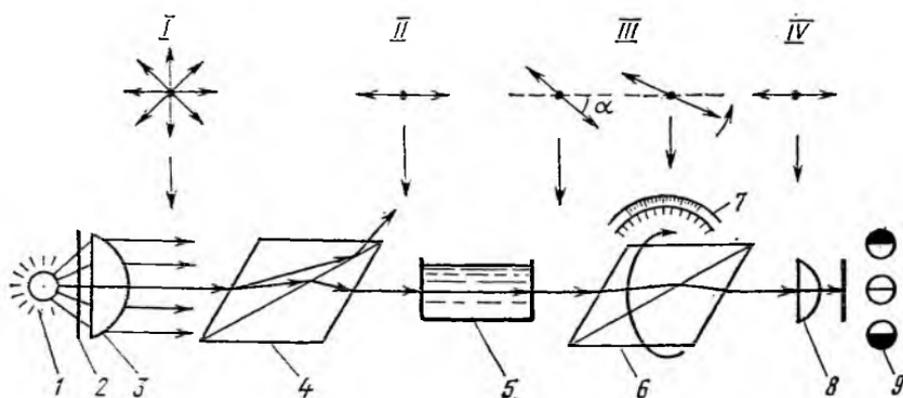


Рис. 25. Схема кругового поляриметра:

I — неполяризованный свет; *II* — поляризованный свет; *III* — вращение плоскости поляризации; *IV* — приведение плоскости поляризации к оптической оси анализатора

Один луч подвергается большему преломлению, другой — меньшему. На основе различной преломляемости лучей основано действие поляризатора — призмы Николя, состоящей из склеенных вместе двух призм из исландского шпата. В призме Николя (рис. 25) один луч проходит через призму, другой подвергается полному внутреннему отражению. Луч, прошедший через призму Николя, полностью поляризован и его плоскость поляризации вращается в растворах оптически активных веществ. Оптически активные вещества могут вращать плоскость поляризации в правую или левую сторону. В зависимости от этого их называют право- (*d*-) или лево- (*l*-) вращающими. Оптической активностью обычно обладают органические соединения, имеющие асимметрический атом углерода, т. е. атом углерода, связанный с четырьмя различными функциональными группами. Поляризованный свет в таких веществах под действием асимметричности структуры отклоняет плоскость поляризации от первоначального положения.

Отклонение плоскости поляризации выражают в угловых градусах и называют *углом вращения плоскости поляризации*. Угол вращения зависит от природы вещества, его концентрации, толщины слоя, длины волны света и температуры. При измерении угла вра-

щения одного и того же вещества в специальных кюветах при постоянной температуре его значение зависит только от концентрации.

Способность веществ вращать плоскость поляризации характеризуют *удельным вращением* — вращением плоскости поляризации в правую или левую сторону, происходящим при прохождении поляризованного света через слой раствора в 1 дм, имеющего концентрацию 1 г/см³ (кг/дм³). Удельное вращение обозначают $[\alpha]_D^t$ с индексом D , указывающим на используемую при измерениях длину волны света линии D в спектре натриевой лампы, и индексом t , обозначающим температуру раствора. В растворах удельное вращение обычно измеряют при 20 °С и обозначают $[\alpha]_D^{20}$. Правое удельное вращение обозначают знаком «+», левое — знаком «-». Удельное вращение определяют по формуле:

для жидкостей

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha / (l\rho);$$

для растворов

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha 100 / (lC),$$

где α — угол вращения в градусах; l — толщина слоя жидкости, дм; C — процентная концентрация раствора; ρ — плотность жидкости.

Измерение угла вращения производят на специальных приборах — поляриметрах, которые выпускаются в нескольких модификациях. В круговом поляриметре (рис. 25) луч из источника света 1 поступает на светофильтр 2, конденсор 3, поляризатор 4, затем проходит через кювету с раствором 5 и анализатор 6. Анализатор представляет собой вращаемую поляроидную пленку (или призму Николя), связанную с отсчетным устройством 7 (шкалой). Вращая анализатор, уравнивают в окуляре прибора 8 освещенность полей 9, что свидетельствует о совпадении его оптической оси с плоскостью поляризации, и по отсчетному устройству замеряют угол поворота анализатора. В качестве кюветы поляриметра используют трубку, в торцы которой вставлены съемные стекла. Перед измерениями кювету промывают дистиллированной водой, затем заполняют ее, предварительно ополоснув анализируемым раствором, стремясь, чтобы при наложении торцевого стекла в ней не было пузырьков воздуха. Кювета имеет длину 1 дм.

В клиновых поляриметрах анализатор укреплен неподвижно и представляет собой плоскопараллельную пластинку из правовращающего кварца и два клина из левовращающего кварца. Один из клиньев неподвижен, второй передвигается относительно первого с помощью микрометрического винта, связанного с отсчетным устройством, уравнивая при этом освещенность полей в окуляре прибора.

Поляриметрию применяют для определения концентрации растворов оптически активных веществ, в основном углеводов — сахара, глюкозы. Удельное вращение является константой, используемой для идентификации веществ. Расчет концентрации вещества

В растворе, если известно его удельное вращение, производят по формуле

$$C = \frac{\alpha 100}{[\alpha]_D^{20} l} \quad (80)$$

Значения удельного вращения $[\alpha]_D^{20}$ некоторых веществ в водных растворах приведены в табл. 35. Если используется не вода, а другой растворитель или удельное вращение неизвестно, концентрацию вещества в растворе можно определить по калибровочному графику, используя серию растворов с известными концентрациями.

Таблица 35

Удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$ некоторых веществ в воде

Вещество	$[\alpha]_D^{20}$	Вещество	$[\alpha]_D^{20}$
Глюкоза	+53,1	Аскорбиновая кислота	+23,0
Сахароза	+66,4	Сахар молочный	+53,5
Фруктоза	-93,0		

В последние годы получил развитие новый поляриметрический метод анализа — *спектрополяриметрия*. В спектрополяриметрии

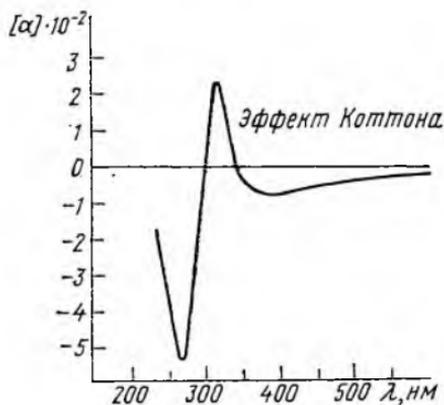


Рис. 26. Кривая дисперсии оптического вращения

соединении оптически активных

дисперсии оптического вращения возникают максимумы и минимумы, называемые эффектом Коттона. Вид эффекта Коттона характеризует структуру вещества. Дисперсию оптического вращения измеряют на специальных приборах — спектрополяриметрах, представляющих собой поляриметр, к которому присоединен источник монохроматического излучения — спектрофотометр.

измеряют зависимость угла вращения плоскости поляризации от длины волны света, проходящего через поляриметр. Взаимодействие квантов света с атомами и функциональными группами вещества зависит от энергии квантов, вследствие чего при разных длинах волн λ светового излучения меняется угол вращения плоскости поляризации раствором вещества. Это явление называется *дисперсией оптического вращения* α и изображается в виде кривых дисперсии оптического вращения (рис. 26). При наличии в

63. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Молекулярно-абсорбционные методы основаны на измерении поглощения молекулами (или ионами) веществ электромагнитного излучения оптического диапазона. В зависимости от области оптического диапазона, способа измерений, ширины полосы измеряемого излучения различают следующие молекулярно-абсорбционные методы: *колориметрию* — сравнение окраски анализируемого и стандартного раствора вещества визуальным способом; *фотоколориметрию* — измерение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор вещества (или вещества в твердой или газовой фазе) фотоэлектрическим способом; *спектрофотометрию* — измерение интенсивности монохроматического (определенной длины волны) светового потока, прошедшего через раствор вещества, фотоэлектрическими способами. В зависимости от длины волны различают спектрофотометрию в ультрафиолетовой (УФ), видимой (В) и инфракрасной (ИК) области спектра.

Любое вещество способно поглощать электромагнитное излучение определенной длины волны в одной из областей спектра. Растворы веществ, поглощающих в одном из участков видимой области спектра, окрашены. Цвет в этом случае обусловлен той частью светового потока, которая не была поглощена при прохождении через раствор вещества. Цвет светового излучения, прошедшего через раствор, следовательно, отличается от цвета поглощенной его части и называется дополнительным цветом (кажущимся цветом вещества). В табл. 36 приведены поглощаемый и дополнительный цвета спектров веществ. Таким образом, первой характеристикой растворов веществ является их цвет, связанный с *длиной волны* поглощенной части светового потока. Длина волны поглощаемого цвета у различных веществ отличается и зависит от их структуры. Это создает дополнительные возможности для их обнаружения.

Таблица 36

Зависимость цвета вещества от поглощаемой части спектра

Дополнительный (кажущийся) цвет раствора вещества	Поглощаемая часть спектра, нм	Цвет поглощенной части светового потока
Желто-зеленый	400—450	Фиолетовый
Желтый	450—480	Синий
Оранжевый	480—490	Зелено-синий
Красный	490—500	Сине-зеленый
Пурпурный	500—560	Зеленый
Фиолетовый	560—575	Желто-зеленый
Синий	575—590	Желтый
Зелено-синий	590—625	Оранжевый
Сине-зеленый	625—750	Красный

Второй важной характеристикой растворов цветных веществ является *количество поглощенного светового излучения*, которое

зависит от количества вещества в растворе. Если, например, каждая молекула вещества поглощает квант света, очевидно, количество поглощенных квантов зависит от количества молекул. Поглощенное световое излучение оценивают относительной величиной — поглощением A (оптической плотностью), представляющем собой логарифм отношения интенсивностей световых потоков входящего I_0 в кювету с раствором вещества и выходящего I_B из нее. Употребляют и другую величину — *пропускание*, или фактор пропускания, T :

$$A = \lg \frac{I_0}{I_B}; \quad T = \frac{I_B}{I_0}. \quad (81)$$

Поглощение характеризует в относительных величинах количество поглощенного света, связанное с количеством молекул вещества в растворе. Поглощение меняется при изменении концентрации раствора и толщины его слоя, через который проходит световое излучение. П. Бугер (1729) и И. Ламберт (1760) установили взаимосвязь поглощения с толщиной слоя раствора. А. Бер (1852) выявил зависимость поглощения от концентрации вещества. Указанные зависимости легли в основу закона светопоглощения, названного законом Бугера — Ламберта — Бера *, — интенсивность поглощения света растворами вещества пропорциональна их концентрации C и толщине поглощающего слоя l :

$$I_B = I_0 e^{-K'Cl}, \quad \ln \frac{I_B}{I_0} = -K'Cl, \quad \lg \frac{I_0}{I_B} = KCl, \quad A = \lg \frac{I_0}{I_B}, \\ A = KCl. \quad (82)$$

Коэффициент пропорциональности K представляет собой поглощение раствора при его концентрации и толщине, равных единице, и является характерным для вещества. Если концентрация раствора выражена в моль/дм³, то K — показатель поглощения раствора, содержащего 1 моль/дм³ вещества, при толщине слоя, равной 1 см. В этом случае показатель поглощения называют *молярным поглощением* или молярным показателем поглощения и обозначают ϵ . При обозначении концентрации раствора в процентах поглощение раствора называют *удельным поглощением* или удельным показателем поглощения $E_{1\%}$.

Закон Бугера справедлив только для строго монохроматического излучения. При графическом выражении (см. рис. 21) зависимость поглощения от концентрации (при прочих постоянных условиях) имеет вид прямой линии, выходящей из начала осей координат. В аналитической практике при проведении фотометрических измерений необходимо проверять соблюдение закона Бугера. Если закон Бугера соблюдается, то графическое изображение зависимости поглощения от концентрации имеет вид прямой линии. В случае отклонений прямолинейная зависимость искажается. Закон Бугера может не соблюдаться в следующих случаях:

* Часто называют законом Бугера, законом Бера и т. д.

1. При сдвигах химического равновесия в системе под влиянием температуры, ионной силы, рН и др. Сдвиги химического равновесия вызывают соответствующее изменение концентрации поглощающей формы вещества. Наиболее частой причиной сдвигов химического равновесия является увеличение разрушения малоустойчивых комплексов при разбавлении растворов.

2. При использовании полихроматического излучения (в фотоколориметре), так как закон Бугера справедлив только для строго монохроматического излучения. Поэтому закон Бугера в основном используют при расчетах в спектрофотометрическом анализе, где фотометрирование проводится в монохроматическом свете.

3. При изменении показателя преломления поглощаемой среды. Показатель преломления меняется при значительных изменениях концентрации определяемого компонента. Это явление наблюдается в случае фотометрических определений концентрированных растворов веществ, имеющих малое молярное поглощение.

4. Вследствие появления приборной ошибки, чаще всего вызываемой нелинейностью зависимости тока фотоэлементов от интенсивности светового потока при малых (менее 0,1) и очень больших (больше 1,5) значениях поглощения раствора.

При проверке подчиненности закону Бугера выбирают диапазон концентраций определяемого вещества, в котором зависимость поглощение — концентрация носит линейный характер. Закон Бугера лежит в основе расчетов в методах фотометрического анализа. Концентрация раствора по закону Бугера равна:

$$\text{в моль/дм}^3: \quad C_M = A/(e l); \quad (83)$$

$$\text{в г/100 см}^3: \quad C_{\%} = A/(E_1 \% l). \quad (83a)$$

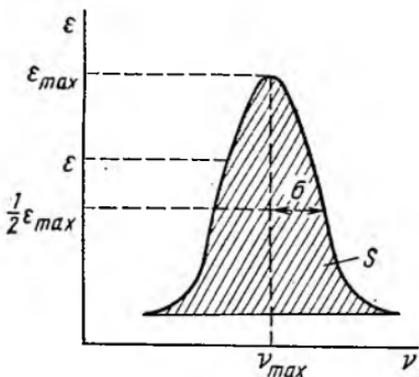
Расчет молярного и удельного показателя поглощения производят по формулам

$$\epsilon = A/C_M l, \quad E_1 \% = A/(C_{\%} l). \quad (84)$$

В аналитической химии широко используется графическая зависимость между поглощением раствора и длиной волны светового потока. Эта зависимость называется *спектром поглощения* вещества (рис. 27, 28). Различают спектры поглощения в ультрафиолетовой (УФ), видимой (В) и инфракрасной (ИК) областях спектра.

Возникновение спектров поглощения в УФ- и В-областях спектра объясняется способностью электронов на некоторых орбиталях поглощать кванты света и переходить на более высокие энергетические уровни. Поэтому часто такие спектры называют электронными. В ИК-области кванты света поглощают отдельные функциональные группы, атомы, которые при этом изменяют энергетические уровни своих колебательных и вращательных движений. ИК-спектры поэтому называют молекулярными (колебательными и вращательными).

Спектр поглощения вещества, как правило, имеет максимум поглощения и, если в веществе имеется несколько максимумов, между ними наблюдаются минимумы поглощения. Форма максимума поглощения вещества описывается законом нормального распределения Гаусса:



$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} e^{-\frac{(\nu - \nu_{\max})^2}{\sigma^2} \ln 2}, \quad (85)$$

где ε — молярное поглощение при частоте световой волны ν ; ε_{\max} — молярное поглощение при частоте ν_{\max} , соответствующей максимуму поглощения; σ — полуширина полосы поглощения на высоте $1/2\varepsilon_{\max}$; c — основание натуральных логарифмов (см. рис. 27).

Рис. 27. Характеристики максимума поглощения в спектре

Подчинение формы максимума поглощения закону нормального распределения объясняется способностью молекул вещества в силу разных причин (температура и др.) находиться в разных энергетических состояниях, колеблющихся около среднего основного состояния.

Подчинение формы максимума поглощения закону нормального распределения объясняется способностью молекул вещества в силу разных причин (температура и др.) находиться в разных энергетических состояниях, колеблющихся около среднего основного состояния.

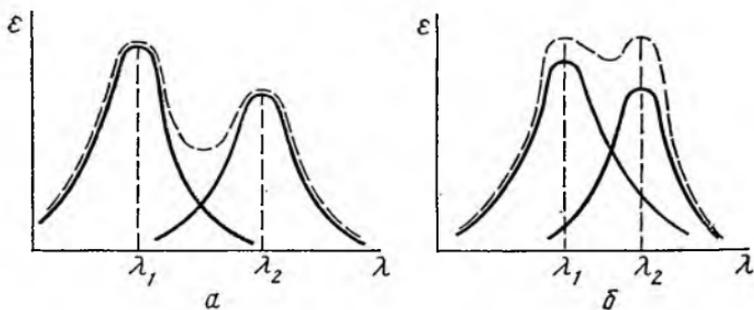


Рис. 28. Спектры поглощения двух веществ:

а — спектры не налагаются; *б* — спектры налагаются; — — — — — спектры смесей; — — — — — спектры отдельных веществ

Каждый максимум поглощения в спектре вещества описывается тремя величинами — частотой ν световой волны, соответствующей максимуму, величиной молярного поглощения ε_{\max} и шириной полосы поглощения 2σ . Эти три характеристики являются важными при проведении фотометрического анализа.

Фотометрическому определению подвергают вещества, которые обладают функциональными группами, поглощающими в той или иной области спектра. Если же вещества не имеют хромофорных групп, то в этом случае проводят химическую реакцию, в результате которой получают окрашенный продукт, подвергающийся фотометрическому определению. Такие реакции называют *фото-*

метрическими. Если продукт реакции растворим в воде, фотометрируют водные растворы. В случае хорошей растворимости в воде (и для целей очистки от примесей) применяют экстракционно-фотометрический анализ. Определяемое вещество или его комплекс экстрагируют подходящим органическим растворителем и затем полученный раствор фотометрируют.

64. КОЛОРИМЕТРИЯ

Впервые колориметрический метод введен в практику анализа К. Гейне (1845). В методе колориметрии определение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор вещества, производится визуальными способами, путем сравнения с интенсивностью светового потока, прошедшего через стандартный раствор. Сравнение интенсивностей световых потоков осуществляют методами стандартных серий, уравнивания окрасок и разбавления.

В методе *стандартных серий* интенсивность окраски анализируемого раствора вещества сравнивается с интенсивностью окраски стандартных растворов различных концентраций. По закону Бугера при равенстве концентраций растворов их поглощения равны (при прочих равных условиях):

$$A_1 = \epsilon C_1 l, \quad A_2 = \epsilon C_2 l, \quad A_1 = A_2, \quad \epsilon C_1 l = \epsilon C_2 l, \quad C_1 = C_2. \quad (86)$$

При проведении анализа этим методом готовят стандартный раствор вещества, из него приготавливают серию разведений с известной концентрацией и помещают полученные растворы в пробирки одинакового диаметра. Анализируемый раствор наливают в пробирку такого же диаметра, уравнивая тем самым толщину слоя, и сравнивают интенсивность окраски анализируемого раствора с интенсивностью окраски пробирок со стандартными растворами. При равенстве окрасок концентрации растворов равны. Метод стандартных серий имеет невысокую точность (5—10 %) и используется для приближенной оценки содержания веществ.

Метод уравнивания окрасок выполняют на специальных приборах — колориметрах. В этом методе используют зависимость между интенсивностью окраски и толщиной слоя. Если сравнивать два раствора вещества с различным поглощением A_1 и A_2 , то при равенстве поглощений произведение концентрации C_1 на толщину слоя l_1 одного раствора равно произведению концентрации C_2 на толщину слоя l_2 второго раствора: $A_1 = \epsilon C_1 l_1$, $A_2 = \epsilon C_2 l_2$, $A_1 = A_2$; $\epsilon C_1 l_1 = \epsilon C_2 l_2$, $C_1 l_1 = C_2 l_2$, откуда

$$C_2 = C_1 l_1 / l_2. \quad (87)$$

Простейший колориметр Дюбоска (рис. 29а), работающий по методу уравнивания, состоит из двух стеклянных цилиндров 4, которые могут опускаться в стаканчики с растворами 3 — стандартным и анализируемым. Через стаканчики, растворы и стеклянные цилиндры проходят два пучка света от источника 1 и конденсора 2, интенсивность которых сравнивается в окулярном уст-

ройстве 7, 8, 9. При работе с колориметром с помощью ручек 5 с шестернями и зубчатых реек 6 регулируют высоту опускания стеклянных цилиндров, уравнивая окраски световых потоков. После уравнивания по шкалам определяют толщину слоя раствора в каждом стаканчике и рассчитывают концентрацию анализируемого раствора. Точность метода уравнивания окрасок невысока и находится в пределах 5—10 %.

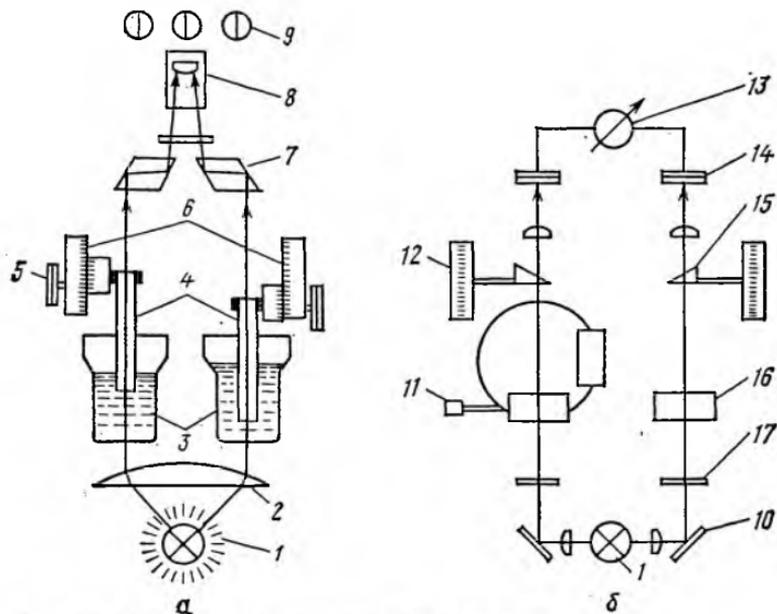


Рис. 29. Схемы колориметрических приборов:
 а — схема колориметра; б — схема фотоколориметра

В *методе разбавления* анализируемый раствор разбавляют в мерном цилиндре растворителем до тех пор, пока интенсивность окраски раствора не уравнивается с окраской стандартного раствора, налитого в цилиндр с таким же диаметром. В этом методе справедливо равенство

$$C_1V_1 = C_2V_2, \quad C_2 = C_1V_1/V_2, \quad (88)$$

где C_1 — концентрация стандартного раствора; C_2 — концентрация анализируемого раствора; V_1 — объем стандартного раствора; V_2 — объем анализируемого раствора.

Визуальный способ измерения интенсивности светового потока используется также в фотометрах. В фотометрах световые потоки уравнивают не с помощью изменения толщины слоя раствора или разбавления, а путем перекрывания части светового потока. Перекрывание части светового потока производится с помощью диафрагмы или оптического клина. На принципе изменения светового потока с помощью диафрагмы работают визуальные фотометры ФМ-56 и ФМС-56. В фотометрах используют две кюветы

или два стаканчика, в один из них наливают анализируемый раствор, в другой — раствор сравнения. Раствор сравнения представляет собой чистый растворитель или раствор реактивов, не содержащий определяемого вещества. Интенсивность световых потоков уравняют с помощью диафрагмы, связанной с отсчетным барабаном. По числу делений отсчетного барабана определяют концентрацию раствора. При расчетах здесь обычно используют калибровочные графики.

Колориметрический анализ используют при проведении анализов, не требующих высокой точности. В биохимии этим методом, например, анализируют содержание гемоглобина в крови. В фармации с помощью колориметрии определяют некоторые примеси в лекарственных препаратах (железо, тяжелые металлы), окраску жидкостей и рН среды.

Анализ примеси железа осуществляют по реакции с сульфосалициловой кислотой. Готовят раствор вещества, к его части добавляют определенные объемы растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака и через 5 мин сравнивают интенсивность полученной окраски с окраской эталонного раствора, содержащего точное количество (0,0003 %) соли Fe^{2+} , и обработанного таким же образом. Интенсивность окраски испытуемого раствора не должна превышать интенсивность окраски эталонного раствора.

Для определения примесей тяжелых металлов используют реакцию с Na_2S , сравнивая окраску, полученную при смешении раствора вещества с разведенной CH_3COOH и 1—2 каплями раствора Na_2S , с окраской эталонного раствора, содержащего точное количество (0,00005 %) соли Pb^{2+} и обработанного аналогично.

Определение рН среды колориметрическим методом проводят, сравнивая окраску индикатора, добавленного в анализируемый раствор, с окраской индикатора, добавленного в буферный раствор с определенным рН среды. При определении рН используют следующие буферные растворы:

0,2 М растворы	область рН
KCl + HCl	1,2—2,2
Гидрофталат калия + HCl	2,2—3,8
Гидрофталат калия + NaOH	4,0—6,2
$KH_2PO_4 + NaOH$	5,6—8,0
$H_3BO_3 + KCl + NaOH$	7,8—10,0

При смешении 0,2 М растворов компонентов в определенных количествах получают буферные растворы с различным рН среды. При колориметрическом определении рН используют индикаторы с переходом окраски в исследуемом диапазоне рН.

65. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ

В фотоколориметрии измерение интенсивности световых потоков проводят с помощью фотоэлементов. Применение фотоэлементов позволило повысить чувствительность и точность фотометрического анализа. В фотоколориметрии для работы используют специальные приборы — фотоколориметры.

Схема фотоколориметра составлена таким образом, что при измерении на приборе фиксируются единицы поглощения анализируемого раствора. Наибольшее распространение получили фотоколориметры, работающие по двухлучевой (дифференциальной) схеме (рис. 29, б). Свет от лампы накаливания (или ртутно-кварцевой лампы) 1 с помощью двух зеркал 10 делится на два параллельных световых потока одинаковой интенсивности. Каждый световой поток проходит через светофильтр 17, кювету 16 с раствором вещества или растворителем (раствором сравнения) и попадает на фотоэлемент 14. Электрический ток фотоэлементов поступает на измерительный прибор 13, где фиксируется разность электрических токов. Интенсивность световых потоков уравнивают с помощью оптических клиньев 15, связанных с отсчетным барабаном 12 со шкалой. В момент равенства световых потоков измерительный прибор 13 устанавливается на нуле и по шкале отсчетного барабана 12 отсчитывают поглощение раствора.

При работе на фотоколориметрах используют три кюветы. В две кюветы наливают раствор сравнения, в третью — анализируемый раствор. Сначала на пути световых потоков ставят кюветы с растворами сравнения, уравнивают интенсивность световых потоков (по нулю измерительного прибора), затем в правый поток ручной поворота кювет 11 вводится кювета с анализируемым раствором и производится измерение поглощения. Кюветы, применяемые в фотоколориметрии, готовят из кварца или специальных сортов стекла. Они имеют определенную толщину, которая учитывается при расчетах. На пути светового потока в фотоколориметрах ставятся светофильтры, которые пропускают определенную часть спектра. Фотоколориметры снабжаются набором светофильтров. Полосы пропускания светофильтров охватывают весь диапазон видимого спектра.

В аналитической практике используют несколько марок фотоколориметров: ФЭК-М; ФЭК-56М; ФЭК-Н-57; ФЭК-60 и др. Их принципиальные схемы одинаковы, но разные марки фотоколориметров отличаются типом фотоэлементов, способом измерения фототока, количеством светофильтров. Так, фотоколориметр ФЭК-Н-57 имеет одиннадцать светофильтров, ФЭК-М — пять, ФЭК-56М — девять, ФЭК-60 — девять, АМФ-69 — пять. Светофильтры имеют узкую полосу пропускания и применяются для выделения области спектра, максимально поглощаемой веществом. Этим уменьшают ошибки и повышают избирательность определений. Светофильтр подбирают экспериментально или руководствуясь табл. 36. Например, при фотометрировании растворов с синей окраской используют желтый светофильтр, поскольку растворы синего цвета поглощают желтую часть спектра.

Фотоколориметры ФЭК-60, АМФ-69 работают в видимой области спектра (400—650 нм), ФЭК-56М, ФЭК-Н-57 — в видимой и ультрафиолетовой областях (325—650 нм). В настоящее время разработаны однолучевой фотоколориметр КФО, работающий в области 450—680 нм, фотоколориметр с цифровым отсчетом поглощения —

КМФЦ-2 (300—650 нм), специализированные фотоколориметры для определения цветности растворов сахара (А1-ЕЦ2-С), лабораторные (ФК-106, БИАН-120).

Определение концентрации растворов на фотоколориметрах производят обычно с помощью калибровочного графика, методом добавок или методом сравнения. При построении калибровочного графика предварительно выясняют подчинение изменений поглощения закону Бугера. Чувствительность фотометрических определений согласно закону Бугера зависит от величины молярного поглощения вещества или продукта его реакции. Руководствуясь

цветом и величиной молярного поглощения, подбирают максимум поглощения (светофильтр), реактив для фотометрических определений, растворитель или экстрагент. Например, для определения Fe^{3+} из двух реактивов — салициловой кислоты ($\epsilon_{FeSal} = 1,6 \cdot 10^3$) и тиоцианата калия ($\epsilon_{Fe(SCN)_3} = 7,0 \cdot 10^3$) — большую чувствительность дает второй ($\epsilon_{Fe(SCN)_3} > \epsilon_{FeSal}$). Определение Fe^{3+} с KSCN лучше вести не в водной ($\epsilon_{Fe(SCN)_3} = 7,0 \cdot 10^3$), а в уксусной среде ($\epsilon_{Fe(SCN)_3} = 1,5 \cdot 10^4$), так как при использовании второго растворителя поглощение комплекса $Fe(SCN)_3$ в два раза больше ($1,5 \cdot 10^4 / 7,0 \cdot 10^3 = 2,1$).

В общем случае чувствительность фотометрического анализа определяют по формуле (89), задав минимальное поглощение A , равное 0,01, при котором еще возможно вести анализ (при $l = 1$ см):

$$C_{min} = A/(\epsilon l) = 0,01/\epsilon. \quad (89)$$

Например, при фотометрическом определении Fe^{3+} с помощью KSCN (в воде) минимально определяемая концентрация Fe^{3+} равна: $C_{min} = 0,01/7000 = 1,4 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Воспроизводимость фотометрического анализа, как отмечалось выше, связана с величиной поглощения анализируемого раствора. Расчеты Н. П. Комаря и В. П. Самойлова показали, что зависимость воспроизводимости (t_s) от поглощения для фотоколориметрии имеет вид, приведенный на рис. 30, из которого можно определить область поглощения A от 0,4 до 1,2 единиц, в которой воспроизводимость наиболее высока ($t_s < 0,4$ %).

Фотоколориметрический анализ отличается высокой чувствительностью (до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³), воспроизводимостью, избирательностью, простотой выполнения, дешевой аппаратурой, благодаря чему получил широкое распространение.

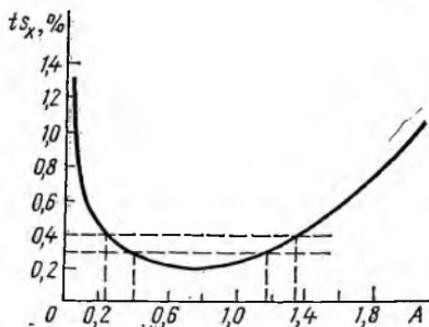


Рис. 30. Зависимость воспроизводимости фотометрических определений от поглощения

66. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

В фотоколориметрах световые потоки, проходящие через кюветы с растворами, имеют широкую полосу спектра — 30—50 нм, поэтому свет здесь не является монохроматическим. Это снижает воспроизводимость и правильность анализа. Более точные данные получают на спектрофотометрах, в которых световой поток, проходящий через кювету, монохроматичен, т. е. имеет одну длину волны. Разложение белого света в спектр на спектрофотометрах производится с помощью призм или дифракционных решеток. Поворачивая призму, на кювету с раствором можно направить световые лучи различных длин волн. Зависимость поглощения раствора вещества от длины волны на графике изображается в виде спектра поглощения вещества, на котором легко выделить максимум поглощения λ_{max} , находящийся при длине волны света, максимально поглощаемой веществом (см. рис. 27). Измерение оптической плотности растворов веществ на спектрофотометрах проводят при длине волны максимума поглощения. Это позволяет анализировать в одном растворе вещества, максимумы поглощения которых расположены при разных длинах волн.

Электронные спектры поглощения характеризуют наиболее высокие энергетические переходы, к которым способен ограниченный круг соединений и функциональных групп. В неорганических соединениях электронные спектры связаны с высокой поляризацией атомов, входящих в молекулу вещества, и обычно появляются у комплексных соединений. Чаще всего появление электронных спектров у комплексных соединений связано со следующими причинами:

1. При комплексообразовании у ионов переходных элементов ($d_1 - d_9$) под влиянием поля лигандов снимается вырождение d -орбиталей и происходит их расщепление на несколько энергетически неравноценных подуровней. В итоге d -электроны в комплексе приобретают возможность, поглотив квант света, перейти с энергетически более низкого подуровня на более высокий; $d' - d''$ -переходы характерны, например, для аммино- и аква- комплексов ионов d -элементов. Эти переходы образуют малоинтенсивные полосы поглощения в видимой области.

2. Лиганды, имеющие заполненные π -орбитали, могут передавать электроны на вакантные орбитали иона металла. Такие комплексы с переносом заряда образуют в спектре максимум поглощения с высокой интенсивностью. К комплексам с переносом заряда, например, относится $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$.

3. Лиганды, имеющие незанятые π -орбитали и высокую π -акцепторную способность, могут принимать на эти орбитали свободные d -электроны ионов металла. Комплексы с донорной (дативной, обратной координационной) связью имеют в спектре интенсивные полосы поглощения. Подобные комплексы образуют, например, 2,2-дипиридил, 1,10-фенантролин и др.

У органических соединений возникновение электронных спектров вызывается переходом электронов с основного на возбужденные уровни. Электронные переходы в органических соединениях классифицируют в зависимости от типа связи, обусловливаемой характером связывающих орбиталей. Связывающие орбитали в соответствии с типом называют σ - (простая связь) и π - (двойная или тройная связь) орбиталями, несвязывающие — n -орбиталями. Связывающие и несвязывающие орбитали заполнены электронами в основном состоянии. При возбуждении электроны переходят на разрыхляющие σ^* - или π^* -орбитали (рис. 31). Электронные спектры поглощения по типу перехода электронов можно классифицировать следующим образом:

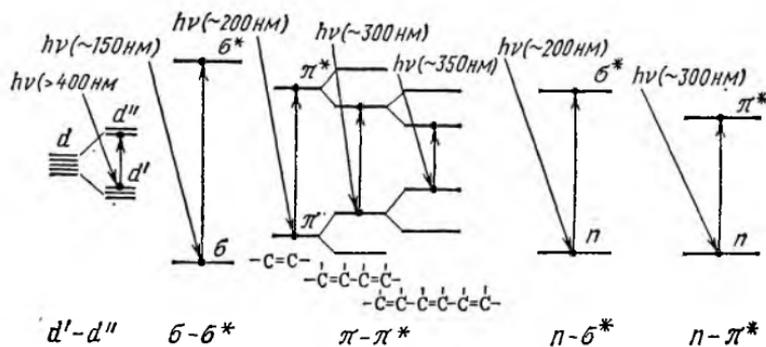


Рис. 31. Типы электронных переходов

1. Переходы типа $\sigma \rightarrow \sigma^*$ наблюдаются у насыщенных соединений с σ -связью ($-C-C-$; $-C-O-$; $-C-N$). Орбитали σ и σ^* имеют разность уровней энергии 838—1047,5 кДж/моль. Электроны при переходе со связывающей σ - на разрыхляющую σ^* -орбиталь поглощают кванты соответствующей высокой энергии в дальней УФ-области спектра (100—150 нм). Поэтому максимумы поглощения соединений с σ -связью расположены в дальней УФ-области и аналитического значения пока не имеют ввиду сложности снятия спектров (вакуумные спектрофотометры).

2. Переходы электронов типа $\pi \rightarrow \pi^*$ сопровождаются поглощением квантов света с меньшей энергией в связи с большей подвижностью π -электронов. Обычно эти переходы происходят в области 150—200 нм (энергия перехода 586,6—838 кДж/моль) и также имеют малое аналитическое значение, так как серийные спектрофотометры работают в области спектра, начиная со 180—200 нм. Значительные сдвиги полос поглощения в ближнюю УФ-область спектра происходят при появлении сопряженных π -связей. Сопряжение вызывает расщепление π -орбиталей (рис. 31), что приводит к появлению у них верхних и нижних подуровней. Переход

электронов с верхнего подуровня связывающей π -орбитали на нижний подуровень несвязывающей π^* -орбитали требует значительно меньшей энергии по сравнению с $\pi - \pi^*$ -переходом в одинарной π -связи. Увеличение числа сопряженных π -связей приводит к дальнейшему снижению энергии, необходимой для $\pi - \pi^*$ -перехода электронов, и максимум в спектре поглощения сдвигается в ближнюю УФ- и даже в B -область спектра. Полосы поглощения, вызванные сопряжением, называют K -полосами. K -Полосы обладают высокой интенсивностью ($\epsilon_{\max} - 5000-200\ 000$) и широко используются для целей спектрофотометрического анализа.

Высоким поглощением, благодаря сопряжению, обладают ароматические соединения. Например, бензол поглощает при $\lambda = 180$ нм ($\epsilon = 60\ 000$), $\lambda = 203,5$ нм ($\epsilon = 7400$). Увеличение числа конденсированных бензольных колец приводит к сдвигу K -полос в ближнюю УФ- и B -области спектра (например, тетрацен имеет оранжевый цвет). У ароматических соединений кроме K -полос наблюдаются так называемые B -полосы, вызванные перемещением электронов вдоль цепи сопряжения. B -полосы имеют в спектре невысокую интенсивность ($\epsilon - 200 \div 3000$). В спектре бензола B -полоса находится при $\lambda - 255$ нм.

3. Переходы электронов типа $n - \sigma^*$ и $n - \pi^*$ требуют меньшей энергии по сравнению с $\sigma - \sigma^*$ и $\pi - \pi^*$ -переходами (рис. 31). Эти переходы появляются в органических соединениях с гетероатомами — Cl, N, S, O и др., обладающими свободными электронными парами, расположенными на несвязывающих n -орбиталях. Полосы $n - \sigma^*$ расположены на границе дальней и ближней УФ-области (150—250 нм), полосы $n - \pi^*$, называемые R -полосами, располагаются в ближней УФ-области. R -Полосы имеют невысокую интенсивность ($\epsilon < 2000$). Некоторые полосы поглощения функциональных групп органических соединений приведены в табл. 37.

Таблица 37

Некоторые полосы поглощения основных функциональных групп

Тип связи	Тип перехода	λ_{\max} , нм	Тип связи	Тип перехода	λ_{\max} , нм
	$\sigma - \sigma^*$	125—190		$\pi - \pi^*$	200—250
	$\pi - \pi^*$	160—200		$n - \pi^*$	270—330
	$n - \pi^*$	270—300		$\pi - \pi^*$	200—250
	$n - \pi^*$	170—190			230—280
	$n - \pi^*$	210—230		$\pi - \pi^*$	214—250
		230—250		$\pi - \pi^*$	220—260
	$\pi - \pi^*$	190—210		$n - \pi^*$	300—320

На положение и интенсивность полос поглощения большое влияние оказывают электронодонорные ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$) и электроноакцепторные ($-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{N}}$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{COH}$) заместители, вводимые в молекулу органического соединения. Они вызывают смещение σ -, π - и π -электронов (поляризацию молекул), снижая энергию соответствующих переходов. Как правило, введение таких заместителей приводит к смещению полос поглощений веществ в длинноволновую область спектра, называемую *батохромным*. Кроме того, такие заместители, увеличивая делокализацию электронов, усиливают вероятность электронных переходов и повышают интенсивность полос поглощения. Этот эффект называют *гиперхромным* эффектом заместителя. Например, введение в бензол ($\lambda = 255$ нм, $\epsilon = 230$) гидроксильной группы OH вызывает (у фенола) сдвиг V -полосы до 270 нм и увеличение молярного поглощения ($\epsilon = 1450$).

На положение и интенсивность полос поглощения сильно влияют процессы ионизации и комплексообразования. При ионизации по кислотному типу в молекуле появляется дополнительная неподеленная пара электронов, что приводит к дополнительной батохромному сдвигу и повышению интенсивности полосы поглощения. Например, ионизация фенола приводит к сдвигу V -полосы до 289 нм и повышению ее интенсивности ($\epsilon = 2600$). Ионизация по основному типу (протонизация) часто может привести к обратному эффекту. Присоединение протона, например, к анилину ($\lambda = 280$ нм, $\epsilon = 1430$) (образование анилий-иона) приводит к сдвигу полосы поглощения ($\lambda = 254$ нм) в более дальнюю УФ-область (*гипсохромный* эффект) и уменьшению интенсивности полосы до молярного поглощения ϵ , равного 160 (*гипохромный* эффект). При протонизации анилина неподеленная пара азота аминогруппы связывается с протоном, что приводит к снижению влияния заместителя.

Комплексообразование органических лигандов с ионами металлов оказывает влияние на спектры поглощения лигандов. Это влияние проявляется особенно сильно в том случае, если донорно-акцепторная связь комплекса образуется за счет неподеленной пары электронов лиганда, входящих в его сопряженную систему. Например, в образовании ализарината алюминия принимают участие неподеленные электроны атомов кислорода ализарина. Поскольку пара электронов кислорода входит в систему сопряжения ализарина, ее вовлечение в координационную связь сопровождается дальнейшей делокализацией π -связей лиганда. Это приводит к смещению полосы поглощения ализарина и увеличению ее интенсивности. Так как при комплексообразовании связывается неподеленная пара гетероатома, смещение полосы может иметь и гипсохромный характер. Комплексообразование часто также приводит к расширению полосы поглощения.

В спектре многих веществ имеется несколько полос поглощения. Отнесение полос к $\pi - \pi^*$ - или $n - \pi$ -переходам можно осуще-

ствить с помощью правила Мак-Конелла — при переходе от неполярного к полярному растворителю (связывание n -электронов растворителем) полосы, характерные для $n - \pi$ -переходов, сдвигаются в сторону более коротких волн, характерные для $\pi - \pi^*$ -переходов — в сторону более длинных волн. Характерным признаком $n - \pi^*$ -перехода является также исчезновение полосы поглощения в кислой среде вследствие протонирования n -электронов неподеленной пары.

Для спектрофотометрических измерений в УФ- и В-областях применяется два типа приборов — нерегистрирующие и регистрирующие спектрофотометры. Широкое распространение получили нерегистрирующие спектрофотометры, в которых результат наблюдают на шкале прибора визуально.

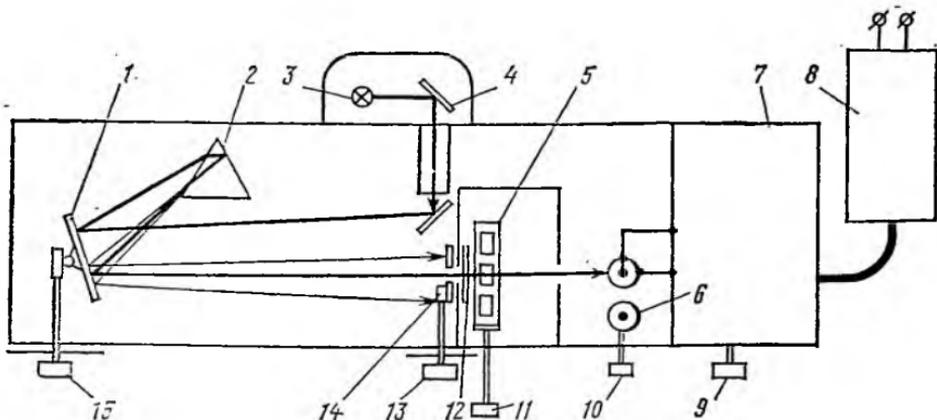


Рис. 32. Схема нерегистрирующего УФ-спектрофотометра:

1 — зеркало развертки; 2 — призма; 3 — лампа; 4 — зеркало; 5 — кюветы; 6 — фотоэлементы; 7 — усилитель; 8 — стабилизатор; 9 — ручка установки нуля; 10 — ручка смены фотоэлементов; 11 — ручка смены кювет; 12 — светофильтр; 13 — ручка установки ширины щели; 14 — щель; 15 — барабан

Нерегистрирующие спектрофотометры типов СФ-4А, СФ-16, СФ-26 сконструированы по однолучевой схеме (рис. 32). Полихроматический (белый) свет от лампы накаливания (область от 320 нм), или дейтериевой (либо водородной) лампы 3 (область от 190 до 320 нм), поступает на входную щель, зеркала 1, 4 и кварцевую призму 2, разлагающую полихроматический свет в спектр. Свет отражается от посеребренной задней стенки призмы, проходит снова через нее, отражается от зеркала 1 и поступает на выходную щель 14, вырезающую узкий монохроматический участок спектра. Монохроматический свет проходит через светофильтр 12, кювету с раствором 5 и попадает на фотоэлемент 6. Ток фотоэлемента усиливается и идет на отсчетное устройство, построенное по принципу компенсации фототока. Свет разных длин волн попадает на выходную щель при вращении зеркала 1, соединенного с барабаном длин волн 15.

При работе на спектрофотометре в кюветную камеру помещают кювету с раствором сравнения и кювету с раствором вещества. Вращением барабана 15 устанавливают нужную длину волны. Сначала в световой поток помещают кювету с раствором сравнения и с помощью регулятора ширины щели 13 приводят к нулю стрелку измерительного прибора. Затем в световой поток помещают кювету с раствором и отсчетным потенциометром приводят измерительный прибор к нулю. Со шкалы отсчетного потенциометра снимают показания поглощения. При работе на спектрофотометрах применяют

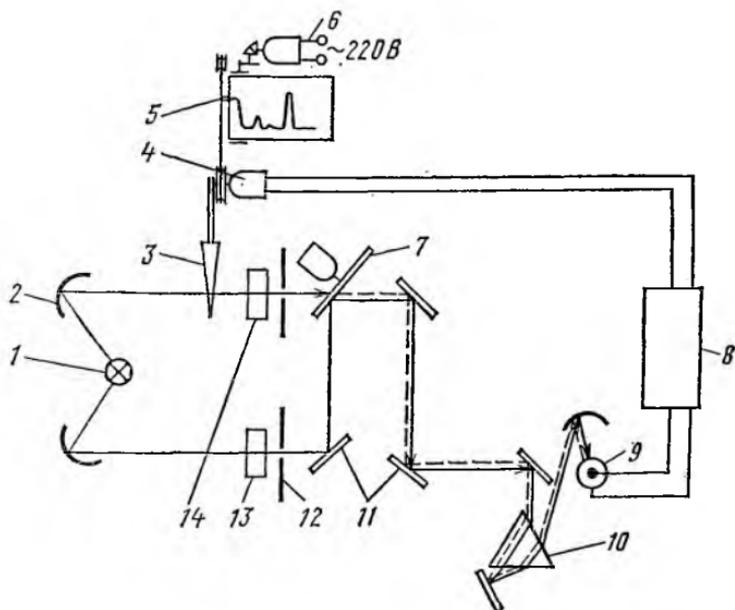


Рис. 33. Схема регистрирующего спектрофотометра:

1 — лампа; 2 — зеркало; 3 — оптический клин; 4 — балансировый двигатель самописца; 5 — перо самописца; 6 — лентопротяжной двигатель самописца; 7 — модулятор луча; 8 — усилитель; 9 — фотоприемник; 10 — призма; 11 — зеркала; 12 — щель; 13 — образец; 14 — основа образца

кварцевые кюветы, пропускающие УФ-излучение. Кроме однолучевых нерегистрирующих в СССР производятся двухлучевые спектрофотометры с автоматической регистрацией спектра — СФ-8, СФ-9 (в УФ- и В-областях), СФ-18 (в В-области). В двухлучевых приборах кюветы с раствором вещества и растворителем ставятся в соответствующие лучевые потоки и на самописец поступает усиленный разностный ток от фотоэлементов (рис. 33).

Спектрофотометр является сложным и дорогим прибором. Перед работой на нем необходимо внимательно ознакомиться с инструкцией пользования, чтобы не вывести прибор из строя.

Расчет концентраций веществ по данным поглощения, полученным на спектрофотометре, производят с помощью калибровочных

графиков или по закону Бугера (если известна величина молярного или удельного поглощения). При расчете по закону Бугера применяют формулы:

при использовании $E_{1\%}$:

$$C = \frac{AP}{aE_{1\%}l},$$

при использовании ϵ :

$$C = \frac{APM}{ae\epsilon l10}, \quad (90)$$

где M — молярная масса вещества; P — разведение; l — ширина кюветы; a — навеска.

Таблица 38

Максимумы поглощения, молярные и удельные показатели поглощения некоторых веществ

Вещество	λ_{max} , нм	ϵ	$E_{1\%}$	Растворитель
Витамин А	326	—	1550	Спирт
Витамин В ₁₂	361	—	207	Вода
K ₂ CrO ₄	370	4900	—	Вода, NaOH
K ₂ Cr ₂ O ₇	455	1800	—	Вода, 0,9 н. H ₂ SO ₄
[Cu (NH ₃) ₂] Cl ₂	620	120	—	Вода, 3 н. HNO ₃
[Fe (SCN) ₃]	480	6300	—	Вода, кислая среда
KMnO ₄	525	2020	—	Вода
Ацетон	270	15,8	—	Спирт
Пиридин	250	2000	—	Гексан
Хинолин	311	6300	—	Гексан
Акридин	252	170000	—	Спирт

Максимумы поглощения, молярные и удельные показатели поглощения некоторых веществ приведены в табл. 38. Растворители, применяемые для спектрофотометрических определений, имеют определенные пределы пропускания, ограниченные собственным поглощением растворителя. Нижние пределы пропускания некоторых растворителей приведены в табл. 39.

Таблица 39

Нижние пределы пропускания некоторых растворителей

Растворитель	Нижний предел пропускания, нм	Растворитель	Нижний предел пропускания, нм
Вода	200	Бензол	280
Этанол	210	Дихлорэтан	260
Эфир	215	Уксусная кислота	250
Хлороформ	250	Ацетон	300
Четыреххлористый углерод	260	Диметилформамид	270

Спектроскопия в УФ- и В-областях получила широкое распространение для изучения структуры неорганических и органических соединений, идентификации веществ и их количественного определения. Со структурой тесно связан характер спектров поглощения, местоположение и интенсивность максимумов поглощения, сдвиги максимумов поглощения в различных растворителях. Идентификацию вещества производят по совпадению спектра поглощения вещества со спектром стандартного образца. Количественное определение основано на измерении интенсивности максимума поглощения.

67. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

В ИК-спектроскопии используют молекулярные — колебательные и вращательные спектры поглощения. Каждый основной электронный уровень имеет серию колебательных подуровней, состоящих из нескольких вращательных подуровней энергии. Находясь на основном уровне, электрон может, поглотив квант теплового излучения с низкой энергией, разместиться на одном из колебательных и в нем на одном из вращательных подуровней. Колебательные переходы сопровождаются малым изменением энергии (4,19—41,9 кДж/моль) и проявляются в средней и ближней ИК-области ($\lambda = 1—40$ мкм), вращательные — требуют энергии меньше ($< 4,19$ кДж/моль) и проявляются в дальней ИК-области ($\lambda = 40—200$ мкм) (рис. 34).

ИК-спектры обычно имеют несколько полос поглощения, характеризующих каждый тип связи или функциональную группу, что осложняет их интерпретацию.

ИК-спектр проявляется у молекул, в процессе колебания которых изменяется электрический момент диполя. Все колебания молекул делят на два типа — валентные и деформационные (рис. 35). При валентных колебаниях изменяется только длина связей в молекуле, углы между связями остаются практически неизменными. Валентные колебания могут быть симметричными и антисимметричными. При деформационных колебаниях изменяются углы между связями, длина связей практически не меняется. Деформационные колебания могут быть двух типов — плоскостные (в одной плоскости) и внеплоскостные (в не-



Рис. 34. Электронные энергетические уровни

скольких плоскостях). Тип деформационного колебания связан с его характером (ножничное, веерное, крутильное, маятниковое) (рис. 35).

Так как каждое колебание в молекуле связано и с валентными, и с деформационными колебаниями, в колебательном спектре функциональной группы наблюдается несколько полос поглощения, одни из которых (с большей энергией) отвечают валентным колебаниям, другие (с меньшей энергией) — деформационным. В любом ИК-спектре вследствие этого имеется область валентных, плоскостных деформационных и внеплоскостных деформационных колебаний. Кроме того, в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения скелета органической молекулы (в области 1500—700 см^{-1}). Спектр в этой области сильно изменяется даже при небольших структурных преобразованиях молекул, поэтому ее называют областью «отпечатков пальцев», поскольку она

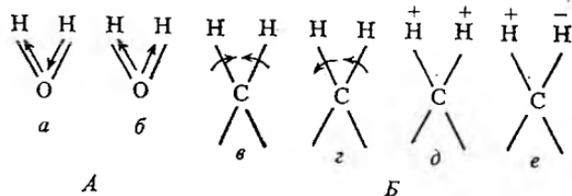


Рис. 35. Валентные и деформационные колебания:

А — валентные: а — антисимметричные; б — симметричные; Б — деформационные: в — ножничное; г — маятниковое; д — веерное; е — крутильное

применяется для целей идентификации. Области поглощения отдельных функциональных групп и структурных элементов молекул приведены на рис. 36.

Полоса поглощения в ИК-спектре (как и в УФ-спектре) характеризуется длиной волны (частотой колебаний) в максимуме, интенсивностью поглощения, полушириной полосы, интегральной интенсивностью (см. рис. 27). ИК-спектры обычно градуируют в волновых числах $1/\lambda = \bar{\nu}$ (λ — длина волны) и обозначают в см^{-1} (обратных сантиметрах). Интенсивность поглощения полосы в максимуме подчиняется закону Бугера и характеризуется молярным поглощением ϵ . Полуширина полосы $\Delta\nu_{1/2}$ измеряется на уровне с интенсивностью поглощения $1/2 A$; интегральная интенсивность представляет собой суммарную площадь полосы поглощения.

Спектрофотометры ИК-области спектра последних моделей работают по двухлучевой схеме. Наибольшее распространение из отечественных приборов получили спектрофотометры ИКС-14, ИКС-21, ИКС-22, ИКС-24, ИКС-29. У ИК-спектрофотометров наиболее дорогими являются оптические детали, источники и приемники ИК-излучения. Оптическая часть ИК-спектрофотометров изготавливается из материалов, пропускающих инфракрасное излучение. Чаще всего для изготовления призм, кювет, линз в ИК-спектрофотометрах используют стекло (пропускает лучи с длиной волны до 2,5 мкм), кварц (до 3,5 мкм), NaCl (до 15 мкм), KBr (до 27 мкм), LiF (до 6 мкм), CaF₂ (до 9 мкм). Многие ИК-спектрофотометры снабжаются набором призм и кювет, изготовленных из разных материалов.

В качестве источника теплового излучения применяют прессованные стержни, изготавливаемые из тонкоизмельченной смеси оксидов циркония, тория, церия (штифты Нернста) и способные при накаливании электрическим током до 1500 °С испускать равномерное излучение. Кроме того, используют силитовые стержни (глобары), изготавливаемые из карбида кремния.

Приемниками излучения служат термоэлементы, действие которых основано на генерации электродвижущей силы при нагревании места спая двух металлов, и болометры, меняющие сопротивление электрическому току при изменении температуры. В термоэлементах используют термопары — медь—константан, серебро—висмут,

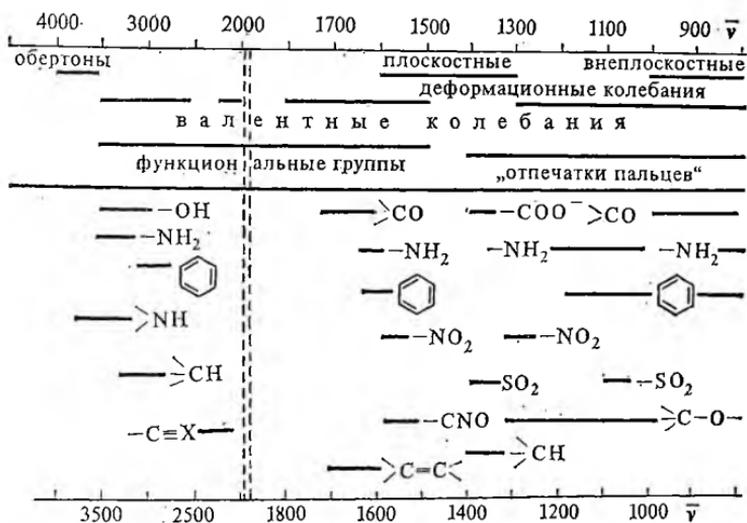


Рис. 36. Области колебаний в ИК-спектре

сурьма—висмут; термопару помещают в вакуумную колбу с впаиным окошком, прозрачным для ИК-излучения. Болометры представляют собой тонкие металлические пленки, изготовленные из золота, висмута, сурьмы, нанесенные на непроводящую подложку и почерненные для повышения термочувствительности. При изменении температуры сопротивление болометра меняется и эти изменения регистрируются мостовой схемой.

Спектрофотометр ИКС-14 (и другие модификации ИК-спектрофотометров отечественного производства) работает по следующей схеме (рис. 37). Тепловое излучение от накаливаемого глобара или штифты Нернста 1 поступает на два зеркала 2, образующих два канала излучения — канал образца и канал сравнения, в которых установлены кюветы с анализируемым образцом 14 и с растворителем или основой 3. Тепловое излучение обоих каналов проходит через кюветы, щели 13 и с помощью системы зеркал 11 и прерывателя 12 попеременно поступает в монохроматор. Пройдя призму 8

и выходную щель 6 монохроматора, излучение попадает на приемную площадку болометра 7. Поворотом одного из зеркал 9 монохроматора на выходную щель и на болометр подается излучение разных длин волн.

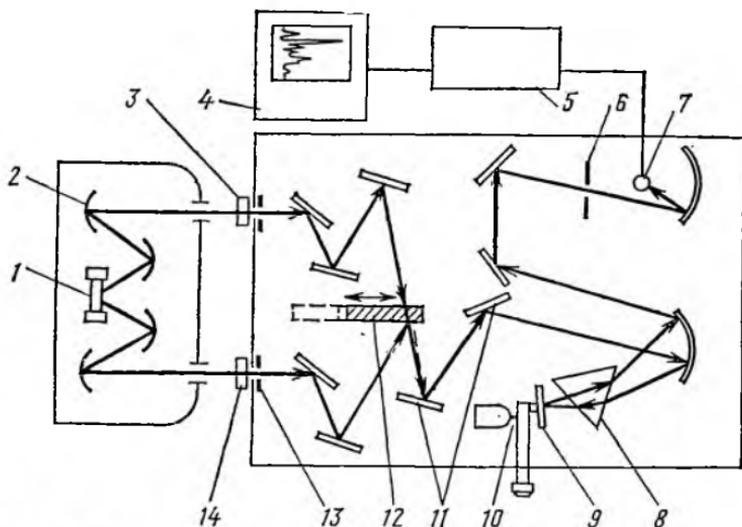


Рис. 37. Схема ИК-спектрофотометра

Болометр включен в измерительную схему 5, связанную с самописцем 4. Движение последнего скоординировано с механизмом развертки спектра 10, который вращает зеркало, разворачивающее спектр на выходной щели. Разность поглощения образца и основы регистрируется самописцем на диаграммной ленте в виде спектра анализируемого образца (рис. 38).

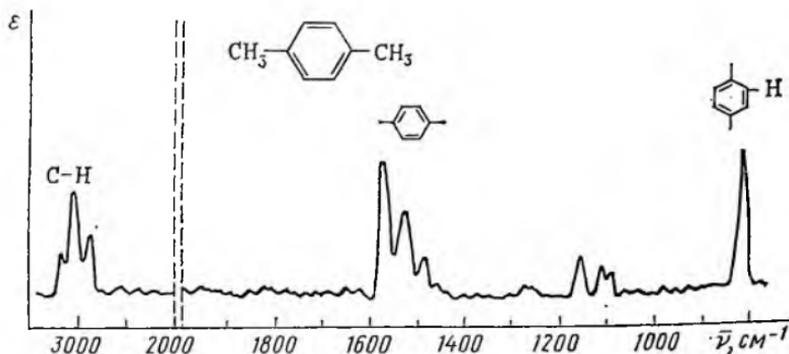


Рис. 38. ИК-спектр 1,4-диметилбензола

При проведении спектрофотометрического анализа в ИК-области анализируемый образец вещества (точная навеска) растирают с очищенным вазелиновым маслом и в виде суспензии помещают в кювету либо запрессовывают в таблетку из бромида калия, либо раство-

ряют в подходящем органическом растворителе (гексан, хлороформ, четыреххлористый углерод). Вазелиновое масло, бромид калия и органические растворители прозрачны в большинстве областей ИК-спектра. Воду в качестве растворителя в ИК-спектрофотометрии не используют, так как она растворяет материал кюветы и непрозрачна в области поглощения гидроксильной группы.

ИК-спектрофотометрия является одним из основных методов установления структуры веществ (см. рис. 40). Высокая характеристичность полос поглощения функциональных групп и разных веществ создает большие возможности для ее применения в анализе смесей. При количественном анализе методом ИК-спектрофотометрии используют закон Бугера, которому подчиняется интенсивность поглощения полос. Метод ИК-спектрофотометрии широко также используется для идентификации веществ по ИК-спектрам.

68. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Фотометрический метод имеет большое количество различных модификаций, использование которых зависит от типа решаемых задач. Чаще всего его применяют для определения концентрации веществ и их смесей в растворах, идентификации веществ, установления их аналитических констант и исследования состава.

Определение концентрации веществ в растворах проводят с помощью молярных и удельных показателей поглощения, калибровочного графика, добавок, сравнения, дифференциальной фотометрии и фотометрического титрования.

Удельные и молярные показатели поглощения позволяют рассчитать концентрацию растворов по поглощению, определенному спектрофотометрическим путем при длине волны, соответствующей максимуму поглощения. При этом расчеты ведут по уравнению Бугера.

Калибровочные графики в основном применяют в фотоколориметрии, используя для их построения поглощение серии стандартных растворов вещества с известной концентрацией (см. рис. 22). Затем измеряют поглощение анализируемого раствора и по калибровочному графику определяют его концентрацию. Для повышения точности анализа используют уравнения калибровочного графика (см. гл. VII § 58).

Добавка стандарта определяемого вещества к анализируемому раствору упрощает и ускоряет проведение анализа. Отвешивают точное количество стандарта определяемого вещества, вводят его в анализируемый раствор, затем измеряют поглощение раствора без добавки A_0 и раствора с добавкой A_1 . Увеличение поглощения в растворах с добавкой $A_1 - A_0$ пропорционально разности концентраций раствора с добавкой и раствора без добавки вещества $C_1 - C_0$. Если при этом закон Бугера не искажается, то справедлива пропорция

$$A_0/C_0 = A_1 - A_0 / (C_1 - C_0),$$

откуда

$$C_0 = A_0 (C_1 - C_0) / (A_1 - A_0). \quad (91)$$

Сравнение со стандартом используют в том случае, если имеется стандартный раствор вещества с известной концентрацией C_0 . На приборе измеряют поглощение анализируемого A_1 и стандартного раствора A_0 , затем по пропорции

$$A_1 / A_0 = C_1 / C_0, \quad C_1 = A_1 C_0 / A_0 \quad (92)$$

рассчитывают концентрацию анализируемого раствора.

Дифференциальная фотометрия позволяет расширить диапазон фотометрических определений. В качестве раствора сравнения в этом методе используют не растворитель, а раствор определяемого вещества с известной концентрацией (раствор сравнения).

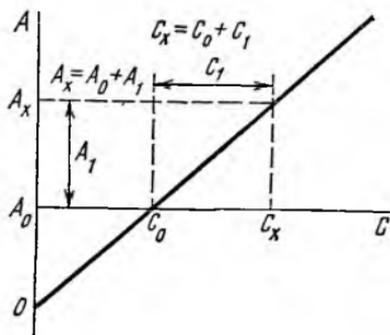


Рис. 39. Калибровочный график дифференциальной фотометрии

Например, если раствор сравнения имеет поглощение $A_c = 1,1$, анализируемый раствор $A_x = 1,8$, то при измерении на приборе поглощения анализируемого раствора относительно раствора сравнения получают разность поглощений: $A_p = A_x - A_c = 1,8 - 1,1 = 0,7$. При этом снижается ошибка анализа растворов с высокими концентрациями определяемого вещества.

Результат анализа в дифференциальной фотометрии рассчитывают по калибровочному графику, который строят, измеряя погло-

щение серии стандартных растворов вещества относительно раствора сравнения (рис. 39). На графике нулевому поглощению A_0 отвечает концентрация раствора сравнения C_0 . Поглощение анализируемого раствора $A_x = A_0 + A_1$ (A_1 — прирост поглощения) соответствует его концентрации $C_x = C_0 + C_1$ (C_1 — прирост концентрации).

Для расчета концентрации также используют аналитический фактор F :

$$C_x = A_x F + C_0, \quad (93)$$

где A_x — поглощение анализируемого раствора, измеренное по отношению к раствору сравнения; F — аналитический фактор; C_0 — концентрация вещества в растворе сравнения.

Аналитический фактор F , соответствующий единице концентрации вещества, получают измерением поглощения A_k — ряда растворов с известной концентрацией C_c по отношению к раствору сравнения с концентрацией C_0 . Расчет фактора производят по формуле

$$F = (C_c - C_0) / A_k. \quad (94)$$

Обычно используют среднее значение фактора F , полученное при измерениях растворов с различной концентрацией.

Фотометрическое и спектрофотометрическое титрование основано на фотометрическом способе индикации точки эквивалентности в титриметрическом анализе. Для применения фотометрического титрования необходимо, чтобы один из компонентов реакции — либо определяемое вещество, либо титрант, либо продукт — обладал оптическим поглощением. Так как при титровании происходят изменения концентрации определяемого вещества, титранта и продуктов реакции, в титруемом растворе будут наблюдаться изменения поглощения.

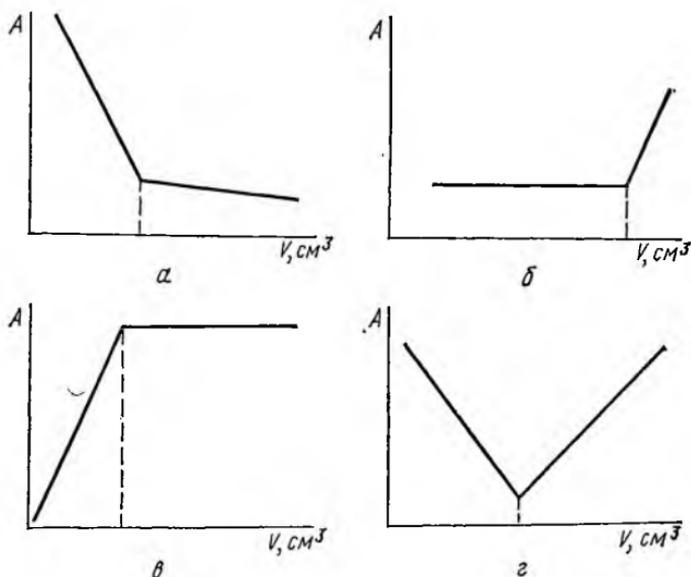


Рис. 40. Кривые фотометрического титрования

Построив график зависимости поглощения от объема титранта, определяют точку перегиба кривой титрования, которая является точкой эквивалентности. Характер изменений оптической плотности меняется в зависимости от поглощающего компонента реакции. Рассмотрим наиболее часто встречающиеся случаи кривых фотометрического титрования (рис. 40).

По поглощению анализируемого вещества (рис. 40, а). По мере титрования концентрация вещества уменьшается и достигает минимума в точке эквивалентности. Поглощение раствора также уменьшается, достигает минимума в точке эквивалентности, затем остается неизменным (или незначительно уменьшается вследствие разведения). Перегиб кривой титрования является точкой эквивалентности. Так как в перегибе поглощение раствора может изменяться плавно, точку эквивалентности определяют, продолжив прямые участки кривой титрования до пересечения.

По поглощению титранта (рис. 40, б). Пока происходит взаимодействие титранта с веществом, титрант в растворе отсутствует

и поглощение раствора не изменяется. После достижения точки эквивалентности в растворе появляется избыток титранта, концентрация его по мере титрования растет, соответственно увеличивается поглощение.

По поглощению продукта реакции (рис. 40, в). По мере титрования концентрация продукта реакции возрастает, поглощение раствора также увеличивается. После достижения точки эквивалентности вследствие прекращения образования продукта реакции поглощение раствора остается неизменным.

По поглощению и анализируемого вещества и титранта (рис. 40, г). До достижения точки эквивалентности поглощение раствора уменьшается вследствие уменьшения концентрации вещества; после достижения точки эквивалентности — увеличивается

вследствие возрастания концентрации титранта. Определение объема титранта в точке эквивалентности при фотометрическом титровании проводят графически (рис. 41); по точке M пересечения прямых участков кривой титрования, соответствующей объему V_x титранта, или с помощью системы двух уравнений, описывающих прямые участки кривой титрования до и после точки эквивалентности:

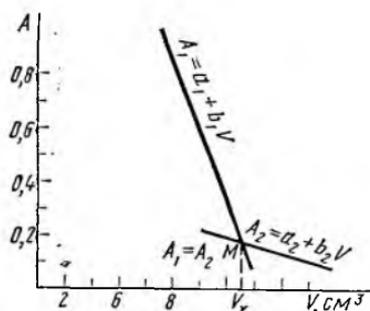


Рис. 41. Уравнения кривой фотометрического титрования

$$A_1 = a_1 + b_1V; \quad (95)$$

$$A_2 = a_2 + b_2V, \quad (95a)$$

где A_1 — поглощение раствора, соответствующее определенному объему V добавленного титранта до точки эквивалентности; A_2 — поглощение раствора, соответствующее определенному объему V добавленного титранта после точки эквивалентности; a_1, b_1, a_2, b_2 — коэффициенты уравнений.

Коэффициенты уравнений рассчитывают методом наименьших квадратов или методом средних (см. гл. VII § 58), затем находят добавленный объем титранта V по точке пересечения прямых, в которой поглощение A_1 равно A_2 , а V одинаков:

$$A_1 = A_2, \quad a_1 + b_1V = a_2 + b_2V.$$

$$V = \frac{a_1 - a_2}{b_2 - b_1}. \quad (96)$$

Зная объем титранта, рассчитывают концентрацию раствора. В зависимости от типа применяемого прибора различают *фотометрическое* титрование (проводится на фотоколориметре), *спектрофотометрическое* титрование (проводится на спектрофотометре). Для проведения фотометрического титрования разработаны специальные титраторы — Т-107; ФЭТ-УНИИЗ (рис. 42), в которых свет от источника излучения 1, через конденсор 2, светофильтр 3 поступает на кювету с титруемым раствором 8 и фиксируется фотоэлементом 5, ток которого регистрируется измерительным прибором.

ром 6. Раствор в кювете перемешивается магнитной мешалкой 7, титрование раствора производится блоком автоматического титрования 4.

Анализ смесей веществ может быть осуществлен прямой и экстракционной фотометрией. Количественное определение веществ в смеси прямой фотометрией возможно в том случае, если анализируемые вещества имеют максимумы поглощения, отличающиеся друг от друга. Здесь возможны два варианта: а) спектры поглощения компонентов смеси не налагаются друг на друга; б) происходит частичное наложение спектров поглощения.

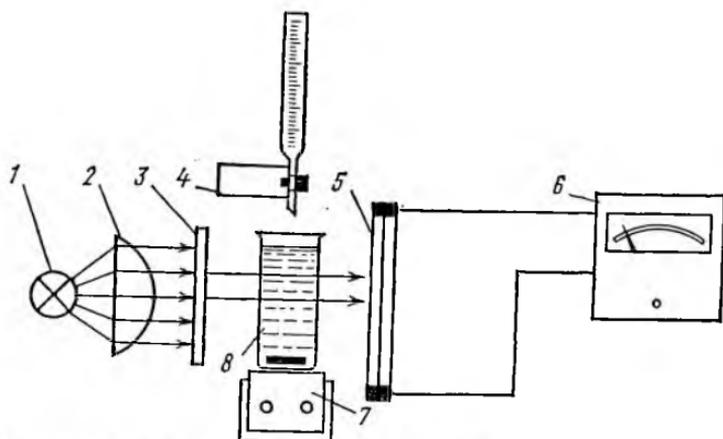


Рис. 42. Схема фотометрического титратора

В первом случае поглощение одного компонента не мешает поглощению других, и определение веществ может быть произведено спектрофотометрическим путем при длинах волн, соответствующих их максимумам поглощения. Если максимумы поглощения веществ лежат в областях пропускания, характерных для разных светофильтров, то можно использовать фотоколориметры. По данным табл. 40 можно подобрать светофильтры, пропускающие свет только в области поглощения одного из компонентов смеси.

Сложнее выполняется анализ смеси двух компонентов В и D, спектры поглощения которых налагаются друг на друга. В этом случае поглощение в области максимума является суммой поглощений компонентов В и D. Анализ при этом осуществляют с помощью калибровочных графиков (рис. 43).

Для проведения анализа готовят разведения стандартных растворов компонентов В и D; измеряют поглощение разведений раствора В при длине волны λ_B и λ_D ; поглощение разведений раствора D — при длине волны λ_D и строят калибровочные графики. Затем измеряют поглощение A_B^B анализируемого раствора при длине волны λ_B и, пренебрегая поглощением компонента D, по значению A_B^B получают расчетную точку M для компонента В. Опуская

перпендикуляр из точки M на калибровочный график компонента B при длине волны λ_D , определяют его поглощение A_B^D при λ_D и концентрацию C_B (рис. 43, а). Затем измеряют оптическую плотность раствора смеси компонентов при длине волны λ_D (рис. 43, б). Зная, что измеренная величина A_x представляет собой сумму поглощений ($A_x = A_B^D + A_D$), рассчитывают поглощение $A_D = A_x - A_B^D$. По значению A_D находят из калибровочного графика значение концентрации C_D .

Таблица 40

Максимумы пропускания светофильтров фотоколориметров и фотометров

ФЭК-54		ФЭК-Н-57		ФМ-56		ФЭК-60	
№ фильтра	Максимум поглощения, нм						
1	315	0	Нейтральный	1	726	1	364
2	364	1	нейтральный	2	635	2	390
3	400	2	360	3	619	3	450
4	434	3	413	4	574	4	520
5	490	4	453	5	533	5	590
6	540	5	508	6	496	6	670
7	582	6	536	7	465	7	750
8	597	7	584	8	432	8	870
9	630	8	610			9	980
			656				

Широкое распространение в анализе смесей получил *экстракционно-фотометрический* метод, при проведении которого часть

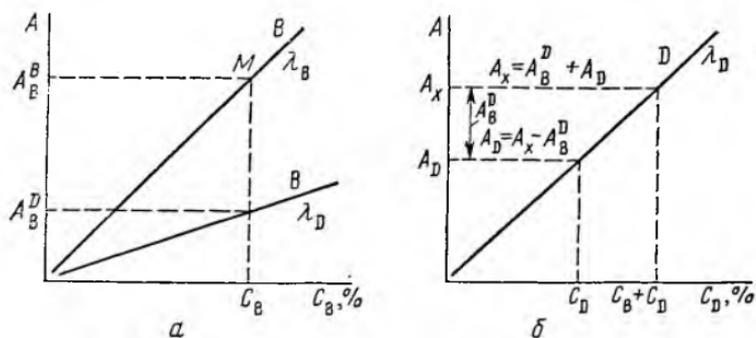


Рис. 43. Анализ смеси двух веществ с помощью калибровочных графиков

веществ или одно соединение экстрагируют подходящим органическим растворителем, разделяя таким образом смесь, и затем фотометрическим способом определяют концентрацию проэкстрагированного вещества в органической фазе или оставшегося вещества — в водной фазе. Наиболее часто для проведения экстракционно-фотометрического анализа используют получение цветных комплексов, которые имеют высокое светопоглощение и, как правило, хо-

рошо растворимы в органических растворителях. При экстракционно-фотометрическом методе часто удается провести концентрирование определяемого вещества, что повышает чувствительность метода. Таким способом можно провести определение микрокомпонента в присутствии больших количеств второго компонента. Например, микроколичества Cu^{2+} в присутствии Ni^{2+} и Co^{2+} можно определить экстракцией хлороформным раствором диэтилдитиокарбамината свинца $(\text{ДДТК})_2\text{Pb}$. При этом Cu^{2+} в виде комплекса с ДДТК переходит в хлороформ, Ni^{2+} и Co^{2+} остаются в водном растворе.

Ввиду того, что точность фотометрических измерений зависит часто от настройки используемого прибора, в практике фотометрического анализа начали применяться *стандартные образцы* веществ. Их готовят путем тщательной очистки. При проведении анализа на приборе измеряют поглощение A_n раствора анализируемого вещества и A_c раствора стандартного образца концентрации C_c . Содержание вещества C_n определяют по формуле

$$C_n = A_n C_c / A_c. \quad (97)$$

В качестве стандарта также может быть использован раствор постороннего химически стойкого вещества — посторонний стандарт. С помощью постороннего стандарта осуществляют привязку (пересчет) показаний любого другого прибора к показаниям прибора, на котором разрабатывалась методика анализа. Часто в качестве постороннего стандарта применяют 0,004%-ный раствор хромата калия K_2CrO_4 в 0,05 М КОН, по которому обычно калибруют спектрофотометры.

Раствор хромата калия имеет постоянное поглощение практически во всех областях УФ-спектра (табл. 41).

Таблица 41

Поглощение 0,004 % раствора хромата калия

λ , нм	A						
220	0,446	300	0,149	390	0,695	400	0,018
240	0,295	330	0,149	400	0,396	480	0,004
260	0,633	340	0,316	420	0,124	500	0,000
290	0,428	360	0,830	440	0,054		

При применении постороннего стандарта на приборе измеряют поглощение раствора стандартного образца вещества и рассчитывают его удельное поглощение $E_1\%$. На этом же приборе измеряют поглощение точного раствора постороннего стандарта. При проведении анализа вещества на другом приборе (или в другое время) измеряют поглощение как его раствора, так и раствора постороннего стандарта. На основании данных о поглощении раствора постороннего стандарта рассчитывают поправочный коэффициент и вводят его в формулу расчета концентрации вещества. Применяют

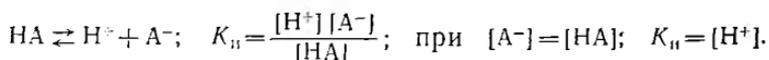
следующие расчетные формулы:

$$C = APK100/E_1^1 \% a, \quad K = A_c^n/A_c, \quad (98)$$

где A — поглощение раствора вещества; P — разведение; a — навеска; E_1^1 — удельное поглощение вещества; K — поправочный коэффициент; A_c — поглощение раствора постороннего стандарта на приборе, на котором устанавливалась величина E_1^1 вещества; A_c^n — поглощение раствора постороннего стандарта на используемом приборе.

Посторонним стандартом также могут служить калибровочные пластины, прилагаемые к спектрофотометрам для их калибровки. Применение стандартов значительно повышает точность фотометрических определений (до 1—2 %).

Фотометрический метод позволяет определить некоторые *аналитические константы* веществ в растворах. Наиболее часто фотометрическим методом определяют константы ионизации кислот и оснований и константы нестойкости окрашенных комплексных соединений. Например, определение констант ионизации фотометрическим методом возможно только для окрашенных или поглощающих в УФ-области соединений. Графический метод определения констант ионизации основан на изучении зависимости поглощения раствора вещества от рН среды. Если исследуемое вещество является кислотой, то оно подвергается ионизации по схеме



В кислой среде ионизация кислоты вследствие избытка в среде ионов H^+ подавлена, поэтому кислота существует в неионизированной форме, в щелочной — в полностью ионизированной форме. Молярные показатели поглощения ионизированной и неионизированной форм отличаются, поэтому, если установить поглощение A в растворах кислоты одинаковой концентрации при разном рН, то получают кривую зависимости поглощения A от рН. На кривой имеется точка M , где поглощение равно половине разности поглощений ионизированной A_{A^-} и неионизированной форм A_{HA} : $A_{1/2} = (A_{A^-} - A_{HA}) / 2$. В этой точке концентрации обеих форм равны $[A^-] = [HA]$ и $pK_{и} = pH$ (рис. 44).

Фотометрический метод позволяет изучить *состав* комплексных соединений. Разработано большое количество методов определения состава комплексов. Рассмотрим часто применяемый приближенный метод изомолярных серий. Для определения состава комплексного соединения методом изомолярных серий готовят растворы обоих компонентов A и B одинаковой молярной концентрации, затем смешивают растворы друг с другом в соотношениях 1/9; 2/8; 3/7 и т. д. до 9/1, сохраняя неизменным объем раствора, что оставляет постоянным суммарное количество молей обоих компонентов в растворе. Получив серию растворов, измеряют их поглощение и строят график зависимости (изомолярную кривую) поглощения от соотношения компонентов в смеси (рис. 45).

Максимальное значение поглощения на изомолярной кривой соответствует наибольшей концентрации комплексного соединения, которое имеет состав, отвечающий стехиометрическому соотношению компонентов А и В. Например, если максимум поглощения наблюдается при соотношении 5:5 (рис. 45, кривая 1), состав комплекса $5:5 = 1:1$ или $[A_1B_1]$, максимум при соотношении 3:7 (рис. 45, кривая 2) ориентировочно отвечает составу комплекса $1:2$ или $[A_1B_2]$ и т. д.

Спектрофотометрия в УФ- и ИК-областях также широко применяется для исследований структуры неорганических и органических соединений. В этих случаях снимают спектры поглощения вещества в УФ- и ИК-областях и производят отнесение полос поглощения в спектрах к тем или иным функциональным группам.

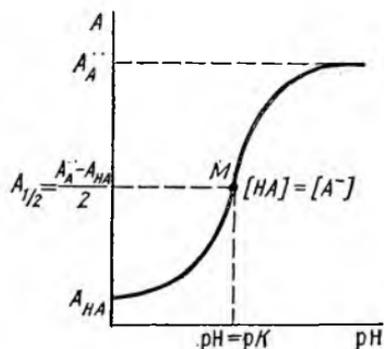


Рис. 44. Определение pK кислоты фотометрическим способом

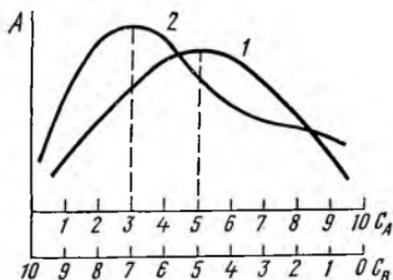
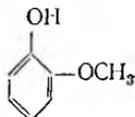


Рис. 45. Изомолярные кривые

При установлении структуры веществ УФ- и ИК-спектры дают только ориентировочную информацию, поэтому дополнительно используют данные элементного анализа вещества, ЯМР-спектров, масс-спектров и других инструментальных методов анализа.

Пример. Вещество состава $C_7H_8O_2$ показало в ИК-спектре полосы поглощения при $3570, 3060 - 3010, 2340, 1605, 1505, 1260, 1220, 740 \text{ см}^{-1}$, в УФ-спектре при 220 и 275 нм . Вещество дает реакцию на фенолы с раствором $FeCl_3$ (синеватая окраска). По табл. 37, рис. 38 производим возможное отнесение полос. В ИК-спектре: 3570 см^{-1} — OH -группа; $1260, 1220 \text{ см}^{-1}$ — группа $\equiv C-O$ (кислород гидроксильной группы); 2840 см^{-1} — группа CH_3O- ; $3060-3010 \text{ см}^{-1}$ — бензольное кольцо; $1605-1505 \text{ см}^{-1}$ — бензольное кольцо. В УФ-спектре: 220 нм и 275 нм — бензольное кольцо с заместителями. Можно предположить, что соединение имеет структуру и является 2-метоксифенолом:



УФ- и ИК-спектрофотометрия используется при идентификации вещества. Полную идентичность анализируемого вещества с известным стандартным веществом можно установить только при полном совпадении УФ- и ИК-спектров образца и стандарта.

69. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции, применяемые в фотометрии для получения окрашенных соединений, должны отвечать ряду требований.

1. При реакции должен получаться окрашенный продукт. Этой цели достигают, применяя комплексообразование, введение хромофорных группировок, увеличивая количество сопряженных π -связей, и другими способами.

2. Продукт фотометрической реакции должен иметь постоянный состав. Для стабилизации состава, например, комплексных соединений подбирают условия среды, избыток реагента, оптимальное время проведения реакций.

3. Продукт фотометрической реакции должен иметь высокую интенсивность окраски. Для фотометрических определений пригодны реакции, образующие продукты с молярным поглощением не менее 5000—10 000. В этом случае обеспечивается высокая чувствительность реакции.

4. Все фотометрические измерения проводят в абсолютно одинаковых условиях, добавляя необходимые реактивы как в анализируемый раствор, так и в раствор сравнения, уравнивая рН, температуру, объемы растворов.

5. Фотометрическая реакция должна быть избирательной и проходить, по возможности, только с определяемым компонентом.

Фотометрических реакций разработано много: несколько десятков тысяч. Они получили широкое распространение как в неорганическом, так и в органическом анализе.

Фотометрические методы анализа неорганических веществ основаны в большинстве на реакциях комплексообразования (около 40 % фотометрических методик). При этом чаще всего определяют количество металла, который обычно переводят в раствор в ионную форму. Лигандами могут быть как органические соединения, так и неорганические анионы. Чаще всего из неорганических лигандов используют галогениды Cl^- , Br^- , I^- , тиоцианаты SCN^- (фотометрическое определение Fe, Co, Mo, W, Bi), образующие много экстрагирующихся цветных комплексов, пероксид водорода H_2O_2 (определение Ce, V, Nb, Ti, U), аммиак NH_3 (определение Cu). Из органических лигандов применяют амины — 1,10-фенантролин, 2,2-дипиридил (определение Fe), фенолы, фенолосоединения — пирокатехин, салициловая, сульфосалициловая кислота (определение Fe, Ti, V, Cu), красители — алizarин, алюминон (определение Al, Ga), азосоединения — арсеназо, торон (определение Th, Zr, U), тиосоединения — тиомочевина, дитизон, меркаптохинолин (Os, Ru, Bi и др.) и ряд других соединений.

Большой интерес для аналитической химии представляют трехкомпонентные (смешанные) комплексы элементов. При взаимодействии центрального иона с двумя электроотрицательными лигандами часто оба лиганда входят в состав комплекса. Взаимодействие ионов металла с электроотрицательным лигандом L^- и органическим основанием или основным красителем X приводит к образованию

трех типов комплексов: $(LH)_m [MX_n]$, $[ML_m] X_n$, $[ML_m X_n]$. Такие соединения постепенно находят все большее применение в экстракционно-фотометрических методах анализа.

Используются в экстракционно-фотометрических методах ионные ассоциаты, образованные, например, основными красителями (родамин В, метиленовый голубой и др.) с анионными галогенидными и тиоцианатными комплексами галлия (III), сурьмы (V), титана (IV). Они легко переходят в органическую фазу и могут быть определены фотометрическим путем.

Научно-исследовательским институтом реактивов разработан рациональный ассортимент органических реактивов для определения неорганических ионов. В этот ассортимент входят реактивы, предназначенные для фотометрических определений. В табл. 42 представлены некоторые из них.

Таблица 42

Некоторые рациональные органические реактивы для определения неорганических ионов

Ион	Реактив	Ион	Реактив	Ион	Реактив
Al^{3+}	Алюминон	Ca^{2+}	Кальцион	Pb^{2+}	Сульфарсазен,
Ba^{2+}	Хлорфосфозадо	Co^{2+}	1-Нитрозо-2-		арсазен
Bg^-	Феноловый		нафтол	Sr^{2+}	Хлорфосфозадо
	красный	Mg^{2+}	Магнезон, фенозо	Sb^{5+}	Кристаллический
Bi^{3+}	Дитизон, твюм-	Mn^{2+}	ДЭДТК-Na		фиолетовый
	чевина	Cu^{2+}	1,10-Фенантролин	F^-	Арсенazo I,
Cd^{2+}	Дитизон	Ni^{2+}	Диацетиланоксим		сульфохром
Fe^{3+}	Сульфосалици-	Sn^{2+}	Дитиол-Zn	Cl^-	Дифенилкарбазон
	ловая кислота,	Hg^{2+}	Дитизон, суль-	Cr^{3+}	ЭДТА
	1,10-Фенантролин		фарсазен	Zn^{2+}	Дитизон
I^-	Бриллиантовый				
	зеленый				

Фотометрические реакции органических соединений основаны на введении или создании в молекуле органического соединения системы сопряженных π -связей и образовании комплексных соединений. Фотометрический анализ применяют для определения разнообразных органических веществ при концентрации 10^{-2} — 10^{-6} М. Цветные реакции, используемые для этой цели (см. ч. I, гл. XII), обладают целым рядом особенностей. Для получения удовлетворительных результатов всегда следует строго соблюдать рекомендуемые условия выполнения той или иной реакции. Особое внимание необходимо обращать на такие факторы, как pH, температуру, растворитель, способ приготовления и концентрацию реактивов. Наиболее часто применяют следующие реакции.

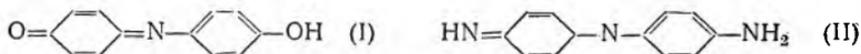
Образование азосоединений. Реакцию проводят, диазотируя ароматический (или гетероциклический) амин $NaNO_2$ в кислой среде и проводя азосочетание полученной соли диазония с ароматическими

соединениями (аминами, фенолами, кислотами), например:

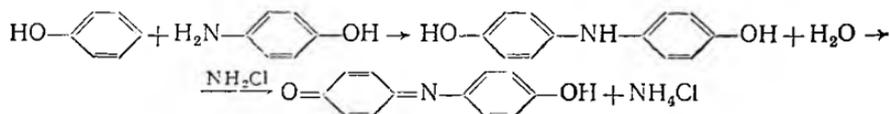


Образующиеся азосоединения имеют π -связь, сопряженную с ароматической системой, и обладают интенсивной окраской. Реакция широко применяется для определения веществ группы фенолов, ароматических аминов, некоторых кетонов, нитросоединений.

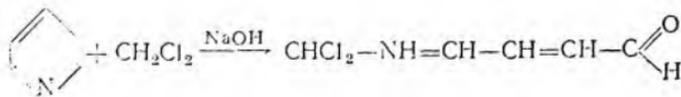
Образование хинониминных соединений. Реакция основана на образовании интенсивно окрашенных индофенолов I и индаминов II, обладающих π -связями, сопряженными с ароматической системой:



Чаще всего их получают окислением фенолов в присутствии аммиака или аминов с помощью H_2O_2 , Cl_2 и др. Образование хинониминных соединений применяют при определении фенолов, нитрофенолов, аминов. Например, фенол и 4-аминофенол образуют окрашенный продукт в реакции

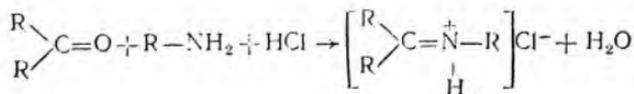


Образование полиметиновых соединений. Эти соединения образуются в результате размыкания пиридинового или фуранового кольца либо при некоторых реакциях конденсации с полигалоидными алифатическими соединениями. Они характеризуются наличием в молекуле цепочки атомов углерода с сопряженными двойными связями, соединенной на концах с атомами кислорода, азота и иногда серы:

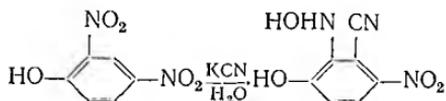


Образование полиметиновых соединений используется для фотометрического определения алифатических полигалоидных соединений, производных пиридина, фурана.

Реакции конденсации. Карбонильные соединения легко вступают в реакции конденсации с аминами, фенолами, ароматическими соединениями, образуя окрашенные продукты. Например, кетоны при конденсации с аминами образуют окрашенные основания Шиффа:



Образование продуктов окисления — восстановления. Иногда в результате окислительно-восстановительных реакций образуются интенсивно окрашенные продукты. В качестве окислителя применяются O_2 , Cl_2 , Br_2 , $KMnO_4$, PbO_2 , $K_2Cr_2O_7$ и др., в качестве восстановителей — сахара. Например, динитроароматические соединения при нагревании с KCN образуют интенсивно окрашенные продукты:



С помощью реакций окисления—восстановления анализируют ароматические соединения, гидразосоединения, аминопроизводные ароматического ряда, фенолы.

Реакции комплексообразования. Реакции комплексообразования органических молекул, имеющих аналитико-активные группы (см. ч. I, гл. IV), с металлами широко применяются не только в анализе металлов, но и в анализе органических веществ. Таких реакций чрезвычайно много. Для этой цели используются соли бериллия, алюминия, титана, хрома, железа (II), железа (III), кобальта, никеля, меди, цинка, палладия, серебра, сурьмы, лантана, церия и др. Примером такой реакции может быть взаимодействие железа (III) с салициловой кислотой с образованием комплекса $[Fe(Sal)_3]^{3-}$ красного цвета, подвергаемого фотометрическому определению. В фармации реакции комплексообразования применяются для количественного определения многих веществ и препаратов и также успешно используются для анализа смесей.

Образование экстрагирующихся ионных ассоциатов. Органические кислоты и основания при ионизации образуют соответствующие ионы, способные объединяться в ионную пару с ионами красителя и экстрагироваться в органический растворитель. Например, метиловый оранжевый образует экстрагирующиеся ионные ассоциаты с органическими основаниями, метиленовый синий — с органическими кислотами.

Приведенные некоторые фотометрические реакции свидетельствуют о широких возможностях фотометрического метода, который интенсивно развивается.

70. НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Нефелометрия предложена Ф. Кобером в 1912 г. и основана на измерении интенсивности света, рассеянного суспензией частиц, находящейся в кювете (рис. 46, а). Интенсивность рассеянного света I_p связана пропорциональной зависимостью с размерами и количеством частиц или количеством вещества, находящегося в частицах:

$$I_p = Kc. \quad (99)$$

С помощью нефелометрии измеряют концентрацию веществ, нерастворимых в воде, но образующих стойкие суспензии. Для проведения нефелометрических измерений применяют нефелометры, аналогичные по принципу колориметрам, с той лишь разницей, что при нефелометрии наблюдают не проходящий, а рассеянный свет, располагая фотозлемент 1 сбоку кюветы. Наиболее широкое распространение получили нефелометры НФМ и ЛМФ-69. Принципиальная схема нефелометра

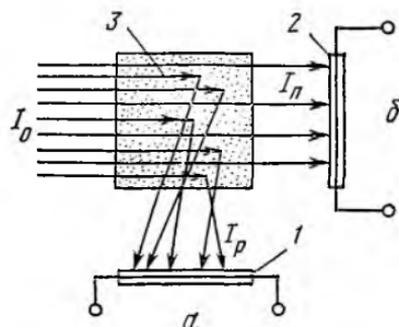


Рис. 46. Принцип нефелометрического и турбидиметрического анализа:

a — нефелометрические измерения; *b* — турбидиметрические измерения; 1 и 2 — фотозлементы; 3 — кювета

НФМ отличается от схемы фотометра ФМ-56 тем, что в приборе имеется нефелометрическая приставка, позволяющая вести определение рассеянного света. Разработаны также специализированные нефелометры ФЭН-90, ЛМ-110, АС-103, предназначенные для измерения мутности растворов, анализа суспензий и аэрозолей.

При проведении фотонепелометрического анализа сначала по результатам определения серии стандартных растворов строят калибровочный график, затем проводят анализ исследуемого раствора и по графику определяют концентрацию анализируемого вещества. Для стабилизации получаемых суспензий добавляют защитный коллоид — раствор крахмала, желатины и др.

Турбидиметрия (рис. 46, б) отличается от нефелометрии тем, что в этом методе измеряется поглощение проходящего через суспензию светового потока A , которое связано с концентрацией вещества C , толщиной слоя l , диаметром частиц r , следующим уравнением:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_n} = K \frac{lCr^3}{r^2 + \alpha\lambda^3}, \quad (100)$$

где λ — длина световой волны; K — коэффициент пропорциональности; α — константа, зависящая от метода измерения.

При постоянных условиях (один и тот же прибор, длина волны, размер частиц, толщина слоя и др.) все постоянные величины в уравнении (100) можно заменить одним коэффициентом K' , и уравнение упрощается: $A = K'C$. Определение веществ турбидиметрическим методом обычно ведут методом калибровочных графиков, построенных с помощью турбидиметрического определения стандартной серии растворов вещества.

Фототурбидиметрические определения проводят аналогично описанному для фотоколориметрии, используя измерение поглощения суспензий в проходящем свете с помощью фотозлемента 2 (рис. 46, б). Для фототурбидиметрических определений используют фотоколориметры или специально разработанный фотоэлектрический турби-

диметр ФЭТ-ХЛ4,2, снабженный мешалкой для снижения погрешности измерений (вследствие оседания суспензий).

Помимо прямых фототурбидиметрических определений применяют фототурбидиметрическое титрование. Кривые фототурбидиметрического титрования похожи на кривые фотометрического титрования. Продукт реакции нерастворим в воде, при возрастании его концентрации степень мутности раствора увеличивается, поглощение также возрастает. После точки эквивалентности продукт реакции больше не образуется и поглощение раствора несколько уменьшается вследствие разбавления раствора.

Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа имеют невысокую точность (2—5 %), но просты по выполнению и применяются для определения галогенидов (в виде AgHal), сульфатов (BaSO_4), солей серебра, бария, слабых органических оснований (с фосфорно-вольфрамовой кислотой) и др.

71. ФЛЮОРИМЕТРИЯ

Многие органические и неорганические вещества способны к самостоятельному свечению, возникающему под различными воздействиями. Это явление получило название люминесценции. По характеру процессов, вызывающих люминесценцию, различают: 1) фотолюминесценцию (возбуждение видимым или ультрафиолетовым светом); 2) хемилюминесценцию (возбуждение за счет энергии химических реакций); 3) катодолюминесценцию (возбуждение электронным ударом); 4) термолюминесценцию (возбуждение нагреванием); 5) триболюминесценцию (возбуждением механическим воздействием). В химическом анализе имеют значение первые два вида люминесценции.

Люминесценцию также классифицируют по наличию послесвечения. Она может прекращаться сразу при исчезновении возбуждения — *флюоресценция* или продолжаться определенное время после прекращения возбуждающего воздействия — *фосфоресценция*. В химическом анализе в основном используют явление флюоресценции, поэтому метод назван флюориметрией. В разработку теории люминесценции большой вклад внес советский ученый С. И. Вавилов.

Люминесценция возникает как следствие поглощения веществом квантов $h\nu_0$ электромагнитного излучения и возбуждения его молекул или атомов. Перейдя в возбужденное состояние B , молекула или атом вещества через некоторое время ($\approx 10^{-12}$ с) возвращается в основное состояние A , излучив избыточную энергию в виде квантов. При этом часть энергии излучается сначала в виде кванта теплового излучения $h\nu_1$, что приводит к определенной стабилизации молекулы на нижнем возбужденном уровне Γ , затем происходит излучение кванта $h\nu$ в- или УФ-области спектра, сопровождающееся переходом в основное состояние (рис. 47). В связи с этим энергия (частота) флюоресцентного излучения меньше энергии (частоты) возбуждающего излучения (за счет теплового излучения). Это явление названо *законом Стокса* по имени ученого, открывшего

его. Способностью к флюоресценции обладают некоторые ионы металлов (уран), многие комплексы и органические (в основном ароматические) соединения.

Основными характеристиками флюоресценции являются величины квантового и энергетического выхода, а также спектр флюоресценции. Квантовый выход — это отношение числа излученных молекулой квантов $N_{\text{изл}}$ к числу поглощенных $N_{\text{пог}}$. Энергетический выход — отношение величин излучаемой $E_{\text{изл}}$ и поглощаемой $E_{\text{пог}}$ энергии. Квантовый $B_{\text{кв}}$ и энергетический $B_{\text{эн}}$ выход взаимосвязаны через частоты ν или длины волн λ излучаемого и поглощаемого света:

$$B_{\text{кв}} = \frac{N_{\text{изл}}}{N_{\text{пог}}}; \quad B_{\text{эн}} = \frac{E_{\text{изл}}}{E_{\text{пог}}}; \quad B_{\text{эн}} = \frac{\nu_{\text{изл}}}{\nu_{\text{пог}}} B_{\text{кв}} = \frac{\lambda_{\text{пог}}}{\lambda_{\text{изл}}} K_{\text{кв}}. \quad (101)$$

Квантовый выход флюоресценции в общем случае зависит от длины волны возбуждающего излучения, но спектр флюоресценции от длины волны возбуждающего излучения не зависит и является характеристикой вещества.

Спектры флюоресценции и поглощения вещества связаны между собой определенными закономерностями. Первая из них заключается в том, что центр тяжести спектра флюоресценции по закону Стокса лежит в более длинноволновой области, чем центр тяжести спектра поглощения, т. е. $\lambda_{\text{пог}} < \lambda_{\text{флюор}}$. Вторая закономерность —

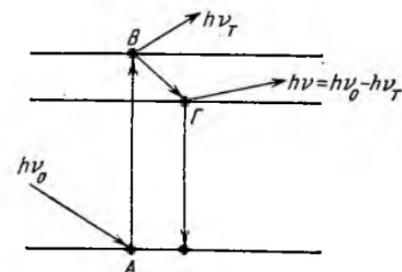


Рис. 47. Механизм возникновения флюоресценции

правило *зеркальной симметрии*, в соответствии с которым спектры поглощения и флюоресценции, построенные в шкале частот, приближенно симметричны относительно прямой, проходящей через точку их пересечения.

В аналитической химии имеют дело преимущественно с растворами флюоресцирующих веществ. Интенсивность флюоресценции зависит от концентрации вещества и связана с квантовым и энергетическим выходами, длиной волны возбуждающей радиации, температурой раствора, присутствием в растворе посторонних веществ, величиной рН раствора, природой растворителя. При изменении этих факторов может происходить как усиление флюоресценции, так и ее ослабление или гашение. Последнее происходит вследствие того, что излучаемая энергия передается молекулам других веществ, находящимся в растворе, и флюоресценция не возникает. При увеличении температуры происходит так называемое температурное гашение. При высоких концентрациях возникает явление концентрационного гашения флюоресценции. Присутствие в растворе посторонних примесей также может привести к гашению. Для большинства флюоресцирующих веществ характерен свой интервал значений рН раствора, при которых возникает флюоресценция.

Флюоресцентные методы анализа делятся на прямые и косвенные. К прямым методам относятся такие, в которых непосредственно измеряется интенсивность флюоресценции. В косвенном флюоресцентном анализе флюоресценция служит индикатором, указывающим окончание процесса определения вещества. Методы прямого флюоресцентного анализа основаны на законе С. И. Вавилова, согласно которому в области малых концентраций (10^{-7} — 10^{-4} моль/дм³) интенсивность флюоресценции Φ раствора линейно зависит от концентрации C : $\Phi = KC$. При увеличении концентрации раствора линейность нарушается вследствие гашения флюоресценции или уменьшения ее интенсивности. Здесь аналитические определения сопряжены с большой погрешностью и, как правило, не проводятся.

Прямыми флюоресцентными методами количественно могут определяться в растворе вещества, обладающие собственной флюоресценцией (определение витамина В₁); образующие с различными реагентами флюоресцирующие соединения (определение Al^{3+} по его комплексу с салицилаль-*o*-аминофенолом); гасящие флюоресценцию различных реагентов, связывая их в нефлюоресцирующие соединения (определение Zn^{2+} по гашению флюоресценции родамин (С) — тиоцианата, который связывается с цинк-ионами).

В качестве реагента на нефлюоресцирующий катион может использоваться соединение, спектр флюоресценции которого меняется в результате взаимодействия с анализируемым веществом. Например, соединение цинка с семикарбазоном салицилового альдегида флюоресцирует синим цветом, тогда как сам реагент — желто-зеленым.

Разновидностью флюоресцентного метода является экстракционный флюоресцентный метод, при котором образующееся соединение из водного раствора экстрагируется органическим растворителем, затем измеряется интенсивность флюоресценции экстракта. Таким способом определяют содержание алюминия, получая его оксихинолят, который затем экстрагируют хлороформом. Интенсивность флюоресценции хлороформного экстракта измеряют на флюориметре.

Измерение флюоресценции осуществляют при помощи серийных фотоэлектрофлюориметров, состоящих из источника возбуждающего излучения 1 (ртутно-кварцевая лампа), светофильтра 2, кюветы 3, в которую помещают анализируемый раствор; приемников флюоресцентного излучения 4 (фотоэлемент), усилителя 5 и измерительного прибора 6 (рис. 48). Приемники флюоресценции располагают перпендикулярно направлению распространения возбуждающего излучения, чтобы первичное излучение не накладывалось на флюоресценцию. Производятся флюориметры ФМ-1, ФАС-М, КФЛ-2-1. Для регистрации спектров флюоресценции применяют спектрофлюориметры, в которых излучение вещества поступает на спектрофлуориметр. Серийно выпускается спектрофлюориметр «Нева». Измеряют флюоресценцию обычно в относительных единицах, например в единицах показаний фотоэлемента или фотоэлектроумножителя.

При проведении флуоресцентного анализа пользуются калибровочным графиком, для построения которого определяют интенсивность флуоресценции серии стандартных растворов. Для достижения этой же цели может использоваться сравнение интенсивности флуоресценции анализируемого и эталонного растворов.

Из косвенных методов флуориметрического анализа получило распространение титрование с помощью *флуоресцентных индикаторов*.

Окислительно-восстановительные флуоресцентные индикаторы изменяют интенсивность или цвет флуоресценции в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала системы. Например, при титровании Fe^{2+} раствором сульфата церия в присутствии индикатора силоксена $(Si_6H_6O_4)_n$ флуоресценция раствора исчезает в присутствии небольшого избытка титранта.

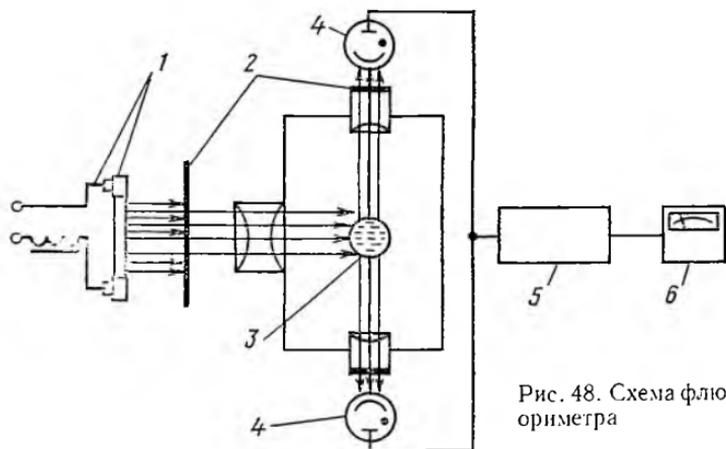


Рис. 48. Схема флуориметра

Наиболее широкое применение флуоресцентные индикаторы нашли в методах кислотно-основного титрования. Кислотно-основные флуоресцентные индикаторы обладают различной флуоресценцией в ионизированной и в неионизированной форме и характеризуются интервалом pH перехода цвета флуоресценции. Флуоресцентные индикаторы имеют более узкие интервалы перехода цвета, что повышает точность анализа. Формулы некоторых индикаторов приведены ниже.

Название	Антралиловая кислота	Салициловая кислота	Акридин	Люминол
Формула	<chem>Nc1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	<chem>Oc1ccccc1C(=O)O</chem>	<chem>C1=CC=C2C(=C1)N=C3C=CC=CC23</chem>	<chem>Nc1ccc(C(=O)N)cc1C(=O)N</chem>
Интервал перехода pH	1,5—3,0	2,7—4,0	5,2—6,6	6,0—7,0
Цвет флуоресценции	Нет — голубой	Нет — синий	Зеленый — фиолетовый	Нет — синий

В химии и фармации флуориметрию используют для анализа следов металлов, органических (ароматических) соединений, витаминов D, B₁, флуоресцентные индикаторы применяют при титровании в мутных или темно-окрашенных средах. Процесс титрования ведут в темноте, освещая титруемый раствор, куда добавлен индикатор, светом люминесцентной лампы.

72. АТОМНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

В атомном спектральном анализе используют наблюдение и измерение видимых и ультрафиолетовых спектров испускания или поглощения атомов веществ. Атомизацию молекул веществ проводят введением раствора или сухого образца в высокотемпературные условия — пламя, дуговой или искровой электрический разряд. При этом под действием высокой температуры часть молекул вещества распадается на отдельные атомы. Различают эмиссионный и атомно-абсорбционный спектральный анализ.

Эмиссионный спектральный анализ основан на измерении интенсивности спектральных линий в спектрах излучения атомов. Под действием температуры (2000—5000 °С) атомы способны возбуждаться и затем (через $\approx 10^{-8}$ с) излучать кванты света определенной энергии, переходя при этом в исходное состояние. Частота и длина волны излученного света характерна для каждого вида атомов и описывается формулой Планка:

$$\nu = (E_1 - E_2)/h = c/\lambda; \quad \lambda = ch/(E_2 - E_1), \quad (102)$$

где E_1 — энергия атомов в возбужденном состоянии; E_2 — энергия атомов в основном состоянии; h — постоянная Планка; ν — частота волны; λ — длина волны; c — скорость света.

Вещества в пламени вольтовой дуги или искровом разряде излучают кванты определенной энергии и в спектре излучения возникает ряд характерных спектральных линий. Например, натрий имеет линии при 259,3; 268,4; 285,3; 330,3; 449,7; 466,8 нм и т. д. По этим линиям можно обнаружить натрий в анализируемом веществе, а по интенсивности линий — определить его количество.

Эмиссионные спектры получают с помощью спектрографов. Выпускаются спектрографы ИСП-28 (с кварцевой оптикой), ИСП-30 и ИСП-51 (со стеклянной оптикой), ДСФ-8, ДФС-452 (с дифракционными решетками). Спектрограф (рис. 49) обычно имеет источник возбуждения (генератор) спектра 1 и электроды 2, на которые наносят пробу вещества и получают искровой разряд или вольтовую дугу, конденсор 3, призму 4 (или дифракционную решетку), разлагающую свет вольтовой дуги в спектр, фокусирующие устройства и приемник излучения 5 (фотопластинка или фотоэлемент), установленный в выходной щели прибора. Местоположение спектральных линий в спектре на фотопластинке определяют с помощью спектропроектора и измерительного микроскопа. Для измерения интенсивности спектральных линий разработаны специальные микрофотометры (типа МФ-2). Производятся также установки для уско-

ренного и упрощенного спектрального анализа (стилоскопы, стилометры).

Эмиссионный спектральный анализ чувствителен (до $1 \cdot 10^{-10}$ г), позволяет быстро (за минуты) проанализировать образцы руд, металлов, сплавов, пород, минералов и широко используется в геологии, металлургии, машиностроении, океанологии.

Пламенная фотометрия растворов, метод эмиссионного спектрального анализа, основанный на термическом возбуждении атомов в низкотемпературном пламени. Интенсивность возникшего излучения регистрируют при помощи фотоэлемента или фотоумножителя и измерительного прибора. Спектральные линии выделяют светофильтрами или монохроматорами. Для измерений используются резонансные линии, соответствующие переходу электронов из близлежащего возбужденного уровня на основной уровень. Например, пламенно-фотометрическое определение натрия и калия

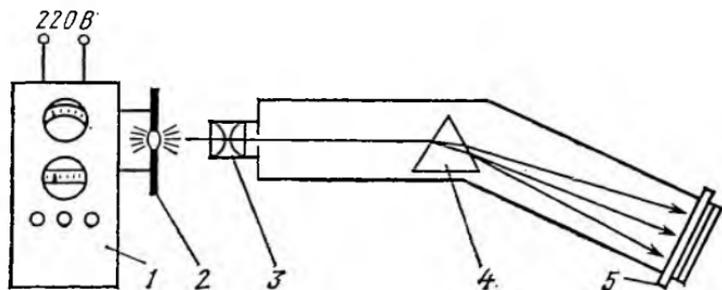


Рис. 49. Схема спектрографа

проводится по линиям: Na — 589,0 и 589,6; K — 766,5 и 769,9 нм; Ca определяют по резонансной линии 422,7 нм и (или) молекулярным полосам при 554, 605, 622 нм.

Количественное определение элемента в пламенной фотометрии основано на пропорциональной зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации. Эта зависимость нарушается при больших концентрациях за счет самопоглощения, при малых — за счет ионизации и образования в пламени трудно диссоциирующих соединений. Температура пламени, используемого в пламенной фотометрии, зависит от газов, применяемых для создания пламени: природный газ — воздух — 1700—1800 °С; ацетилен — воздух — 2200 °С; ацетилен — кислород — 3000 °С. Результаты пламенно-фотометрических определений зависят от используемой для проведения анализа зоны пламени. Учесть различия в температурах зон пламени очень трудно, поэтому в пламенной фотометрии обычно используются эталонные (стандартные) растворы. При стабильной работе прибора зависимость между концентрацией вещества в пробе и величиной отсчета на приборе имеет линейный характер.

В пламенной фотометрии применяют два типа приборов — пламенные фотометры и спектрофотометры. В фотометрах спектральная линия выделяется абсорбционными или интерференционными

светофильтрами. На фотометрах определяют небольшое количество элементов: калий, натрий, литий, кальций и другие щелочные и щелочноземельные элементы. Фотометры имеют малую разрешающую способность и позволяют анализировать простые по составу растворы.

В пламенных спектрофотометрах свет пламени разлагается в спектр с помощью призмы или дифракционной решетки. В спектре выделяют необходимую спектральную линию (с помощью щели).

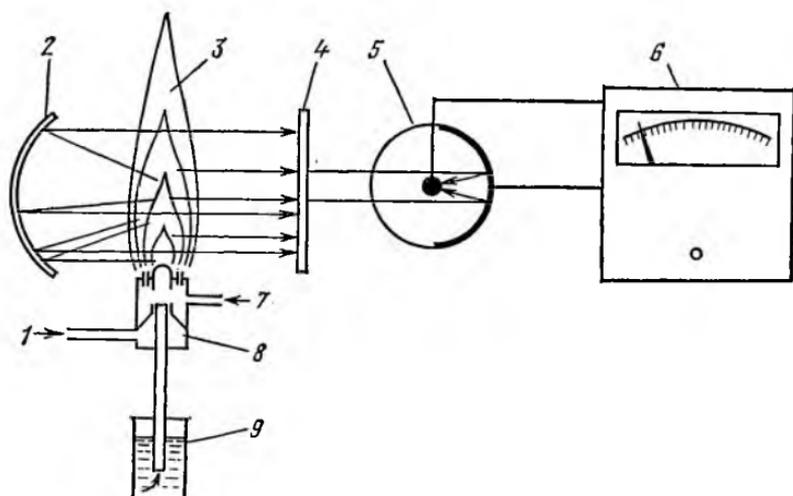


Рис. 50. Схема пламенного фотометра:

1 — трубка для подачи кислорода; 2 — зеркало; 3 — пламя; 4 — светофильтр; 5 — фотоземлет; 6 — регистратор; 7 — трубка для подачи газа; 8 — смеситель; 9 — раствор пробы

Спектрофотометры дают возможность анализировать большое число элементов, имеют высокую чувствительность и селективность. Серийно выпускаются пламенные фотометры ФП-101 (для определения Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+); ПФМ (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , V^{3+} , Mn^{2+}), БИАН-140 (K^+ , Na^+), спектрофотометры пламенные и атомно-адсорбционные ПСФ-1 (работает в области 210—850 нм), С-302 (190—800 нм), АА-А (190—800 нм), «Сатурн» (213—852 нм), «Спектр-1» (позволяет определять 40 элементов). Методика анализа на пламенном фотометре заключается в следующем: 1) подготовка анализируемого образца (растворение) к анализу; 2) введение раствора в пламя; 3) выделение аналитической спектральной линии атомов анализируемого элемента; 4) измерение интенсивности спектральной линии; 5) вычисление концентрации вещества в пробе. Анализируемый раствор распыляется струей воздуха в распылителе типа пульверизатора и вводится в пламя горелки. Крупные капли раствора при этом стекают в отстойник, а образовавшийся аэрозоль подается в смеситель, смешивается с горючим газом и поступает в пламя горелки (рис. 50).

Концентрации веществ в растворе определяют способами калибровочного графика, ограничивающих растворов, добавок. Калибровочный график строят по серии стандартных растворов в координатах: величина тока (мкА) — концентрация (мкг/см³).

Концентрации способом ограничивающих растворов измеряют по интенсивности излучения анализируемого раствора и двух стандартных растворов с меньшей и большей концентрацией (по сравнению с анализируемым раствором). Расчет содержания вещества в растворе проводят по формуле

$$C_x = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(I_x - I_1)}{I_2 - I_1}, \quad (103)$$

где C_x — концентрация анализируемого раствора; I_x — отсчет анализируемого раствора; C_1 — концентрация стандартного раствора с $C_1 < C_x$; I_1 — отсчет для раствора с меньшей концентрацией; C_2 — концентрация стандартного раствора с $C_2 > C_x$; I_2 — отсчет для раствора с большей концентрацией.

Добавки применяют для определения следов элементов и растворов с высокой концентрацией. Обязательным условием при этом является определение области концентраций с прямолинейным участком калибровочной кривой.

Чувствительность пламенной фотометрии зависит от интенсивности аналитической линии, химического состава анализируемого раствора, стабильности работы аппаратуры. Например, натрий можно определить при концентрации 0,001 мкг/см³, калий — 0,01 мкг/см³. Важнейшие аналитические линии, применяемые в пламенной фотометрии, приведены в табл. 43.

Таблица 43

Важнейшие аналитические линии элементов в пламенной фотометрии

Элемент	λ , нм	Элемент	λ , нм	Элемент	λ , нм
Li	670,8	Sr	460,7	Pb	405,7
Na	589,0	Ba	870,0	Sn	284,0
K	766,5	Mg	285,2	Fe	371,9
Ca	422,7	Mn	403,0	Al	394,4

Метод пламенной фотометрии широко применяется в биохимии для определения K, Na, Ca, Mg в биологических средах (крови, тканях, биоматериале).

Атомно-абсорбционный спектральный анализ основан на измерении поглощения света (определенной длины волны) при прохождении его через пламя, где содержится анализируемый элемент. Поглощение происходит вследствие перехода электронов в атомах элемента, находящихся в пламени, на более высокие энергетические подуровни и поглощения при этом квантов света определенной энергии. В атомно-абсорбционном спектрографе имеется (рис. 51) спектральная стандартная лампа 2 с полым катодом, содержащая

анализируемый элемент и возбуждаемая генератором высокочастотного поля 1. Возникающее при этом свечение лампы имеет стандартную интенсивность и определенную длину волны. Свет стандартной лампы проходит через пламя газовой горелки 3, куда вводится анализируемый раствор, и конденсор 4, поступает на спектрограф, где разлагается в спектр дифракционной решеткой 5, регистрируемый приемником излучения 6 и фиксируемый самописцем 7. При прохождении через пламя горелки спектр стандартной

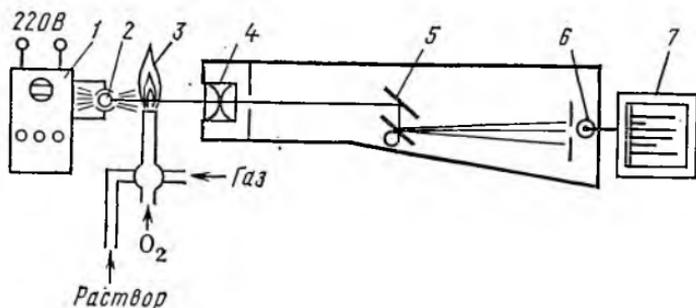


Рис. 51. Схема атомно-адсорбционного спектрографа

лампы вследствие поглощения элементом квантов света ослабляется на определенную величину, по которой судят о количестве определяемого элемента. Атомно-адсорбционная спектрометрия является сравнительно новым методом и широко используется при анализе руд, минералов, технических материалов, сложных лекарств.

73. РАДИОЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Ядра атомов и электроны вращаются вокруг своей оси, создавая магнитное поле, и обладают магнитным моментом. В сильном магнитном поле они способны ориентироваться определенным образом, занимая одно из нескольких возможных положений. При действии высокочастотных электромагнитных колебаний определенной энергии происходит переориентация частиц, равноценная их переходу из одного энергетического состояния в другое. При этом поглощается часть энергии высокочастотного поля, что может быть зарегистрировано в виде спектра резонансного поглощения вещества. В аналитической химии получили применение ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс и ядерный квадрупольный резонанс.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР), открытый в 1946 г. Я. Пурцелем, появляется у ядер атомов, обладающих магнитным моментом. Магнитный момент присущ ядрам, имеющим собственный момент количества движения, называемый спином P . Спин ядра P характеризуется спиновым квантовым числом I , которое может принимать значения $0, 1/2, 1, 3/2$ и т. д. При вращении ядро обра-

зует магнитное поле, направленное по оси вращения, и действует как маленький магнит. Между магнитным моментом μ и спином ядра P имеется взаимосвязь:

$$\mu = \gamma P = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} I \right), \quad (104)$$

где γ — коэффициент пропорциональности, характеризующий ядро; I — спиновое квантовое число; h — постоянная Планка.

Относительно внешнего магнитного поля с напряженностью H_0 ядро, обладающее магнитным моментом, может принимать несколько ориентаций, количество которых определяется магнитным квантовым числом, зависящим от спинового квантового числа. Каждой ориентации ядра отвечает свой энергетический уровень, поэтому переход из одной ориентации (с меньшей энергией) в другую (с большей энергией) сопровождается поглощением энергии ΔE в виде кванта электромагнитного излучения $h\nu$, связанного с напряженностью магнитного поля H_0 , и характеристикой ядра μ . Частота поглощаемого электромагнитного излучения ν по уравнению ядерно-магнитного резонанса зависит от характеристики ядра и напряженности поля:

$$\Delta E = h\nu = 2\mu H_0; \quad \nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0. \quad (105)$$

Спином и магнитным моментом обладают ядра, имеющие нечетное массовое число или нечетный атомный номер (^1H ; ^{13}C ; ^{15}N ; ^{19}F ; ^{31}P), ядра с четным массовым числом и четным атомным номером (^{12}C ; ^{16}O ; ^{32}S и др.) не обладают спином и не дают сигналов ЯМР. Чаще всего наблюдают спектры ЯМР протонов, находящихся в химических соединениях. ЯМР, основанный на наблюдении протонов, называют *протонный магнитный резонанс (ПМР)*. Для наблюдения спектра ПМР образец вещества помещают в сильное постоянное магнитное поле с напряженностью H_0 и действуют на него электромагнитным излучением с возрастающей переменной частотой. В магнитном поле происходит ориентация протонов по полю или против поля. При частоте электромагнитных колебаний ν , отвечающей уравнению (105), возникают переходы протонов из одного состояния в другое. Часть энергии поля при этом поглощается, и в спектре ПМР появляется сигнал в виде пика поглощения. В веществе поглощающий протон окружен электронами и другими ядрами атомов вещества, которые в определенной степени экранируют поглощающий протон от электромагнитного поля. Поэтому химическое окружение протона вызывает изменение энергии, необходимой для перехода протона из одного состояния в другое, что связано с изменением частоты воздействующего электромагнитного поля. Изменение частоты электромагнитного поля, поглощаемого протоном, регистрируется в спектрах ЯМР и называется химическим сдвигом. Величина химического сдвига определяется относительно резонансной частоты стандартного вещества. В качестве стандарта выбран тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, протоны которого об-

ладают наиболее высокой энергией резонанса. В спектре ЯМР сигналы протонов сдвинуты относительно эталона на величину, зависящую от местоположения протона и химического окружения, что позволяет сделать выводы о химическом строении вещества. Интенсивность сигнала протонов зависит от их количества в молекуле, что делает возможной количественную оценку вещества. Пример спектра ЯМР диацетонового спирта приведен на рис. 52, из которого видно, что каждому типу протона соответствует определенный химический сдвиг, количество однотипных протонов влияет на величину сигнала. Величину химического сдвига выражают в герцах или в относительных единицах — миллионных долях поля.

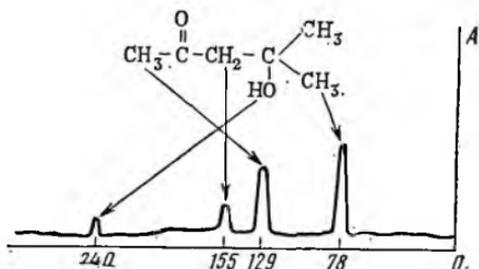


Рис. 52. ЯМР-спектр диацетонового спирта: А — интенсивность поглощения поля; В — химический сдвиг

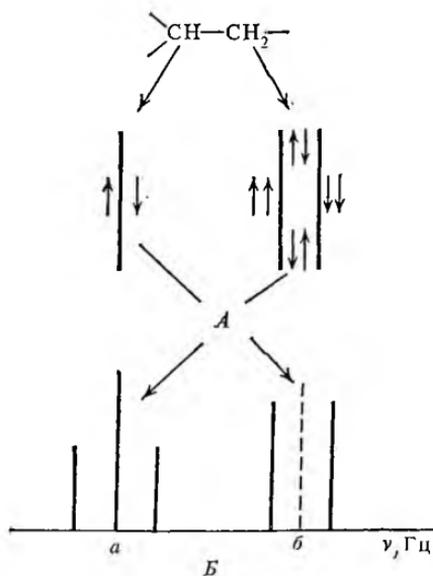


Рис. 53. Спин-спиновое расщепление сигнала ЯМР:

А — состояние протонов по ориентации спинов; Б — расщепление сигнала протонов в спектре ЯМР; а — триплет протона >CH- ; б — дублет протонов -CH_2

Характер и величина спин-спинового расщепления дают ценные сведения о структуре соединения.

Величину химического сдвига выражают в герцах или в относительных единицах — миллионных долях поля. Величина химического сдвига зависит от радиочастоты, на которой работает прибор ЯМР, например, для CH_3Cl химический сдвиг для частоты 40 МГц равен 120 Гц, 60 МГц — 180 Гц, 100 МГц — 300 Гц.

Кроме химических сдвигов спектры ЯМР характеризуют величиной *спин-спинового взаимодействия*. Спин-спиновое взаимодействие возникает у протонов вследствие их взаимного влияния друг на друга через валентные электроны. В итоге происходит спин-спиновое расщепление химического сдвига, и вместо одного сигнала появляется расщепленный более слабый сигнал — дублет. Так как на состояние протона может воздействовать несколько других протонов молекулы, в спектре ЯМР может появиться несколько расщепленных сигналов — триплетные, квадруплетные и т. д. (рис. 53).

Снятие спектров ЯМР производят на спектрометрах ЯМР, состоящих из мощного постоянного электромагнита 1, генератора радиочастоты 3, катушки 4, детектора (приемника) 6 и регистрирующего устройства 5 (рис. 54). В катушку помещена ампула с образцом 2. Магнитное поле расщепляет энергетические уровни магнитных ядер, радиочастотный генератор возбуждает высокочастотное электромагнитное поле, частота (энергия) которого изменяется в некотором интервале. При определенной частоте происходит резонансное поглощение энергии поля веществом, которое регистрируется приемником и самописцем. Распространены спектрометры ЯМР, работающие на частотах 40, 60, 100 МГц. Выпускаются

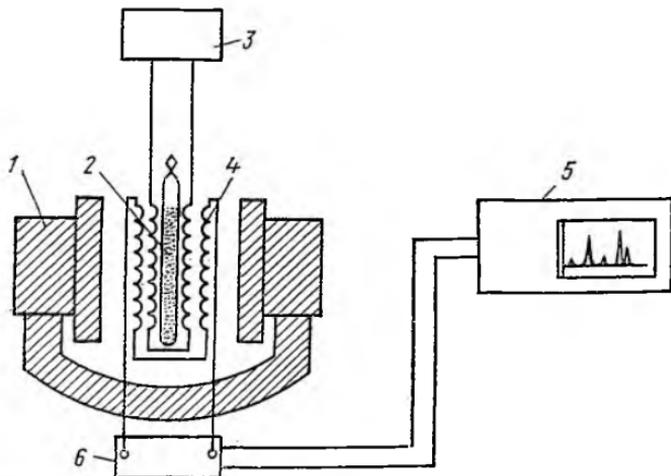


Рис. 54. Спектрометр ЯМР

спектрометры РЯ-2301, РЯ-2305, РЯ-2309, РЯ-2310, рассчитанные на работу в области частот 40 МГц. Измерение спектров ЯМР производят, используя растворы веществ в растворителях, либо не содержащих протонов (CCl_4 , CDCl_3 , D_2O), либо содержащих однотипные протоны и имеющих только один сигнал в спектре ЯМР (C_6H_6 , CHCl_3). Раствор вещества (5—20 %) в ампуле помещают в ячейку спектрометра ЯМР. Одновременно с ампулой образца в ячейку помещают ампулу с эталоном либо эталон добавляют к раствору вещества.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), открытый в 1944 г. советским ученым Е. К. Завойским, сходен по своей сути с явлением ЯМР. В спектрах ЭПР фиксируется резонансное поглощение электронов, энергетические уровни которых расщепляются в магнитном поле на два подуровня с ориентацией спинов электронов либо по полю, либо против поля. Резонансное поглощение наблюдается у неспаренных электронов, молекул и радикалов веществ в электромагнитном поле не радиочастотного (отличие от ЯМР), а микроволнового диапазона. В связи с этим спектрометры ЭПР отличаются по устройству от спектрометров ЯМР генератором и

приемником микроволновых колебаний. Спектры ЭПР снимаются в виде первой производной сигнала поглощения и характеризуются помимо основного наличием сигналов сверхтонкого расщепления уровней электронов, обусловленных воздействием на спины электронов близлежащих ядер (рис. 55). Спектрометры ЭПР работают на частоте около 9000 МГц и широко применяются для изучения радикалов, структуры химических соединений, особенно полимеров и биополимеров.

Методам ЯМР и ЭПР близок метод *ядерного квадрупольного резонанса* (ЯКР), в котором наблюдают резонансное поглощение ядер, обладающих электрическим квадрупольным моментом, вызванным неоднородностью распределения электрического заряда в ядре. Асимметрическое (неоднородное) электронное облако молекулы вызывает в ядрах атомов асимметрию в распределении в них положительного заряда. Вследствие этого ядра приобретают электрический момент и способность к нескольким возможным ориентациям во внешнем электрическом поле. При наложении внешнего электрического поля происходит переход ядер из одного подуровня на другой, что сопровождается резонансным поглощением. Спектры ЯКР могут дать важную информацию о характере взаимодействия ядер с окружающим их электронным облаком и применяются для анализа комплексных соединений, исследования строения различных функциональных групп в молекулах веществ.

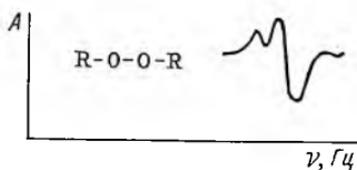


Рис. 55. Спектр ЭПР перекисного радикала:

A — интенсивность сигнала

74. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Радиометрические методы анализа основаны на применении в анализе радиоактивности. При этом измеряют либо естественную радиоактивность определяемого элемента, либо искусственную радиоактивность, получаемую с помощью радиоактивных изотопов.

На определении *естественной радиоактивности* основан, например, анализ калия в химических соединениях. Природный калий содержит 93,8 % изотопа ^{39}K , 0,119 % изотопа ^{40}K и 6,91 % изотопа ^{41}K . Изотоп ^{40}K радиоактивен и испускает β -излучение. При проведении анализа с помощью счетчика измеряют радиоактивность фона (чистый NaCl), радиоактивность серии стандартных разведений (содержащих от 10 до 100 % KCl), затем — радиоактивность анализируемого образца. По результатам измерения радиоактивности стандартных разведений строят калибровочный график, по которому определяют содержание калия в образце.

В ряде методов радиохимического анализа используют *радиоактивные изотопы*, полученные искусственным путем. Нашло применение прямое определение элементов в растворах с помощью

реагентов, меченных радиоактивными изотопами. Например, катионы, осаждаемые в виде фосфатов, можно определить с помощью Na_2HPO_4 , меченного ^{32}P . Для этого сначала определяют активность раствора Na_2HPO_4 известной концентрации, упаривая его определенного объема досуха и измеряя интенсивность радиоактивного излучения ^{32}P . Затем проводят осаждение фосфата анализируемого элемента, отделяют маточный раствор и, после упаривания, определяют активность остатка непрореагировавшего Na_2HPO_4 . По разнице активностей рассчитывают количество меченого гидрофосфата натрия, израсходованного на взаимодействие.

В *радиометрическом титровании* используют либо вещество, либо титрант, меченные радиоактивным изотопом. Если удалять продукт реакции в виде осадка или с помощью жидкостной экстракции и измерять активность титруемого раствора, то на кривой титрования наблюдается характерный излом, соответствующий точке эквивалентности.

Изотопное разбавление применяют при анализе сложных смесей веществ, используя аналогичные химические свойства анализируемого вещества и такого же вещества, содержащего радиоактивный изотоп. К анализируемой смеси добавляют точное количество меченого вещества, при этом происходит его смещение с определяемым веществом, сопровождающееся пропорциональным уменьшением радиоактивности (происходит «изотопное разбавление»). Затем выделяют осаждением или экстракцией часть определяемого соединения и измеряют активность выделенной части вещества. По ослаблению активности судят о степени изотопного разбавления и о количестве вещества. Например, количество иодид-ионов в присутствии бромид-ионов можно определить добавлением NaI , меченого ^{131}I , и частичным осаждением в аммиачной среде AgI (осаждение происходит без примеси AgBr и AgCl). Измерив активность осадка и активность меченого NaI , по ослаблению активности рассчитывают содержание иодид-ионов.

Активационный анализ проводят, облучая анализируемое вещество потоком нейтронов (нейтронный активационный анализ), фотонов с высокой энергией, или γ -излучением (фотоактивационный анализ). Под действием облучения один из элементов, входящих в состав вещества, превращается в радиоактивный изотоп. Замеряя излучение радиоактивного изотопа, проводят количественное определение вещества. Например, при облучении медленными нейтронами природного индия, представляющего собой смесь ^{113}In и ^{115}In , образуется радиоактивный ^{116}In . При проведении анализа сначала облучают серию стандартных разведений, измеряют активность стандартных разведений, строят калибровочный график. Затем облучению подвергают образец и, измерив его активность, по графику определяют количество вещества.

Для проведения радиохимических методов анализа необходимы специальные условия. Все работы проводятся в соответствии с правилами, принятыми в радиохимии, в специальных боксах, с использованием средств защиты людей от радиоактивного излучения.

При проведении радиохимического анализа применяют специальные источники β - и γ -излучения, радиоактивные изотопы, химические соединения, меченные радиоактивными изотопами. Регистрацию излучений проводят счетчиками β - и γ -излучения, α -частиц и регистраторами количества импульсов.

Радиохимические методы в фармации и медицине применяют при анализе радиоактивных изотопов, используемых для лечения онкологических заболеваний и для определения гормонов, ферментов.

75. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрия основана на разделении ионов по массе и заряду при их прохождении через магнитное или электрическое поле. Масс-спектрометрия использует основное физическое свойство вещества — величину молекулярной или атомной массы, поэтому позволяет определить состав вещества или частей (фрагментов) его молекулы.

Процесс масс-спектрометрического разделения проводится в вакуумной камере ($\approx 1 \cdot 10^{-5}$ Па), куда впрыскивается пучок частиц 2 ионизированного вещества. Ионизация молекул и атомов, фрагментация молекул на ионы производится воздействием на вещество потока электронов 3 высокими энергиями или другими способами. При этом получают положительно заряженные ионы, пучок которых 1 подвергается разделению в камере масс-спектрометра с помощью магнитного поля, по времени пролета или в электрическом поле. В спектрометрах, работающих на принципе магнитного поля, пучок ионов проходит через перпендикулярно направленное магнитное поле (рис. 56), образуемое магнитом 8, под воздействием поля ионы разной массы и заряда отклоняются по-разному и на выходе распределяются на несколько пучков 7 (одинаковой массы и заряда). Полученный масс-спектр фиксируют специальными детекторами 4, сигнал которых усиливается в усилителе 5 и регистрируется самописцем 6 или осциллографом.

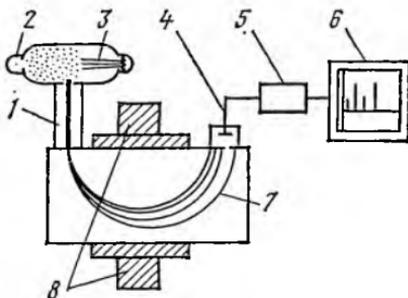


Рис. 56. Схема масс-спектрометра, работающего на принципе разделения ионов в магнитном поле

В масс-спектрометрах, работающих на принципе разделения ионов по времени пролета, используется способность ионов, обладающих меньшей массой (меньшая инерция), получать большую скорость в электрическом ускоряющем поле. Ионы разной массы достигают приемника ионов (детектора) за различное время. В масс-спектрометрах, работающих на принципе ускорения ионов в электрическом поле, разделение

ионов производится по разности их энергии, связанной с массой и зарядом.

Масс-спектрометры характеризуются диапазоном масс-интервалом массовых чисел ионов, анализируемых прибором, и разрешающей способностью — разницей в массовых числах разделяемых ионов. Современные масс-спектрометры (МХ-1302, МХ-2302, МХ-5201, МХ-6401) имеют диапазоны масс от 1 до 100 (массовая единица — $1/2$ массы атома ^{12}C) и разрешающую способность порядка одной массовой единицы. Чувствительность масс-спектрометрического метода анализа достигает 10^{-6} г, точность $\pm 10\%$.

Масс-спектрометрический метод применяется для анализа смесей газов и летучих веществ, так как позволяет быстро и с высокой надежностью установить состав смеси. Развивается масс-спектро-

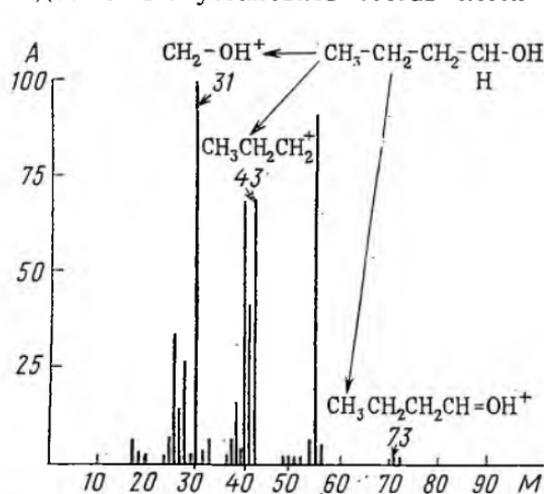


Рис. 57. Масс-спектр *n*-бутилового спирта:

A — относительная интенсивность; M — массовые числа фрагментов

метрический анализ органических соединений, основанный на фрагментации (распаде на части) молекул под воздействием электронного излучения. Например, *n*-бутиловый спирт преобразуется в ряд ионов, регистрируемых в масс-спектре (рис. 57).

По массовым числам (мас. ч) получаемых фрагментов молекулы вещества можно сделать заключение о его строении и провести в случае необходимости количественное определение.

В последнее время получили развитие комбинированные методы, в которых масс-спектрометр выполняет функцию анализатора состава вещества. Особенно широкое развитие получила комбинация — газо-жидкостный хроматограф — масс-спектрометр. Фракции веществ на выходе газо-жидкостного хроматографа подаются в масс-спектрометр, который производит анализ каждой фракции и автоматически выдает результат анализа смеси.

76. НОВЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В последние годы интенсивное развитие получил ряд новых методов спектроскопии — спектроскопия комбинационного рассеяния света, длинноволновая и коротковолновая инфракрасная спектроскопия, спектроскопия полного внутреннего отражения, фотоэлектронная спектроскопия, рентгеноспектральный анализ, γ -резонансная спектроскопия.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света (раман-спектроскопия) была открыта в 1928 г. советскими учеными Л. И. Мандельштамом, Г. С. Ландсбергом и индийским ученым С. Раманом. При облучении раствора вещества монохроматическим светом в спектре излучения, рассеянного веществом, наблюдается ряд полос излучения. Основная полоса рассеянного излучения имеет частоту, совпадающую с частотой возбуждающего излучения, и называется полосой релеевского рассеяния (по имени ученого-физика Д. Релея) (рис. 58). Помимо полосы релеевского рассеяния в спектре КР наблюдаются другие полосы. Их возникновение объясняется

осцилляциями (колебаниями) диполей молекул, которые находятся на различных валентных или деформационных колебательных уровнях. Часть молекул при этом находится на более низком, часть — на более высоком, по сравнению с основным, колебательных уровнях. Частота излучения, создаваемого осциллирующими диполями таких молекул, отличается от частоты возбуждающего излучения ν_0 на величину, равную частоте

ν нормальных валентных или деформационных колебаний (см. рис. 60). В связи с этим в спектре КР появляются две симметричные относительно релеевского рассеяния полосы с частотой $\nu_0 - \nu$ и $\nu_0 + \nu$. Полоса с более низкой частотой имеет большую интенсивность и называется стоксовской, с более высокой — меньшей интенсивностью и называется антистоксовской.

Поскольку вещества имеют несколько характерных валентных и деформационных колебательных уровней, в спектре КР появляется соответствующее количество стоксовских и антистоксовских полос, частота которых связана со строением молекул. Поэтому спектр КР несет значительную информацию о строении вещества. Интенсивность полос в спектре КР зависит от количества вещества, что может быть использовано в количественном анализе. Современный спектрометр комбинационного рассеяния состоит из лазера 1 (или другого источника света), дающего монохроматическое излучение, ячейки для образца 2 и монохроматора 3, регистрирующего спектр КР (рис. 59). Сигнал КР усиливается услителем 4 и поступает на регистратор 5. Регистрация спектра КР может осуществляться автоматически с помощью самописца, осциллографа или производится вручную. Выпускаются автоматические спектрометры КР-ДСФ-24 (область $\lambda = 400-850$ нм) и ДСФ 32 ($\lambda = 360-1200$ нм), в монохроматоре которых используется дифракционная решетка.

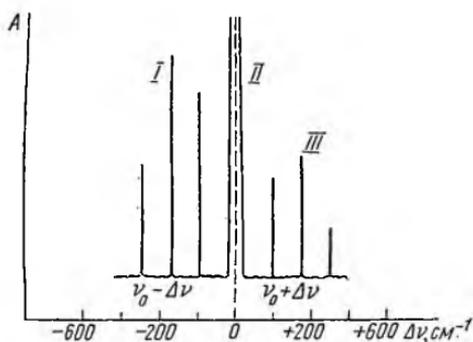


Рис. 58. Структура спектра КР:

A — интенсивность излучения; I — стоксовы линии; II — линия релеевского рассеяния; III — антистоксовы линии

Длинноволновая ИК-спектроскопия основана на изучении ИК-спектров длинноволнового диапазона (в области 0,025—1 мм). В ИК-спектрах длинноволновой области находят отражение внутри- и межмолекулярные взаимодействия, обладающие низкой энергией. В основном, здесь проявляются водородные связи, связи в кристаллической решетке, слабые координационные связи. Длинноволновые ИК-спектры применяют для изучения комплексных соединений, водородных связей. ИК-спектрометры длинноволнового диапазона работают на тех же принципах, что и спектрометры средней ИК-области, отличаясь источником излучения (ртутные лампы) и приемниками излучения, специально разработанными для этой цели.

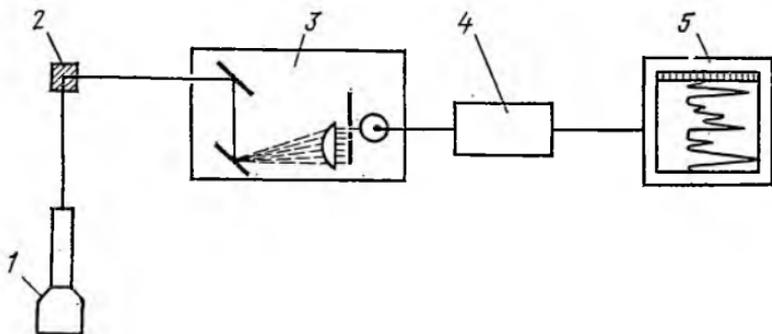


Рис. 59. Схема спектрометра КР

Ближневолновая ИК-спектроскопия (БИК) использует ИК-спектры в интервале длин волн от 750 до 2500 нм (в волновых числах — от 33 300 до 4000 см^{-1}), расположенные между видимой и средней ИК-областями спектра. В ближней ИК-области поглощают —OH , >NH , >C—Cl , >CH_2 , —CH_3 , >P—H -группы. На интенсивность и положение полос поглощения сильное влияние оказывает химическое окружение (атомы, связи) функциональной группы, водородная связь, координация с ионами металлов, диэлектрическая проницаемость растворителя и другие факторы. Полосы поглощения в спектрах БИК-области характерны для отдельных функциональных групп, расположены на большем расстоянии друг от друга, чем в ИК-спектрах, обладают лучшими аналитическими возможностями. Например, в БИК-области резко отличаются полосы поглощения гидроксидной —OH - и спиртовой гидроксильной R—OH -групп (на 300 см^{-1}), аминов — алифатических первичных (при 5900 см^{-1}), вторичных (6540 см^{-1}), ароматических первичных (5075 см^{-1}) и вторичных (6666 см^{-1}). Спектрометры БИК-области устроены проще и работают надежнее по сравнению со спектрометрами ИК-области. В спектрометрах БИК-области источниками излучения служат лампы накаливания с высокой интенсивностью светового потока, монохроматорами — интерференционные фильтры и стеклянные и кварцевые призмы, приемниками излучения —

фотоспротивления. В связи с тем, что в БИК-спектрометрах световые потоки имеют высокую интенсивность, чувствительность и точность анализа повышаются. Из отечественных спектрометров для измерений в БИК-области пригодны ИКС-14А ($\lambda = 0,75-2,5$ мкм), СФ-8 (0,195—2,5 мкм) и специальный скоростной БИК-спектрометр ИКС-20, работающий в области 0,6—5 мкм.

Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) включает изучение спектров, отраженных от границы раздела анализируемое вещество — оптический материал. Многие вещества оптически непрозрачны или обладают высоким поглощением, поэтому их изучение способами обычной УФ- или ИК-спектроскопии затруднено. Оптические спектры таких веществ получают, используя способность вещества поглощать определенные области светового излучения при его отражении от границы раздела вещество—оптический материал. Монохроматическое излучение при

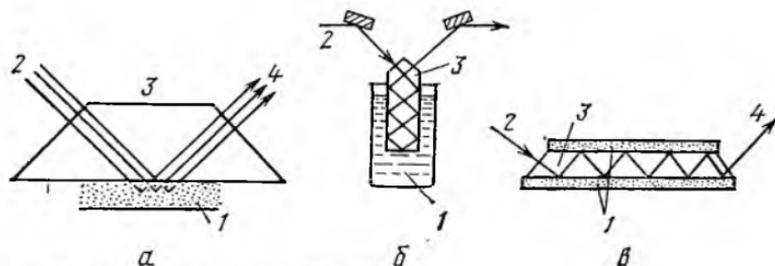


Рис. 60. Схемы приставок НПВО:

а — принцип действия приставки НПВО; *б* — приставка НПВО для жидких образцов; *в* — приставка НПВО для твердых образцов; 1 — образец; 2 — монохроматическое излучение; 3 — кварц; 4 — излучение НПВО

этом претерпевает изменения, связанные с его частичным поглощением в приграничном слое вещества и может быть зафиксировано. Спектры НПВО принципиально не отличаются от обычных УФ- или ИК-спектров и обладают аналогичными возможностями качественного и количественного анализа. Получение спектров НПВО производят на серийных УФ- и ИК-спектрофотометрах, используя специальные приставки НПВО, помещенные в кюветную камеру спектрофотометра. Серийно выпускают приставки ПДО-2 к спектрофотометрам СФ-4А и СФ-16 ($\lambda = 260-1100$ нм) и МНПВО-1 к спектрофотометрам ИК-области (рис. 60).

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) основана на изучении энергетических спектров фотоэлектронов, испускаемых веществом при его облучении рентгеновским (разновидность рентгеновского спектрального анализа), ультрафиолетовым излучением или пучком электронов. При облучении образца 1 излучением высокой энергии от источника 2 происходит выбивание электронов с атомных и молекулярных орбиталей внешнего электронного слоя (рис. 61, *а*). Оторвавшиеся электроны проходят через входную щель 3 в электронный спектрометр (рис. 61, *б*), который с помощью магнитного или электростатического поля 4 сортирует пучок элек-

тронов по скоростям, образуя энергетический спектр. Спектр фокусируется на выходной щели 5, фиксируется детектором излучения 6 (фотоумножителем или счетчиком Гейгера) и регистрируется самописцем 7.

Фотоэлектронные спектры (ФЭС) могут быть получены с поверхности анализируемого образца (электронно-зондовый микроанализ) без его повреждения или обработки, при этом облучению подвергается поверхностный слой образца толщиной до 10 нм. ФЭС можно использовать для качественного и количественного определения большинства элементов периодической системы, установления строения химических соединений, определения энергии и типа химических связей и других целей. Для спектра ФЭС достаточно иметь образец массой в 10^{-6} г. Метод позволяет определить до 10^{-8} г и является одним из самых перспективных оптических методов анализа.

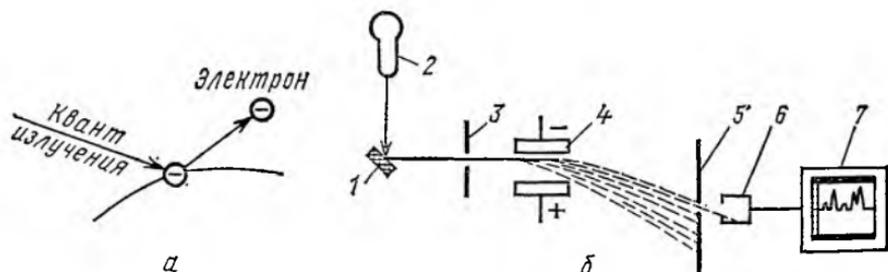


Рис. 61. Схема фотоэлектронного спектрометра

Рентгено-спектральный анализ основан на наблюдении и измерении рентгеновских спектров веществ. В зависимости от наблюдаемых явлений различают: а) рентгено-флюоресцентный анализ — наблюдение спектров флюоресценции, возникающей при рентгеновском облучении вещества; б) рентгено-электронную спектрометрию — наблюдение спектров электронного излучения, вызванного рентгеновским излучением; в) рентгено-абсорбционный анализ — наблюдение спектров поглощения рентгеновского излучения, прошедшего через вещество; г) рентгено-структурный анализ — наблюдение дифракции рентгеновского излучения прошедших через кристаллы веществ. Характер рентгеновских спектров, полос поглощения, интенсивность вторичного излучения тесно связаны со строением атомов, типами электронных оболочек, расположением атомов в кристаллической решетке. Поэтому рентгеновские спектральные методы широко применяют в анализе любых материалов, горных пород, минералов (на все элементы периодической системы, начиная с Mg), при исследовании тонкой структуры неорганических соединений, металлов, сплавов. Частота рентгеновского вторичного излучения зависит от номера элемента, интенсивность — от его количества. Эти зависимости обусловили высокую избирательность и чувствительность рентгено-спектрального анализа.

Рентгеновские спектрометры (рис. 62) обычно состоят из источника рентгеновского излучения 1 (рентгеновская трубка или радиоактивный изотоп), поступающего на образец 2, рентгеновского монохроматора 3 (кристалл-анализатор), обеспечивающего разложение рентгеновского излучения в спектр, детектора излучения 4, регистратора 5 и вычислительного устройства. В рентгено-спектральных

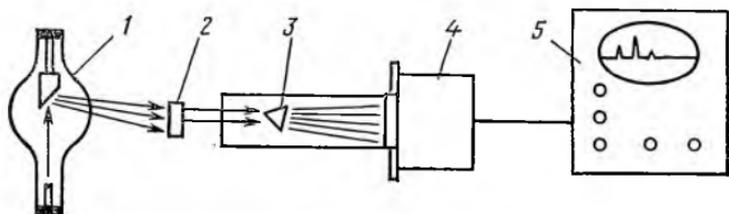


Рис. 62. Схема рентгеновского спектрометра

анализаторах дифракцию рентгеновского излучения регистрируют фотографическим способом. Выпускается большое количество разнообразных приборов рентгено-спектрального анализа: БАРС-1, СПАРК-1, КРФ-11, АРК, МАР-2, «Минерал-3», БРА-6, РСМ-500 и др.

Гамма-резонансная спектроскопия основана на эффекте Мессбауэра, заключающемся в резонансном поглощении γ -излучения ядрами элементов в молекулах вещества. Наблюдение и регистрация спектров γ -резонансного поглощения производится при движении образца вещества в потоке γ -излучения. При этом используется эффект Доплера, сущность которого заключается в изменении частоты поглощаемого излучения при движении вещества в потоке излучения. При изменении скорости движения образца наступает момент, когда частота резонансного поглощения вещества совпадает с изменяющейся частотой γ -излучения, падающего на вещество, что сопровождается поглощением γ -излучения (рис. 63). Характер поглощения и частота γ -резонансного поглощения связаны со структурой вещества. Метод γ -резонансного поглощения обладает высокой чувствительностью и избирательностью и применяется для исследования строения веществ, их качественной идентификации и количественного определения.

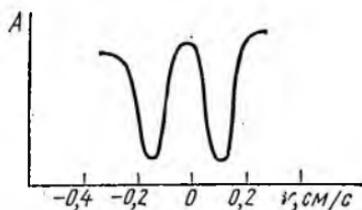


Рис. 63. Мессбауэровский спектр; A — интенсивность γ -излучения; v — скорость движения образца

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

77. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Электрохимические методы основаны на измерении электрических параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе. Такое измерение осуществляют с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды. Электрохимические процессы в растворе сопровождаются появлением или изменением разности потенциалов между электродами или изменением величины тока, проходящего через раствор.

Электрохимические методы классифицируют в зависимости от типа явлений, измеряемых в процессе анализа. В общем случае различают две группы электрохимических методов:

1. Методы без наложения постороннего потенциала, основанные на измерении разности потенциалов, который возникает в электрохимической ячейке, состоящей из электродов и сосуда с исследуемым раствором. Эту группу методов называют *потенциометрическими*. В потенциометрических методах используют зависимость равновесного потенциала электродов от концентрации ионов, участвующих в электрохимической реакции на электродах.

2. Методы с наложением постороннего потенциала, основанные на измерении: а) электрической проводимости растворов — *кондуктометрия*; б) количества электричества, прошедшего через раствор, — *кулонометрия*; в) зависимости величины тока от приложенного потенциала — *вольт-амперометрия*; г) времени, необходимого для прохождения электрохимической реакции, — *хроноэлектрохимические методы* (хроновольтамперометрия, хронокондуктометрия). В методах этой группы на электроды электрохимической ячейки налагают посторонний потенциал.

Основным элементом приборов для электрохимического анализа является электрохимическая ячейка. В методах без наложения постороннего потенциала она представляет собой *гальванический элемент*, в котором вследствие протекания химических окислительно-восстановительных реакций возникает электрический ток. Принципы работы такой ячейки см. в ч. I, гл. V, § 30. В ячейке типа гальванического элемента в контакте с анализируемым раствором находятся два электрода — индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации вещества, и электрод с постоянным потенциалом — электрод сравнения, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода. Измерение разности потенциалов производят специальными приборами — потенциометрами.

В методах с наложением постороннего потенциала применяют *электролитическую ячейку*, названную так потому, что на электро-

дах ячейки под действием наложенного потенциала происходит электролиз — окисление или восстановление веществ. В кондуктометрическом анализе используют кондуктометрическую ячейку, в которой измеряют электрическую проводимость раствора. По способу применения электрохимические методы можно классифицировать на прямые, в которых концентрацию веществ измеряют по показанию прибора, и электрохимическое титрование, где индикацию точки эквивалентности фиксируют с помощью электрохимических измерений. В соответствии с этой классификацией различают потенциометрию и потенциометрическое титрование, кондуктометрию и кондуктометрическое титрование и т. д.

Приборы для электрохимических определений кроме электрохимической ячейки, мешалки, нагрузочного сопротивления включают устройства для измерения разности потенциалов, тока, сопротивления раствора, количества электричества. Эти измерения могут осуществляться стрелочными приборами (вольтметр или микроамперметр), осциллографами, автоматическими самопишущими потенциометрами. Если электрический сигнал от ячейки очень слабый, его усиливают с помощью радиотехнических усилителей. В приборах методов с наложением постороннего потенциала важной частью являются устройства для подачи на ячейку соответствующего потенциала стабилизированного постоянного или переменного тока (зависит от типа метода). Блок электропитания приборов электрохимического анализа включает обычно выпрямитель и стабилизатор напряжения, который обеспечивает постоянство работы прибора.

78. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрия основана на измерении разности электрических потенциалов, возникающей между разнородными электродами, опущенными в раствор с определяемым веществом. Электрический потенциал возникает на электродах при прохождении на них окислительно-восстановительной (электрохимической) реакции. Окислительно-восстановительные реакции протекают между окислителем и восстановителем с образованием окислительно-восстановительных пар, потенциал E которых определяется по уравнению Нернста концентрациями компонентов пар $[ок]$ и $[вос]$:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ок]^a}{[вос]^b}. \quad (106)$$

Потенциометрические измерения проводят, опуская в раствор два электрода — индикаторный, реагирующий на концентрацию определяемых ионов, и стандартный электрод или электрод сравнения, относительно которого измеряется потенциал индикаторного. Применяют несколько видов индикаторных и стандартных электродов.

Электроды первого рода обратимы относительно ионов металла, из которого состоит электрод. При опускании та-

кого электрода в раствор, содержащий катионы металла, образуется электродная пара M^{n+}/M , потенциал которой определяется по уравнению (106). Например, медный электрод, опущенный в раствор соли меди Cu^{2+} , составляет электродную пару Cu^{2+}/Cu , потенциал которой зависит от концентрации Cu^{2+} :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Cu^{2+}] = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg [Cu^{2+}].$$

Электроды второго рода чувствительны к анионам и представляют собой металл M , покрытый слоем нерастворимой его соли MA с анионом A^- , к которому чувствителен электрод. При

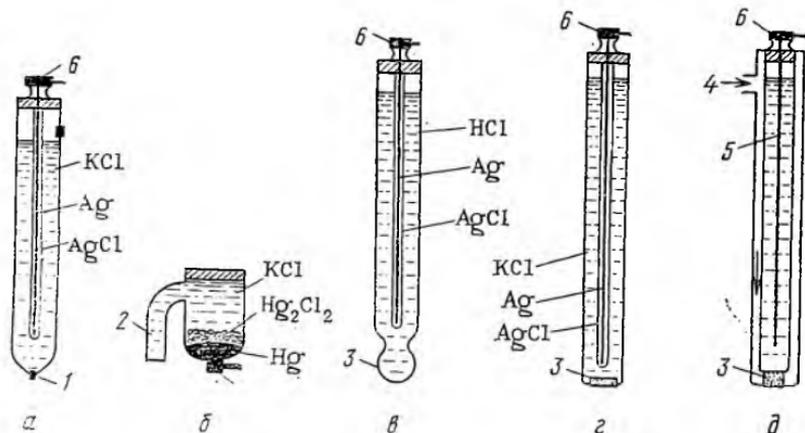


Рис. 64. Электроды для электрохимических измерений:

1 — фитиль; 2 — электролитический мост; 3 — мембрана; 4 — ввод органической фазы; 5 — внутренний электрод; 6 — клемма для присоединения электрода к прибору

контакте такого электрода с раствором, содержащим указанный анион A^- , возникает потенциал E , величина которого зависит от произведения растворимости соли PR_{MA} и концентрации аниона $[A^-]$ в растворе:

$$E = E_{M^+/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [M^+]; \quad [M^+] = \frac{PR}{[A^-]};$$

$$E = E_{M^+/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{PR}{[A^-]}. \quad (107)$$

Электродными второго рода являются хлорсеребряный и каломельный.

Хлорсеребряный электрод (рис. 64, а) состоит из стеклянной трубки, в которой находится серебряная проволока, покрытая слоем $AgCl$ и опущенная в раствор KCl ($Ag/AgCl/KCl$). Контакт электрода с раствором осуществляется через мостик из асбестовой нити, смоченной раствором KCl , с потенциометром — через серебряную проволоку. Потенциал хлорсеребряного электрода зависит от концентрации KCl в растворе. В 1 н. KCl $E = 0,220$ В, в насы-

щенном растворе KCl $E = 0,199$ В по отношению к нормальному водородному электроду.

Каломельный электрод (рис. 64, б) представляет собой стеклянный сосуд, на дно которого налита ртуть, поверх ртути находится паста из каломели Hg_2Cl_2 и налит раствор KCl ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$). В ртуть опущена платиновая проволока для контакта с прибором, раствор KCl сообщается с анализируемым раствором с помощью электролитического мостика — трубки, заполненной раствором KCl с добавкой агар-агара. Потенциал каломельного электрода E в 1 н. KCl равен $+0,281$ В, в насыщенном $E = +0,244$ В. Насыщенные хлорсеребряный и каломельный электроды поддерживают постоянный потенциал и применяются в качестве электродов сравнения, по отношению к которым измеряется потенциал индикаторного электрода.

Инертные электроды — пластина или проволока, изготовленная из трудноокисляемых металлов — платины, золота, палладия. Применяются они для измерения E в растворах, содержащих окислительно-восстановительную пару (например, Fe^{3+}/Fe^{2+} ; Ce^{4+}/Ce^{3+} ; MnO_4^- , H^+/Mn^{2+} , H_2O и др.). Потенциал такого электрода, не принимающего непосредственного участия в электрохимической реакции, определяется соотношением концентраций окисленной и восстановленной форм по уравнению Нернста.

Мембранные электроды (см. рис. 64, в, г, д) различного типа имеют мембрану, на которой возникает мембранный потенциал E . Величина E зависит от разности концентраций одного и того же иона по разные стороны мембраны. Простейшим и наиболее употребительным мембранным электродом является стеклянный электрод (рис. 64, в).

Теория стеклянного электрода была разработана советским ученым акад. Б. П. Никольским. Стеклянный электрод состоит из хлорсеребряного электрода, помещенного в стеклянную трубку с шариком из специального стекла и залитого 0,1 н. HCl . Толщина стенок шарика 0,006—0,1 мм. Ионы щелочных металлов стекла способны обмениваться на H^+ -ионы, которые адсорбируются на тонкой стеклянной стенке (мембране) электрода. Если стеклянный электрод поместить в раствор с значением pH , отличающимся от pH раствора внутри электрода, то на стеклянной мембране I возникает мембранный потенциал (рис. 65). Изменения концентрации H^+ -ионов, принимающих участие в ионном обмене с наружной поверхности стеклянной мембраны, приводят к изменению количества адсорбированных H^+ -ионов. При этом наружная гидратированная поверхность стекла приобретает заряд, отличающийся по величине от заряда на внутренней стороне мембраны. Стеклянный электрод в паре с электродом сравнения (обычно применяют насыщенный хлорсеребряный электрод), опущенный в анализируемый раствор, образует электрохимическую ячейку. В этой ячейке стекло является электролитическим мостом с большим сопротивлением. Величина ЭДС в такой ячейке определяется соотношением активностей $a_{H^+}^*/a_{H^+}^*$ по обе стороны мембраны и при постоянстве $a_{H^+}^*$ внутри

стеклянного электрода зависит от $a_{\text{H}^+}^0$ в анализируемом растворе:

$$E = K - 0.059 \lg a_{\text{H}^+}^0 = K + 0,059 \text{pH}, \quad (108)$$

где K — постоянная, связанная с неоднородностью (асимметрией) стеклянной мембраны и неравенством потенциалов внутреннего хлорсеребряного электрода и электрода сравнения. Стеклянные электроды, таким образом, чувствительны к изменениям pH среды и широко применяются для его измерения. Стеклянный электрод является в некоторой степени избирательным по отношению к H^+ и позволяет их определять практически в присутствии любых других ионов. Стеклянные электроды хранят в воде или в растворе KCl. Высыхание нарушает стабильную работу электрода и требует пред-

варительного длительного (сутки) замачивания.

Идеи, развитые в процессе создания стеклянного электрода, легли в основу разработки мембранных ион-селективных электродов (рис. 64, з), чувствительных к изменениям концентрации какого-либо одного иона. Ион-селективные электроды могут включать мембраны разных типов. Специальные сорта стекол, способные к ионному обмену на ионы Na^+ , K^+ , Li^+ , позволили создать соответствующие электроды, чувствительные только к одному из

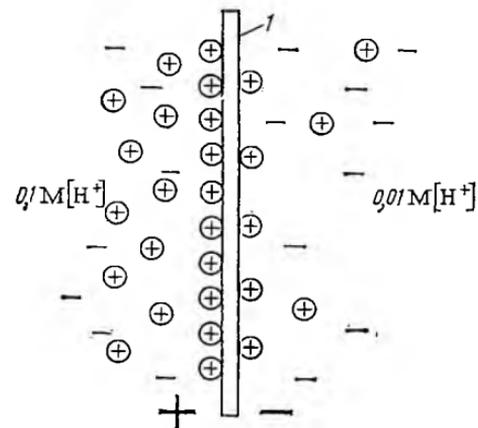


Рис. 65. Мембранный потенциал

указанных ионов. При прессовании порошков некоторых солей (CuS , PbS , Ag_2S) получены ион-селективные электроды на F^- , S^{2-} и др. Смешивание нерастворимых солей типа AgBr , AgCl , AgI и других с некоторыми пластмассами (каучуки, полиэтилен, полистирол) привело к созданию ион-селективных электродов на Br^- , Cl^- , I^- , избирательно адсорбирующих из раствора указанные ионы вследствие правила Панета — Фаянса — Гана (см. ч. I, гл. VI, § 43).

Получают распространение электроды с жидкой мембраной (рис. 64, д), представляющей собой пористую пластинку, пропитанную жидкостью, не смешивающейся с водой и способной к избирательной адсорбции определенных ионов (например, растворы хелатов Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} в органическом растворителе). Пористую пластинку, пропитанную жидкостью, помещают в качестве мембраны в хлорсеребряный или другой электрод. При контакте жидкой мембраны с растворами внутри электрода и вне его на границах раздела фаз устанавливаются соответствующие равновесия. Так как концентрация определяемых ионов вне электрода отличается от таковой внутри электрода, равновесия на поверхностях мембраны

отличаются, что приводит к возникновению мембранного потенциала. Ион-селективные электроды перспективны и их созданию посвящено много исследований.

Для проведения потенциометрических определений собирают электрохимическую ячейку из индикаторного электрода и электрода сравнения, которые опускают в анализируемый раствор и подсоединяют к потенциометру. Применяемые в потенциометрии электроды имеют большое внутреннее сопротивление (500—1000 МОм), поэтому существующие типы потенциометров представляют собой сложные электронные высокоомные вольтметры.

Для измерения ЭДС электродной системы в потенциометрах применяют компенсационную схему (рис. 66), позволяющую уменьшить ток в цепи ячейки. В потенциометрах компенсационного типа ЭДС электродной системы $E_{\text{я}}$ сравнивается с противоположным по знаку падением напряжения $U_{\text{вых}}$, происходящим на прецизионном сопротивлении R . Падение напряжения на R происходит при прохождении через него тока $I_{\text{вых}}$ конечного каскада усилителя прибора. На вход усилителя поступает разностное напряжение:

$$U_{\text{вх}} = E_{\text{я}} - U_{\text{вых}} = E_{\text{я}} - I_{\text{вых}}R; \quad (U = IR). \quad (108)$$

Входное напряжение $U_{\text{вх}}$ усиливается в усилителе постоянного напряжения и подается на сопротивление R через измерительный микроамперметр A . Измерительный микроамперметр фиксирует величину тока $I_{\text{вых}}$, пропорционального ЭДС электродной системы, т. е. показателю концентрации определяемых ионов. Усилитель прибора питается стабилизированным напряжением от источника питания. Большинство применяемых потенциометров рассчитано на измерение рН, поэтому их называют рН-метрами.

В СССР производится и находится в употреблении несколько типов потенциометров, некоторые из них приведены в табл. 44.

Потенциометр — рН-метр — имеет несколько блоков (рис. 67) — блок потенциометрической ячейки I , мешалку $б$ и измерительный блок A (собственно потенциометр). Блок ячейки может быть термостатирован, в него встроен электрод сравнения (обычно хлорсеребряный) и имеются приспособления для крепления стеклянного электрода и штуцера для подключения водяной рубашки ячейки к термостату. Магнитная мешалка предназначена для перемешивания определяемых растворов с помощью стержня из магнитного

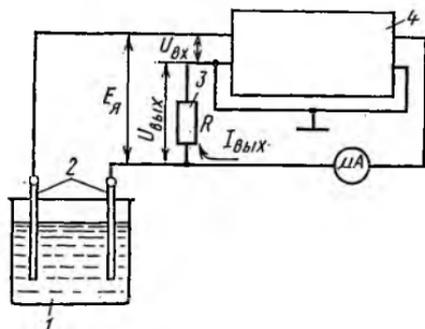


Рис. 66. Компенсационная схема измерения потенциала:

1 — ячейка; 2 — электроды; 3 — сопротивление; 4 — усилитель

материала, вращающегося на дне стаканчика с раствором под действием магнита, закрепленного на оси мотора мешалки. Измерительный блок снабжен ручками управления 7 — переключателем диапазонов измерений, крутизны усиления, термокомпенсации и

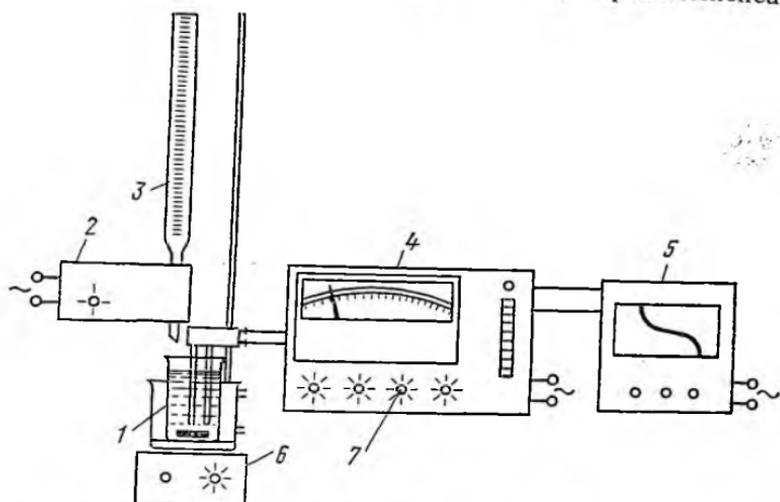


Рис. 67. Схема установки для потенциометрического титрования

др. — и имеет встроенный измерительный прибор, проградуированный в единицах рН и в мВ. Потенциометр может быть подсоединен к самописцу 5.

Таблица 44

Потенциометрические приборы

Наименование	Тип	Назначение	Пределы измерений
рН-метр — милливольт-метр лабораторный	рН-121	Измерение рН, рNa, рAg, рК, рNH ₄ , мВ	-1 ÷ +14 ед. рН ±100 ÷ ±1400 мВ
рН-метр — милливольт-метр лабораторный	рН-340	Измерение рН, мВ, рNa	-1 ÷ +14 ед. рН 0 ÷ 3 ед. рН ±100 ÷ ±1400 мВ
рН-метр — милливольт-метр лабораторный	ЛПУ-01	Измерение рН, мВ	-1 ÷ +14 ед. рН ±100 ÷ ±1400 мВ
рН-метр — редокс-метр лабораторный с приспособлением для подключения БАТ	рН-673	Измерение рН, мВ	-1 ÷ +14 ед. рН ±100 ÷ ±2000 мВ 0 ÷ 3 В
рН-метр переносный полевой	рН-47М	Измерение рН	2 ÷ 7, 7 ÷ 12 ед. рН

Наиболее часто потенциометры применяют для прямых измерений рН, показателей концентрации других ионов рNa, рК, рNH₄, рСl и мВ. Измерения проводят, используя соответствующие ион-селективные электроды, которые поступают в комплекте с прибо-

ром. Для измерения рН применяют стеклянный электрод и электрод сравнения — хлорсеребряный. Стеклянные электроды предварительно вымачивают в течение суток в воде (или в 0,1 н. HCl) для гидратации его поверхности. Хлорсеребряный электрод заливают насыщенным раствором KCl. Подготовленные электроды подсоединяют к прибору, закрепляют в штативе для измерений, опускают в определяемый раствор и замеряют рН по шкале прибора. Перед проведением анализов необходимо провести калибровку рН-метра по стандартным буферным растворам, фиксаналы которых прикладываются к прибору.

рН-метры помимо прямых определений рН, рNa, рK, рCl, рNH₄ и других позволяют проводить потенциметрическое титрование определяемого иона.

79. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Потенциметрическое титрование проводят в тех случаях, когда химические индикаторы использовать нельзя или при отсутствии подходящего индикатора.

В потенциметрическом титровании в качестве индикатора используют электроды потенциметра, опущенные в титруемый раствор. При этом применяют электроды, чувствительные к титруемым ионам. В процессе титрования изменяется концентрация ионов, что регистрируется на шкале измерительного прибора потенциметра. Записав показания потенциметра в единицах рН или мВ, строят график их зависимости от объема титранта (кривую титрования), определяют точку эквивалентности и объем титранта, израсходованный на титрование.

Для ускорения процесса потенциметр часто объединяют с блоком автоматического титрования 2, с бюреткой 3 и самописцем 5 (см. рис. 67) или сигнализатором окончания титрования. Блок автоматического титрования производит автоматическое периодическое отмеривание определенных порций титранта и останавливает отмеривание в необходимый момент. Самописец регистрирует на бумажной ленте кривую титрования.

В простейшем случае для потенциметрического титрования собирают установку, состоящую из стакана, магнитной мешалки, рабочего электрода, электрода сравнения, бюретки и потенциметра. Электрод сравнения соединяют с титруемым раствором через электролитический мост. В стакан отмеривают определенный объем титруемого раствора и порциями добавляют титрант. Предварительно проводят пробное титрование для ориентировочного определения точки эквивалентности. После добавления каждого кубического метра титранта записывают показания прибора либо в единицах рН, либо в милливольтгах (мВ). Возле точки эквивалентности для большей точности титрант добавляют по каплям. После точки эквивалентности титрование продолжают, добавляя еще некоторый объем титранта. По полученным данным строят кривую потенциметрического титрования.

Кривая потенциометрического титрования имеет вид, аналогичный кривой титрования в титриметрическом анализе (рис. 68, а). По кривой титрования определяют точку эквивалентности, которая находится в середине скачка титрования. Для этого проводят касательные к участкам кривой титрования и по середине касательной скачка титрования определяют точку эквивалентности. Для большей точности определения точки эквивалентности применяют дифференциальные кривые титрования (рис. 68, б), которые

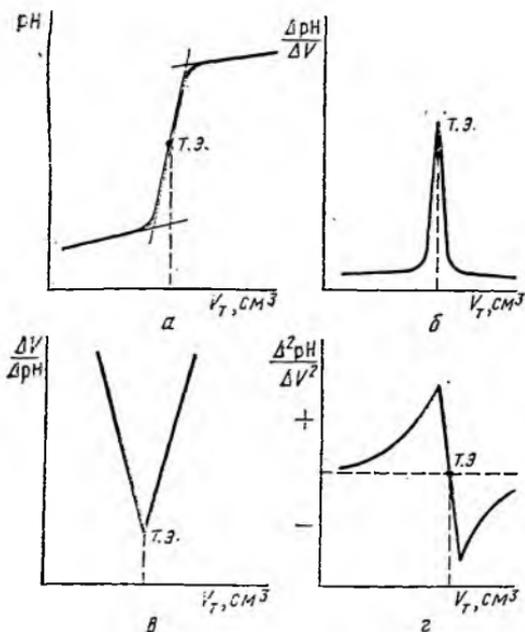


Рис. 68. Кривые потенциометрического титрования

позволяет достаточно четко (в пределах 0,05—0,1 см³) выделить точку эквивалентности. Эту особенность дифференциальных кривых можно применить при титровании слабых кислот и оснований и их смесей.

Еще более точно точку эквивалентности можно определить методом Грана, по которому строят зависимость $\Delta V/\Delta E$ от объема V_T титранта. На рис. 68, в представлено графическое изображение этой зависимости. На графике четко выделена точка эквивалентности, которой соответствует $\Delta V/\Delta pH = 0$. Методом Грана можно проводить потенциометрическое титрование, не доводя его до точки эквивалентности, по 2—3 точкам, например, добавив к титруемому раствору $1/10$, $3/10$ и $5/10$ необходимого объема титранта. Построив по этим точкам прямую, находят точку ее пересечения с линией $\Delta V/\Delta pH = 0$ и соответствующий ей объем раствора титранта, необходимый для достижения точки эквивалентности.

Помимо графических применяют расчетный метод определения

строят по вычисленным значениям $\Delta E/\Delta V$ или $\Delta pH/\Delta V$. Величины ΔE или ΔpH определяют как разность между показаниями прибора после добавления каждой порции титранта ΔV . Например, при добавлении к 50 см³ 0,1 н. HCl 45 см³ 0,1 н. NaOH pH меняется от 1 до 2, ΔpH в этом случае равно: $2 - 1 = 1$; $\Delta V = 45 - 0 = 45$; $\Delta pH/\Delta V = 1/45 = 0,022$. При добавлении последующих 4,5 см³ 0,1 н. NaOH pH изменяется от 2 до 3, ΔpH равно: $3 - 2 = 1$; $\Delta V = 4,5$; $\Delta pH/\Delta V = 1/4,5 = 0,222$ и т. д. Наибольшее значение $\Delta pH/\Delta V$ приобретает в точке эквивалентности.

Дифференциальный способ построения кривых титро-

точки эквивалентности потенциметрического титрования, основанный на получении второй производной от $\Delta E/\Delta V$ или от $\Delta pH/\Delta V$ (рис. 68, з). Вторую производную $\Delta^2 = \Delta^2 E/\Delta V^2 = \Delta^2 pH/\Delta V^2$ рассчитывают в виде разности между последующими значениями $\Delta E/\Delta V$. В зоне эквивалентности вторая производная меняет знак (с «+» на «-») и проходит через нулевую линию. Точка эквивалентности находится из формулы

$$V = V_+ + (V_- - V_+) \frac{\Delta_+^2}{\Delta_+^2 + \Delta_-^2}, \quad (110)$$

где V_+ — объем раствора титранта, меньший эквивалентного; V_- — объем титранта, больший эквивалентного; Δ_+^2 — вторая производная, полученная до точки эквивалентности; Δ_-^2 — вторая производная, полученная после точки эквивалентности.

Например, если $V_+ = 99,9 \text{ см}^3$; $V_- = 100,1 \text{ см}^3$; $\Delta_+^2 = 28,89$; $\Delta_-^2 = 28,89$, то объем титранта в точке эквивалентности равен

$$V = 99,9 + (100,1 - 99,9) \frac{28,89}{28,89 + 28,89} = 100,0 \text{ см}^3.$$

В табл. 45 приведен пример расчета всех типов кривых потенциметрического титрования.

Т а б л и ц а 45

Данные для построения кривых потенциметрического титрования (титрование 100 см^3 $0,1 \text{ н. HCl}$ $0,1 \text{ н.}$ раствором NaOH)

$V_{0,1 \text{ н. NaOH, см}^3}$	ΔV	pH	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2}$	$\frac{\Delta V}{\Delta pH}$
0	—	1	—	—	+0,011	—
90	90	2	1	0,011	+0,1	90
99	9	3	1	0,111	—	9
99,9	0,9	4	1	1,111	+1,0	0,9
100,0	0,1	5	3	30	+28,89	0,03
100,1	0,1	7	3	30	0	0,03
101,0	0,9	10	3	1,111	-28,89	0,9
101,9	9,0	11	1	0,111	-1,0	9,0
110,0	90	12	1	0,011	-0,1	—
200,0	—	13	—	—	—	90

Потенциметрическое титрование применяют во всех случаях титриметрического анализа.

При кислотно-основном титровании используют стеклянный электрод и электрод сравнения. Поскольку стеклянный электрод чувствителен к изменениям pH среды, при титровании на потенци-

метре регистрируются изменения рН среды. Кислотно-основное потенциометрическое титрование с успехом применяют при титровании слабых кислот и оснований ($pK \leq 8$). При титровании смесей кислот необходимо, чтобы их pK отличались больше, чем на 4 единицы, в противном случае часть более слабой кислоты оттитровывается вместе с сильной, и скачок титрования выражен нечетко. Кривые потенциометрического кислотно-основного титрования по форме аналогичны расчетным кривым метода (см. ч. II, гл. III, § 20). Это позволяет использовать потенциометрию для построения экспериментальных кривых титрования, подбора индикаторов для титрования и определения констант кислотности и основности.

При осадительном потенциометрическом титровании применяют в качестве индикатора электрод из металла, составляющего с определяемыми ионами электродную пару. Такой электрод согласно уравнению (106) чувствителен к концентрации ионов металла. Например, для определения концентрации Ag^+ в растворе можно использовать электрод из серебряной проволоки. Здесь применяют как титрование солей серебра солями галогенидов, так и наоборот. В последнем случае можно провести анализ смеси галогенидов, например $NaCl$ и NaI . Величины ПР обеих солей значительно отличаются друг от друга ($ПР_{AgCl} = 2 \cdot 10^{-10}$, $ПР_{AgI} = 1 \cdot 10^{-16}$), следовательно, сначала осаждается (титруется) I^- , затем Cl^- , и на кривой титрования появляется два скачка. Кривые потенциометрического титрования строят в координатах pAg — объем титранта и определяют точку эквивалентности.

При комплексиметрическом титровании используют: а) металлический электрод, обратимый к иону определяемого металла (например, титрование Hg^{2+} раствором ЭДТА с ртутным электродом); б) платиновый электрод при наличии в растворе окислительно-восстановительной пары (Fe^{3+}/Fe^{2+} ; Cu^{2+}/Cu^+ ; Co^{3+}/Co^{2+}). При связывании титрантом одного из компонентов редокс-пары (предположим, Fe^{3+}) меняется его концентрация, что вызывает изменение потенциала индикаторного платинового электрода. Применяется также обратное титрование избытка раствора ЭДТА, добавленного к соли металла, раствором соли железа (III). Платиновый электрод в этом случае фиксирует потенциал пары Fe^{3+}/Fe^{2+} , появляющейся в растворе при титровании.

При окислительно-восстановительном титровании применяют электрод сравнения и платиновый индикаторный электрод, чувствительный к окислительно-восстановительным парам. Например, титрование солей Fe^{2+} дихроматом калия проводят потенциометрически, так как с начала титрования в растворе появляется окислительно-восстановительная пара Fe^{3+}/Fe^{2+} , потенциал которой зависит от концентрации $[Fe^{2+}]$ и фиксируется платиновым электродом.

Потенциометрическое титрование — один из наиболее употребительных методов инструментального анализа вследствие простоты, доступности, селективности и широких возможностей.

80. КОНДУКТОМЕТРИЯ. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Кондуктометрия основана на измерении электрической проводимости растворов. Если в раствор вещества поместить два электрода (платиновых или других инертных) и подать на электроды разность потенциалов, то через раствор потечет электрический ток. Как и каждый проводник электричества, растворы характеризуются сопротивлением R и обратной ему величиной — *электрической проводимостью* L (см^{-1}). Сопротивление раствора R (Ом) прямо пропорционально расстоянию между электродами l , удельному сопротивлению раствора ρ и обратно пропорционально площади электродов S :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad L = \frac{1}{R}. \quad (111)$$

Удельное сопротивление ρ является характеристикой раствора как проводника и представляет собой сопротивление раствора при l и S , равных единице. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электрической проводимостью* κ :

$$\kappa = 1/\rho. \quad (112)$$

Растворы индивидуальных веществ характеризуются *эквивалентной электрической проводимостью* λ , представляющей собой электрическую проводимость объема раствора, содержащего 1 моль вещества:

$$\lambda = \kappa \frac{1000}{C}, \quad (113)$$

где C — концентрация вещества, моль/дм³.

Эквивалентная электрическая проводимость раствора зависит от количества ионов и их подвижности. Количество ионов определяется степенью ионизации молекул веществ α , подвижность ионов U представляет собой расстояние, проходимое ионами в 1 с при градиенте потенциалов 1 В/см. Электрическая проводимость 1 моля вещества в растворе складывается из суммы подвижностей положительных U_+ и отрицательных U_- ионов, умноженной на количество электричества, соответствующее 1 молю и равное постоянной Фарадея F , и на степень ионизации вещества:

$$\lambda = \alpha F (U_+ + U_-) = \alpha (fU_+ + fU_-). \quad (114)$$

Характеристикой веществ является предельная эквивалентная электрическая проводимость Λ , наблюдаемая при бесконечно большом разбавлении раствора (при $\alpha = 1$) и связанная с эквивалентной λ коэффициентом f :

$$\Lambda = fU_+ + fU_- = \Lambda_+ + \Lambda_-; \quad \lambda = f\Lambda = f(\Lambda_+ + \Lambda_-). \quad (115)$$

Электрическая проводимость раствора при кондуктометрических измерениях определяется его концентрацией C , подвижностью ионов U и постоянной (константой) ячейки K , учитывающей размер

электродов, расстояние между ними, объем раствора в ячейке, ее форму и т. д.:

$$L = KCU. \quad (116)$$

Зависимость (116) лежит в основе кондуктометрического анализа.

Кондуктометрический анализ проводят с помощью кондуктометров — приборов, измеряющих сопротивление растворов. По величине сопротивления R определяют обратную ему по величине

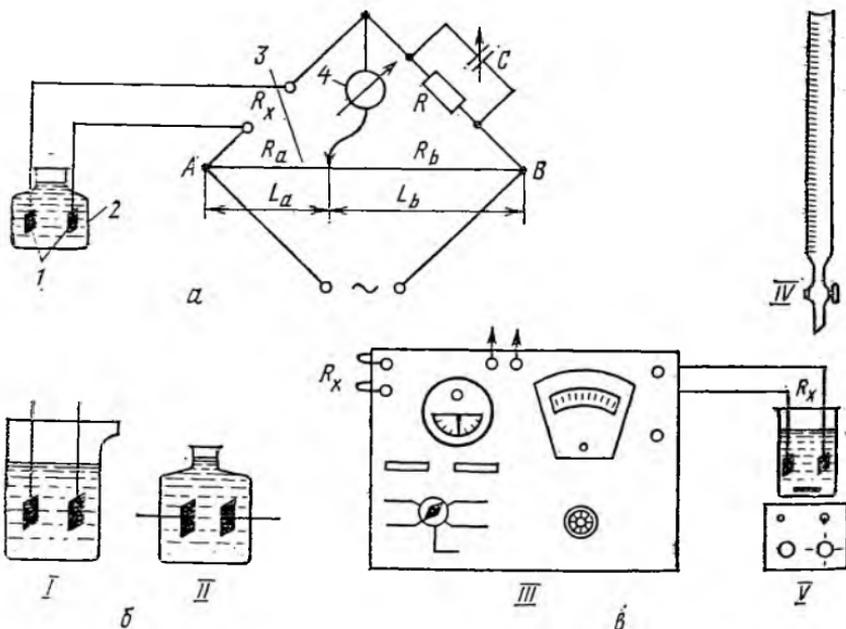


Рис. 69. Принципы кондуктометрических измерений:

a — схема кондуктометра; *б* — схема ячеек; *а* — установка для кондуктометрического титрования; *I* — обычная ячейка; *II* — ячейка с уменьшенным объемом; *III* — кондуктометр; *IV* — бюретка; *V* — мешалка

электрическую проводимость растворов L . Кондуктометры построены по мостовой схеме. Ячейка с раствором 2, куда опущены электроды 1, включена в плечо электрического моста (рис. 69, *a*), состоящего из реохорда 3 — переменного сопротивления, постоянного сопротивления R , помещенных в плечи моста, и измерительного нуль-прибора 4, включенного в диагональ моста. В качестве измерительного нуль-прибора используют чувствительные стрелочные микроамперметры, осциллографы, электронные индикаторы с индикаторной лампой, наушники (при применении переменного тока звуковой частоты). К точкам *A* и *B* моста подключают переменный электрический ток звуковой или другой частоты и, передвигая движок реохорда, ищут точку, в которой измерительный

нуль-прибор покажет исчезновение сигнала. В этот момент сопротивление ячейки R_x так относится к постоянному сопротивлению R , как сопротивление плеча реохорда R_a относится к сопротивлению плеча R_b :

$$R_x/R = R_a/R_b, \text{ отсюда } R_x = RR_a/R_b. \quad (117)$$

Отношение R_a/R_b равно отношению длин плеч реохорда L_a/L_b . Определив R_x , легко рассчитать электрическую проводимость раствора.

Питание измерительного моста осуществляют переменным током низкой частоты для предупреждения электрохимической реакции и образования на электроде двойного электрического слоя (быстрая смена заряда электрода). Применяются кондуктометры ММ34-04, ЛК-М-2, ЛК-563 и реохордный мост Р-38 (рис. 69, в).

В кондуктометрических измерениях определенное значение имеет подбор *ячейки*. Ячейка для кондуктометрического анализа представляет собой стеклянный сосуд, в который впаивают платиновые электроды, покрытые платиновой чернью (рис. 69, б). При изменении формы ячейки, объема раствора электрическая проводимость ячейки меняется вследствие того, что электрический ток проходит по всему объему раствора, а не только через его часть, находящуюся между электродами. Для учета влияния ячейки в расчетные формулы вводят *константу ячейки* K , определяемую экспериментально путем измерения в данной ячейке электрической проводимости 0,1 и 0,01 н. КСl, для которых известно стандартное значение удельной электрической проводимости ($\kappa_{0,1н.} = 128,96$ См; $\kappa_{0,01н.} = 141,27$ См). Частное от деления стандартного значения $\kappa_{ст}$ на экспериментально полученное κ_n дает величину коэффициента K . С учетом константы ячейки формула для удельной электрической проводимости принимает вид

$$\kappa = K/R = KL; \quad K = \kappa_{ст}/\kappa_n = \kappa_{ст}R_n, \quad (118)$$

где R_n — сопротивление 0,1 или 0,01 н. КСl, залитого в ячейку; κ_n — электрическая проводимость этого раствора; $\kappa_{ст}$ — стандартное значение удельной электрической проводимости 0,1 или 0,01 н. КСl.

Пример. При определении константы ячейки были получены следующие величины сопротивлений растворов КСl: 0,1 н. — 0,0472 Ом; 0,01 н. — 0,0428 Ом. Константа ячейки равна: $K_{0,1н.} = 128,96 \cdot 0,0472 = 6,087$, $K_{0,01н.} = 141,27 \cdot 0,0428 = 6,046$, $K_{ср.} = 6,0666$.

При определении удельной электрической проводимости 5%-ого раствора НСl было получено значение сопротивления раствора $R = 15,456$. Удельная электрическая проводимость раствора равна

$$\kappa_{НСl} = 6,0666/15,456 = 0,3925 \text{ См.}$$

Определение концентрации растворов осуществляют прямой кондуктометрией и кондуктометрическим титрованием. *Прямая кондуктометрия* используется для определения концентрации раствора по калибровочному графику. Для составления калибровочного графика измеряют электрическую проводимость (или сопротивление)

серии растворов с известной концентрацией и строят калибровочный график зависимости электрической проводимости от концентрации. Затем измеряют электрическую проводимость анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию. Ввиду того, что на электрическую проводимость растворов влияет температура, определение целесообразно вести в термостатированных ячейках.

Чаще применяют *кондуктометрическое титрование*. При кондуктометрическом титровании в ячейку с электродами помещают анализируемый раствор, ячейку помещают на магнитную мешалку и титруют соответствующим титрантом. Титрант добавляют равными

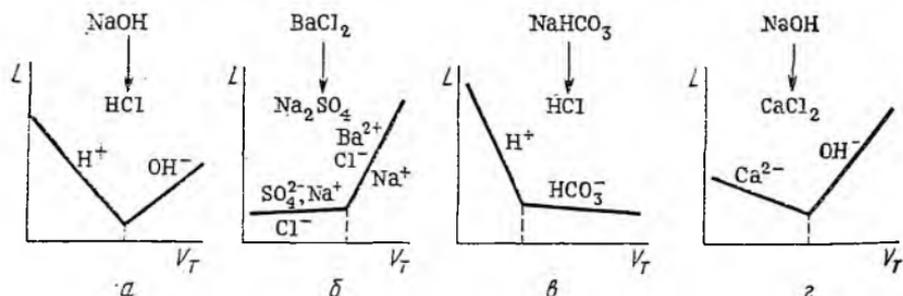


Рис. 70. Кривые кондуктометрического титрования

порциями. После добавления каждой порции титранта замеряют электрическую проводимость раствора и строят график зависимости между электрической проводимостью и объемом титранта (рис. 70). При добавлении титранта происходят изменения электрической проводимости раствора. В точке эквивалентности наступает перегиб кривой титрования.

Таблица 46

Подвижность некоторых ионов (в $\text{см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 96487$ при $U = 1$ В/см)

Катионы	Подвижность	Анионы	Подвижность
H^+	362	OH^-	205
K^+	76	Br^-	81
NH_4^+	76	I^-	80
Ag^+	64	Cl^-	79
Na^+	59	NO_3^-	74
$1/2 \text{Ba}^{2+}$	66	HCO_3^-	46
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	62	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	83
$1/2 \text{Zn}^{2+}$	56	$1/2 \text{CO}_3^{2-}$	70

Различные ионы в растворах имеют отличающиеся друг от друга подвижности (табл. 46). Наиболее высокой подвижностью обладают H^+ (319,8) и OH^- (198,3). Это объясняется способностью указанных ионов двигаться при наличии разности потенциа-

лов, переходя от одной молекулы воды к другой. Остальные ионы движутся в растворе вместе с сольватной оболочкой, в связи с чем их скорость движения замедлена и подвижность снижена. От подвижности ионов зависит электрическая проводимость раствора: чем выше подвижность ионов, тем больше электрическая проводимость раствора.

Характер кривых кондуктометрического титрования различен в зависимости от величины подвижности ионов определяемого вещества и титранта. Рассмотрим основные типы кривых кондуктометрического титрования.

Титруемое вещество и титрант имеют ионы с высокой подвижностью. При титровании, например, HCl раствором NaOH (рис. 70, а) в растворе сначала присутствуют H^+ -ионы, имеющие высокую подвижность, по мере титрования их концентрация уменьшается и электрическая проводимость раствора падает. В точке эквивалентности электрическая проводимость раствора минимальна. При добавлении избытка NaOH в растворе появляются свободные OH^- -ионы, имеющие высокую подвижность, и электрическая проводимость раствора снова возрастает. Восходящий участок кривой титрования имеет меньший угол наклона вследствие более низкой подвижности ионов OH^- .

Титруемое вещество и титрант имеют ионы с низкой подвижностью. Например, при титровании Na_2SO_4 раствором $BaCl_2$ электрическая проводимость раствора до точки эквивалентности практически неизменна (рис. 70, б), так как малоподвижные SO_4^{2-} -ионы связываются в сульфат бария и заменяются Cl^- -ионами с близкой подвижностью, количество Na^+ остается неизменным. После точки эквивалентности вследствие появления избытка Ba^{2+} - и Cl^- -ионов электрическая проводимость раствора возрастает.

Титруемое вещество имеет ионы с высокой подвижностью, титрант — с низкой. В этом случае до точки эквивалентности электрическая проводимость раствора снижается, после точки эквивалентности — изменяется незначительно (рис. 70, в). Примером здесь может служить титрование HCl раствором $NaHCO_3$.

Титруемое вещество имеет ионы с низкой подвижностью, титрант — с высокой. Например, при титровании $CaCl_2$ раствором NaOH электрическая проводимость раствора сначала несколько уменьшается вследствие замены ионов Ca^{2+} , связываемых в осадок $Ca(OH)_2$, на Na^+ , затем возрастает при появлении избытка OH^- -ионов (рис. 70, г). Кривые кондуктометрического титрования могут искажаться вследствие гидролиза и других причин.

Кондуктометрическое титрование обладает рядом преимуществ. Его можно проводить в мутных и окрашенных средах, в отсутствие химических индикаторов. Метод обладает повышенной чувствительностью и позволяет анализировать разбавленные растворы веществ (до 10^{-4} моль/дм³). Кондуктометрическим титрованием анализируют смеси веществ, так как различия в подвижности различных ионов существенны и их можно дифференцированно оттитровывать в присутствии друг друга. Точность кондуктометри-

ческого титрования находится в пределах точности титриметрического анализа.

Кондуктометрический анализ легко автоматизировать, если раствор титранта подавать из бюретки с постоянной скоростью, а изменения электрической проводимости раствора регистрировать на самописце. Эта разновидность кондуктометрии получила название *хронокондуктометрического* анализа, так как по времени титрования до точек перегиба кривой титрования можно рассчитать результат.

В кондуктометрии используют практически все аналитические реакции, и диапазон определяемых веществ здесь необычайно широк.

В *кислотно-основном* титровании кондуктометрическим путем можно определять сильные кислоты, слабые кислоты (имеющие значения pK до 8—10), смеси сильных и слабых кислот ($\Delta pK > 4$), соли слабых оснований и сильных кислот. Кислотно-основные методы кондуктометрического титрования основаны на высокой подвижности ионов H^+ и OH^- , малейшие изменения концентрации которых приводят к значительным изменениям электрической проводимости растворов. В качестве титрантов в кислотно-основном кондуктометрическом титровании применяют 0,1 н., 0,01 н., 0,001 н. растворы HCl , $NaOH$, титруют растворы, содержащие от 0,1 до 0,001 моль/дм³ определяемых веществ.

В *осадительном* кондуктометрическом титровании электрическая проводимость титруемых растворов сначала уменьшается или остается на некотором постоянном уровне вследствие связывания титруемого электролита в осадок, после точки эквивалентности при появлении избытка титранта — снова возрастает. Повышение растворимости осадков ($PP > 10^{-4}$) затрудняет определение точки эквивалентности вследствие сглаживания кривой титрования. Методом осадительного кондуктометрического титрования определяют анионы, осаждаемые перхлоратом ртути (II) и нитратом серебра (Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CrO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, соли органических кислот), солями бария (SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , CO_3^{2-} , органические кислоты). Для определения катионов применяют сульфат лития (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+}), хромат калия (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Te^{3+}), оксалат лития (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} и др.) и ряд других реагентов.

В *комплексиметрическом* кондуктометрическом титровании изменения электрической проводимости раствора наступают вследствие связывания катионов металла в комплекс с ЭДТА (или другими лигандами). При этом для каждого катиона с помощью буферных растворов регулируют pH среды, влияющей на характер кривых титрования. Титрование подвергают 0,01 ÷ 0,005 М растворы солей металлов. Комплексиметрическим путем можно определять Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} и др.

Окислительно-восстановительное кондуктометрическое титрование основано на изменении концентрации реагирующих ионов и появлении в растворе новых ионов, что изменяет электрическую проводимость раствора. Например, при титровании арсенитов раствором иода в присутствии гидрокарбоната натрия из раствора исче-

зает AsO_3^{3-} и появляются AsO_4^{3-} и I^- . До точки эквивалентности электрическая проводимость раствора возрастает, после точки эквивалентности изменяется мало.

К недостаткам метода следует отнести малую селективность.

В последние годы получила развитие *высокочастотная кондуктометрия*, в которой электроды с раствором не контактируют, что важно при анализе агрессивных сред и растворов в закрытых сосудах (ампулах). При высокочастотной кондуктометрии электроды накладываются поверх стекла ячейки, которая выполняет роль конденсатора в высокочастотном колебательном контуре (рис. 71).

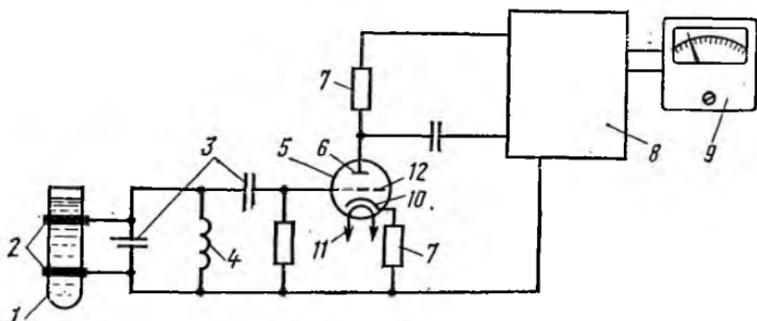


Рис. 71. Схема высокочастотного титратора:

1 — ячейка; 2 — электроды; 3 — конденсатор; 4 — катушка индуктивности; 5 — усиленная радиолампа; 6 — анод; 7 — сопротивление; 8 — усилитель; 9 — измерительный прибор; 10 — катод; 11 — накал; 12 — сетка радиоламп

Контур включен в радиотехническое устройство, выполняющее роль генератора колебаний и измерителя характеристик ячейки. В высокочастотной кондуктометрии о концентрации раствора можно судить по высокочастотной проводимости (или обратной величине — сопротивлению ячейки) и по емкости ячейки как конденсатора, пластинами которого являются электроды, диэлектриком — стеклянные стенки ячейки и раствор между ними. Частота колебательного контура f , состоящего из конденсатора емкостью C и катушки индуктивности с индуктивностью L , определяется уравнением

$$f = 1/\sqrt{CL}. \quad (119)$$

Емкость конденсатора C зависит от диэлектрической проницаемости диэлектрика ϵ , площади пластин S и расстояния между ними l :

$$C = \epsilon S / (4\pi l). \quad (120)$$

П. Дебаем и Г. Фалькенгаеном выведено уравнение, связывающее концентрацию раствора C_p , частоту колебаний f , диэлектрическую проницаемость растворителя и предельную эквивалентную электрическую проводимость раствора Λ :

$$C_p = K\epsilon f / \Lambda, \quad (121)$$

где K — коэффициент пропорциональности.

На указанных зависимостях основан метод высокочастотной кондуктометрии. Получили развитие два варианта метода — прямая высокочастотная кондуктометрия и высокочастотное титрование.

Прямая высокочастотная кондуктометрия применяется для определения влажности веществ, зерна, древесины, концентрации растворов в закрытых сосудах-ампулах, при анализе агрессивных жидкостей. При определении влажности используют сильное влияние воды, имеющей высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 81$), на емкость ячейки как конденсатора. Разработана и выпускается серия влагомеров, основанных на этом принципе: — влагомеры зерна — АФИ-1, ПВЗ-10Д, трав — ВТМ-1.

Высокочастотное титрование проводят на специальных титраторах — ТВ-6, ТВ-6Л. Высокочастотный титратор включает измерительный и генераторный блок, ячейку для титрования, мешалку и бюретку. При проведении титрования записывают показания прибора и строят кривую титрования. В точке эквивалентности наблюдается перегиб, связанный с соответствующими изменениями рН среды или концентрации веществ. Высокочастотное кондуктометрическое титрование проводят по типу кислотно-основного, окислительно-восстановительного или осадительного титрования в тех случаях, когда отсутствует подходящий индикатор или при анализе смесей веществ.

81. КУЛОНОМЕТРИЯ. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В кулонометрии вещества определяют измерением количества электричества, затраченного на их количественное электрохимическое превращение. Кулонометрический анализ проводят в электролитической ячейке, в которую помещают раствор определяемого вещества. При подаче на электроды ячейки соответствующего потенциала происходит электрохимическое восстановление или окисление вещества. Согласно законам электролиза, открытым М. Фарадеем, количество вещества, прореагировавшего на электроде, пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор:

$$q = MIt/nF = MQ/nF, \quad (122)$$

где q — масса вещества, прореагировавшего на электроде, г; M — моль вещества; I — сила тока, А; t — время, с; F — постоянная Фарадея, равная $96\,487$ Кл·моль⁻¹ и характеризующая количество электричества, необходимое для электрохимического превращения 1 моля вещества; n — число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; Q — количество электричества, Кл.

Основным условием кулонометрии является протекание электрохимического процесса со 100%-ным выходом по току, что означает равенство фактического количества вещества $q_{\text{ф}}$, вступившего в электрохимическую реакцию, его теоретическому количеству $q_{\text{т}}$: $q_{\text{ф}} = q_{\text{т}}$.

Кулонометрический анализ позволяет определять вещества, не осаждающиеся на электродах или улетучивающиеся в атмосферу при электрохимической реакции. Высокая точность и чувствитель-

ность методов измерения электрического тока обеспечили кулонометрическому анализу уникальную точность, достигающую 0,1—0,001 %, и чувствительность до $1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-10}$ г. Поэтому кулонометрический анализ применяется для определения микропримесей и продуктов разрушения веществ, что важно при контроле их качества.

Различают кулонометрию прямую и кулонометрическое титрование. *Прямая кулонометрия* основана на использовании уравнения (122) и заключается в измерении количества электричества, прошедшего через раствор при проведении электрохимической реакции. Зная число электронов, требующееся для электрохимического окисления или восстановления вещества, и количество электричества, прошедшее через раствор (оно равно произведению силы тока на время его протекания), легко рассчитать содержание определяемого вещества. При прямой кулонометрии можно использовать как восстановление, протекающее на катоде, так и анодный процесс окисления. Катодное восстановление ионов металлов до элементного состояния возможно, если потенциал их выделения меньше, чем потенциал выделения водорода на данном электроде, что связано с приближением величины выхода по току к 100 %. Анодное окисление используют для определения анионов (Cl^- , Br^- , I^- и др.) и катионов металлов, предварительно восстановленных на электроде до свободного состояния.

Простейшая установка для кулонометрии состоит из электролитической ячейки с анализируемым раствором 1, куда помещены электроды, кулонометра 5, источника постоянного тока 4, реостата 3 и измерительных приборов—вольтметра, микроамперметра 2 (рис. 72, а). В качестве материала катода в электролитической ячейке чаще всего используют ртуть, обладающую высоким перенапряжением выделения водорода *, или платину. Кулонометр — прибор, позволяющий определять количество электричества, прошедшее через всю систему. В лабораторной практике чаще всего используют газовые или медные и серебряные кулонометры. В газовых кулонометрах количество электричества определяют по объему кислорода и водорода, выделившихся при электролизе воды (в присутствии соли) под действием электрического тока, прошедшего через кулонометр. В медных и серебряных кулонометрах количество электричества определяют по количеству металла (меди или серебра), осажденного на электродах. Ток, проходящий через электролитическую ячейку, затем поступает в кулонометр и производит выделение на электроде металла из раствора его соли. По массе выделенного металла, определенной взвешиванием промытого и высушенного электрода, рассчитывают количество электричества, прошедшее через электролитическую ячейку с определяемым веществом. В последнее время получают распространение

* Перенапряжение выделения водорода — повышение отрицательного потенциала на электроде, при котором H^+ восстанавливается до H_2 . Величина перенапряжения зависит от материала катода, pH среды и ряда других условий.

электрические кулонометры, позволяющие отсчитывать количество электричества по шкале прибора.

Через кулонометр и электролитическую ячейку проходит одно и то же количество электричества. Учитывая, что одинаковому

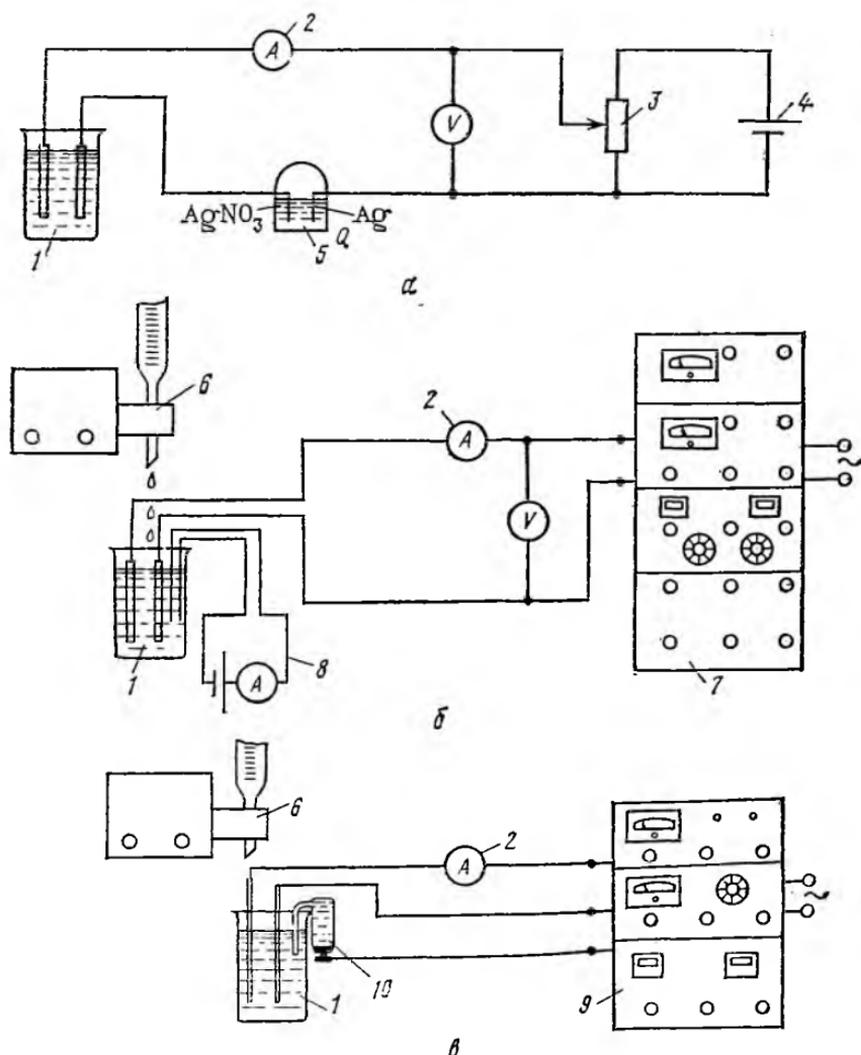


Рис. 72. Схемы установок для кулонометрического анализа

количеству электричества соответствуют эквивалентные количества веществ, можно вывести соотношение

$$Q = \frac{q_k n_k F}{M_k} = \frac{q_a n_a F}{M_a};$$

при $n_k = n_a$ получаем $\frac{q_k}{M_k} = \frac{q_a}{M_a}$,

где q_k — масса вещества, полученного в кулонометре; q_n — масса вещества, полученного в ячейке; M_k — молярная масса вещества в кулонометре; M_n — молярная масса вещества в ячейке; n_k — число электронов, передаваемых в ходе электрохимической реакции в кулонометре; n_n — число электронов, передаваемых в ходе электрохимической реакции в ячейке.

Прямая кулонометрия позволяет определять очень малые количества (10^{-8} — 10^{-10} г) тяжелых металлов, в частности серебра. Из анионов с помощью анодной кулонометрии наиболее удобно определять галогенид-ионы. В качестве анода обычно используется платина.

Прямая кулонометрия — очень точный и чувствительный метод анализа, однако из-за его трудоемкости и длительности чаще используют *кулонометрическое титрование*. От обычного титрования этот метод отличается тем, что титрант образуется в электролитической ячейке из добавленного в нее вещества. Этот процесс называется генерацией титранта. Например, из добавленного в ячейку KI при электрохимической реакции генерируется титрант I_2 , который вступает во взаимодействие с определяемым веществом. Так можно анализировать даже электрохимически неактивные вещества, а также проводить реакции с использованием неустойчивых в обычных условиях реагентов, например Cu^+ -ионов, которые можно генерировать прямо в ячейке с помощью электрохимической реакции.

В зависимости от реакции, а также от наличия соответствующей аппаратуры кулонометрические измерения можно проводить при постоянной силе тока (амперостатически, гальваностатически) или при постоянном потенциале электрода, на котором происходит процесс (потенциостатически). Для поддержания постоянной силы тока используют амперостаты (гальваностаты) с ручным или автоматическим управлением. Постоянная сила тока I позволяет использовать в качестве измеряемого параметра время, затраченное на проведение электрохимической реакции до точки эквивалентности. Зная время кулонометрического титрования t и силу тока I , по уравнению $Q = It$ рассчитывают количество электричества.

Принципиальная схема установки для кулонометрического *амперостатического* титрования показана на рис. 72, б. Ток от источника питания, регулируемый и стабилизируемый гальваностатом 7, подается на электроды, погруженные в раствор в ячейке 1, содержащий определяемое вещество. Контроль за током ведется с помощью чувствительного микроамперметра 2. В случае необходимости ячейка может быть снабжена диафрагмами для разделения катодного и анодного пространства, а также механической или магнитной мешалкой. Титрование проводится из блока автоматического титрования 6.

Для индикации эквивалентной точки при кулонометрическом титровании можно применять химические и инструментальные методы — добавление индикаторов, обнаружение окрашенных соединений фотометрическим или спектрофотометрическим путем. Напри-

мер, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ титруют после добавления в ячейку KI и раствора крахмала. На электроде из I^- генерируется титрант I_2 , взаимодействующий с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В момент окончания титрования появляется избыток I_2 , и раствор в ячейке приобретает синий цвет. Зная силу тока и определив время, необходимое для титрования, рассчитывают количество электричества и содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Существуют и специальные методы электрохимической индикации с помощью дополнительной пары электродов, опущенных в титруемый раствор и соединенных с соответствующим электрохимическим прибором. Например, для индикации точки эквивалентности можно использовать потенциометр, электроды которого помещают в титруемый раствор. Аналогично можно зафиксировать возникновение (по избытку титранта) или окончание побочной электрохимической реакции (по определяемому веществу), опустив в раствор дополнительную пару электродов и фиксируя величину тока в такой индикаторной цепи δ (биамперометрическая индикация) (рис. 72, б). При использовании индикаторных электрохимических цепей результаты анализа определяют с помощью кривых титрования.

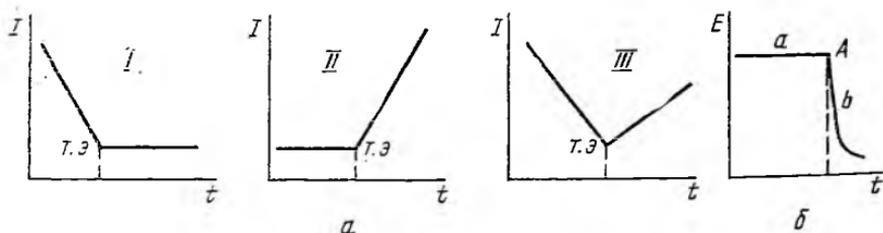


Рис. 73. Кривые кулонометрического титрования

Кривые кулонометрического титрования при биамперометрической индикации вычерчивают в координатах время электролиза t — величина тока I в индикаторной цепи. При равномерном генерировании титрующего агента его количество, пошедшее на взаимодействие с определяемым веществом, прямо пропорционально времени. В зависимости от электрохимической активности определяемого вещества и генерируемого агента кривые титрования будут иметь различный вид (рис. 73).

В первом случае (рис. 73, а, кривая I) индикация идет по определяемому веществу, кривая показывает уменьшение индикаторного тока в связи с уменьшением его концентрации. Точка соответствует исчезновению последней порции вещества, и дальше кривая горизонтальна. Например, при определении активных Fe^{2+} -ионов окислением ионами Ce^{4+} , генерируемыми из Ce^{3+} , происходит уменьшение индикаторного тока, обусловленного снижением концентрации Fe^{2+} в процессе титрования. В момент полного окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} ток становится минимальным и стабилизируется.

Во втором случае (рис. 73, а, кривая II) индикация идет по генерируемому электрохимически активному титранту. Пока он

расходуется на химическую реакцию с определяемым ионом, ток в индикаторной цепи остается неизменным (фоновый ток). После полного связывания определяемого иона в ячейке появляется избыток активного титранта, и ток начинает расти пропорционально времени. Например, при титровании Zn^{2+} , электрохимически неактивного в кислой среде, раствором $K_3[Fe(CN)_6]$, помещенным в ячейку, происходит восстановление на электроде ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ до $[Fe(CN)_6]^{4-}$, вступающих в реакцию с Zn^{2+} . Ток в индикаторной цепи вначале не меняется, но появление в момент эквивалентности избытка электрохимически активных ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ приводит к возрастанию тока. В третьем случае (рис. 73, а, кривая III) электрохимически активны и определяемое вещество, и генерируемый титрант, в связи с чем ток в индикаторной цепи сначала падает, а затем возрастает. Во всех трех случаях точка излома на кривой титрования соответствует точке эквивалентности. Существующие приборы позволяют точно зафиксировать ее.

Кулонометрическое титрование в *потенциостатическом* режиме заключается в проведении измерений при постоянном потенциале рабочего электрода, что позволяет максимально приблизить выход реакции по току к 100 % и полностью избавиться от побочных реакций. Для поддержания постоянного потенциала рабочего электрода пользуются специальным прибором — потенциостатом и трехэлектродной схемой. Третьим электродом является стандартный электрод сравнения — каломельный или хлорсеребряный, относительно которого измеряется и поддерживается вручную или автоматически потенциал рабочего электрода-катада или анода.

На рис. 72, в приведена принципиальная схема такой установки. Ток от потенциостата 9 поступает на ячейку 1 с исследуемым раствором. Силу тока контролируют микроамперметром 2. В ячейку помещен кроме рабочих вспомогательный электрод сравнения 10, и потенциал рабочих электродов поддерживается автоматически. Титрование производится из блока автоматического титрования 6.

Кривая титрования при потенциостатической кулонометрии строится в координатах потенциал электрода — время (рис. 73, б). Горизонтальный участок кривой а соответствует протеканию реакции на электроде, пока определяемое вещество присутствует в растворе в ощутимых количествах. Участок б соответствует резкому падению потенциала, связанному с полным исчезновением определяемого иона. Точка перегиба А соответствует точке эквивалентности, т. е. концу титрования. Например, Fe^{3+} можно определить катодным восстановлением до Fe^{2+} на платиновом электроде. Момент исчезновения Fe^{3+} сопровождается уменьшением потенциала электрода, и на кривой титрования появляется перегиб.

Выпускаемые советской промышленностью потенциостаты (ПБ, ПЭБ, П-5848) могут работать и в режиме гальваностата, что позволяет использовать их для обоих типов кулонометрии. В отличие от других методов анализа кулонометрии может быть полностью автоматизирована, что сводит к минимуму случайные ошибки определения. Эта особенность использована при создании автоматиче-

ских кулонометрических титраторов — чувствительных приборов, применяющихся для особо точных анализов, когда другие методы оказываются недостаточно чувствительными. При анализе веществ, малорастворимых в воде, кулонометрию можно проводить на электродах из ацетиленовой сажи, являющейся хорошим адсорбентом и извлекающей такие вещества из реакционной среды с достаточной полнотой. Кулонометрическое титрование — перспективный метод инструментального анализа. Он может найти широкое применение для решения ряда специальных аналитических задач — анализа примесей, малых количеств лекарственных препаратов, определения в биологическом материале и окружающей среде (почвах, воздухе, воде) токсических веществ, микроэлементов и других соединений.

82. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Вольтамперометрические методы основаны на зависимости величины тока, протекающего через ячейку, от значения потенциала, приложенного к электродам. При линейном возрастании потенциал в определенный момент принимает значение, при котором начинается электрохимическая реакция восстановления или окисления вещества на электроде, вследствие чего происходит увеличение тока, протекающего через ячейку. Метод анализа, основанный на этой зависимости, называют *полярографией*. Полярография была впервые описана в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским. За открытие метода он был удостоен Нобелевской премии. В 1929 г. им же было предложено амперометрическое титрование. Значительный вклад в полярографию внес советский ученый акад. А. Н. Фрумкин, разработавший основные положения теории электродных процессов и двойного электрического слоя. Различают классическую полярографию, в которой потенциал, подаваемый на электроды, возрастает линейно, и релаксационную, использующую модулирование возрастающего потенциала импульсами различной формы.

Классический полярографический анализ проводят на специальных приборах — полярографах. Простейший полярограф состоит из полярографической ячейки 1, устройства для подачи потенциала — батареи 6 и реостата 5, вольтметра 4 и микроамперметра 7 (рис. 74). Полярографическая ячейка представляет собой стеклянный сосуд с раствором электролита (фоновый раствор), в котором растворено вещество. В ячейку помещен ртутный капельный электрод 2, представляющий собой капилляр, к которому с помощью резинового шланга подсоединен баллончик с ртутью 3. При вытекании из капилляра ртуть образует висящие капли диаметром около 1 мм, периодически отрывающиеся от капилляра. При смене ртутных капель поверхность электрода постоянно обновляется, что гарантирует чистоту поверхности и отсутствие загрязнения восстановленными ионами. Ртутный капельный электрод имеет малую поверхность, через которую при электрохимическом восстановлении

протекают большие токи. Вследствие этого потенциал ртутного капельного электрода отличается от равновесного потенциала, необходимого для проведения электрохимической реакции. Это явление называется поляризацией электрода и от него произошло название метода — полярография.

В качестве электрода сравнения в полярографии применяют хлорсеребряный, каломельный электроды или другой электрод с большой поверхностью, часто слой ртути 8, находящийся на дне ячейки (рис. 74). Большая поверхность второму электроду нужна для снятия явления поляризации. Электроды подсоединены к полярографу, который обеспечивает на электродах возрастание потенциала от 0 до -3 или до $+3$ В и фиксацию полярограмм. Растворы веществ, подвергающихся полярографическому анализу, готовят на буферных растворах или на растворах электролитов, которые восстанавливаются при более высоких потенциалах, чем вещество (1,7 В и выше). Это необходимо для обеспечения высокой электрической проводимости раствора и исключения ее влияния на полярографический процесс.

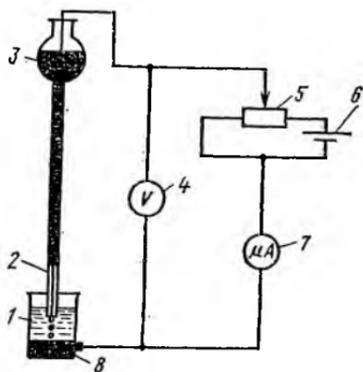


Рис. 74. Схема простейшего полярографа

Если на ртутный электрод подать некоторый отрицательный потенциал, находящиеся в приэлектродном пространстве положительно заряженные ионы притянутся к электроду и образуют двойной электрический слой, в котором поверхность электрода заряжена отрицательно, слой ионов — положительно. Двойной электрический слой характеризуется определенной емкостью и емкостным сопротивлением. Если потенциал на электроде постепенно увеличивать, то до определенного предела ток, проходящий через ячейку, невелик и называется *остаточным током* (рис. 75, а). Остаточный ток проходит через электрод вследствие восстановления на нем кислорода и других примесей в фоновом электролите. При возрастании потенциала до определенной величины начинается восстановление ионов вещества (деполяризатора) на электроде и происходит увеличение тока. Ток, вызванный восстановлением ионов, называется *фарадеевским*. Он растет до восстановления всех ионов приэлектродного слоя. После этого начинается диффузия ионов из раствора к электроду, ток становится стабильным и определяется скоростью диффузии ионов. Участок возрастания тока, называют *полярографической волной*, а предельный ток, определяемый скоростью диффузии, — *диффузионным током*. Положение полярографической волны на полярограмме характеризуют потенциалом средней точки волны, назы-

ваемым потенциалом полуволны $E_{1/2}$. Потенциал полуволны является характеристикой вещества, так как каждое вещество вследствие своих структурных особенностей восстанавливается при определенном его значении. Потенциал полуволны вещества меняется в зависимости от раствора электролита, в котором растворено вещество, и pH среды. В области полярографической волны потенциал электрода E связан с потенциалом полуволны $E_{1/2}$ и величиной измеряемого I и диффузионного I_d тока выражением, получившим название уравнения полярографической волны:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_d - I}, \quad (123)$$

где n — число электронов.

Высота полярографической волны h зависит от концентрации вещества. Если вещества в растворе мало, полярографическая

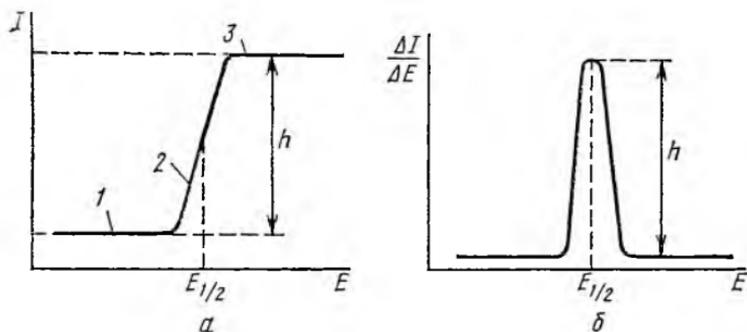


Рис. 75. Классическая (а) и дифференциальная (б) полярограмма:

1 — уровень остаточного тока; 2 — возрастание фарадеевского тока; 3 — уровень диффузионного тока; $E_{1/2}$ — потенциал полуволны; h — высота полуволны

волна имеет небольшую высоту, при увеличении концентрации высота волны возрастает. Зависимость диффузионного тока I_d от концентрации C в классической полярографии описывается уравнением Ильковича:

$$I = KC, \quad K = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}, \quad (124)$$

где n — число электронов, принимающих участие в реакции; D — коэффициент диффузии вещества; m — количество ртути, вытекающее из капилляра, мг/с; t — время образования одной капли, с.

На полярограмме наблюдаются колебания тока — осцилляции, вызываемые изменением поверхности ртутной капли и ее отрывом от капельного электрода. В момент отрыва капли ток невелик, по мере ее роста увеличивается. Осцилляции уменьшаются при увеличении скорости капания ртутных капель.

Количественное определение веществ классическим полярографическим способом проводят с помощью стандартных растворов, построив калибровочный график зависимости диффузионного тока

от концентрации и сняв полярограмму анализируемого раствора. Кроме того, можно использовать добавки стандарта, при этом высота волны h возрастает и приращение высоты волны Δh пропорционально приращению концентрации при добавке. Построив пропорцию

$$\Delta h/h = \Delta C/C; \quad C = \Delta Ch/\Delta h, \quad (125)$$

находят концентрацию вещества. В количественном полярографическом анализе также применяют стандартные растворы, имеющие известную концентрацию вещества. В этом случае используют соотношение высоты волн анализируемого h_a и стандартного h_c растворов, которое пропорционально концентрации вещества:

$$h_a/h_c = C_a/C_c; \quad C_a = h_a C_c/h_c. \quad (126)$$

Количественный анализ методом классической полярографии можно проводить только для веществ, которые восстанавливаются на ртутных электродах или окисляются на платиновых электродах, нашедших применение в последнее время. Перед проведением полярографического анализа необходимо подобрать соответствующий фоновый электролит (среду) и условия полярографирования.

Иногда применяют *дифференциальный* вариант классической полярографии. При этом на полярографе записывается дифференциальная полярограмма, представляющая собой графическое изображение зависимости приращения тока ΔI от потенциала (рис. 75, б). Дифференциальная полярограмма имеет вид пика, местоположение которого характеризует вещество, а высота или площадь — его количество. Дифференциальная классическая полярография обладает большей разрешающей способностью по сравнению с прямой полярографией и более удобна при анализе смесей веществ.

Так как ртутный капельный электрод работает только в области от $-2,5$ до $+0,2$ В и обладает определенными недостатками (токсичность паров, необходимость оборудования специальных лабораторий), в классической полярографии применяются твердые электроды: платиновые или графитовые. Они позволяют снимать полярограммы при анодном окислении веществ от 0 до $+1,0$ В. Для облегчения доступа вещества к электроду применяют вращающиеся твердые электроды или перемешивают раствор.

Большими возможностями и высокой чувствительностью обладает *осциллографическая* полярография, в которой на ячейку подают пилообразно изменяющееся напряжение и регистрацию полярограммы проводят на экране осциллографа. Скорость подачи напряжения на ячейку в осциллографической полярографии высока и позволяет соизмерить ее со временем жизни ртутной капли. При этом можно подобрать такую скорость развертки напряжения, что полярографическая волна будет появляться на осциллограмме в определенный момент I жизни ртутных капель и примет постоянный характер (рис. 76, а).

На осциллополярограмме наблюдается осциллополярографический максимум 2 (рис. 76, б), который вызван тем, что в первый

момент появления на ртутной капле необходимого потенциала происходит быстрый разряд ионов диффузионного слоя, затем вследствие его обеднения ток падает и обеспечивается только разрядом ионов, поступающих вследствие диффузии из глубинных слоев раствора. Величина тока в осциллополюрографическом максимуме описывается уравнением Рэндлса — Шевчика:

$$I = K C_0, \quad K = 0,447 n F A \left(\frac{n F}{R T} D V \right)^{1/2}, \quad (127)$$

где n — число электронов, принимаемых веществом в электрохимической реакции; F — постоянная Фарадея; C_0 — концентрация

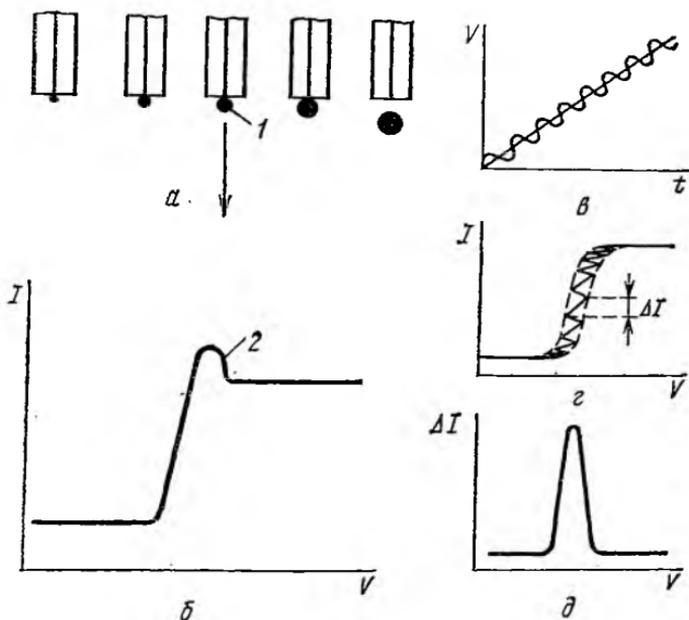


Рис. 76. Осциллографическая и переменноточковая полярограмма:

a — образование ртутной капли; b — осциллополюрограмма; c — положение импульсов на потенциал; d — колебания тока на полярограмме; e — переменноточковая полярограмма; 1 — момент снятия осциллополюрограммы; 2 — осциллополюрографический максимум

вещества; R — газовая постоянная; T — термодинамическая температура; D — коэффициент диффузии вещества; V — скорость разертки напряжения.

Как видно из уравнения (127), ток на осциллополюрограмме пропорционален концентрации вещества. Потенциал осциллографического максимума несколько отличается от потенциала полувольты, так как разряд ионов в диффузионном слое проходит быстро.

В методе дифференциальной осциллополюрографии на экране осциллографа регистрируется зависимость приращения тока ΔI от потенциала E , поданного на ячейку. При этом на осциллополя-

программе наблюдаются полярографические пики, высота h которых зависит от концентрации вещества в растворе: $h = KC$.

Из релаксационных методов наиболее широко развивается *переменнотоковая полярография*, в которой на электроды подается линейно изменяющийся потенциал, модулированный импульсами различной формы (рис. 76, в). При подаче на электроды возрастающего постоянного потенциала, модулированного небольшим переменным напряжением (≈ 30 мВ), ток ячейки складывается из постоянной и переменной составляющих. Последняя представляет собой сумму активного (фарадеевский ток) и емкостного (реактивная составляющая) тока, проходящего через двойной электрический слой и сдвинутого по фазе относительно переменного тока, поданного на ячейку.

Переменнотоковая полярография изучает зависимость переменной составляющей тока ячейки от постоянного напряжения, поданного на ячейку. При снятии полярограммы на полярографическую волну накладываются колебания тока, вызванные переменным напряжением (рис. 76, з). При этом фиксируют разностный ток ΔI между крайними значениями колебаний тока, который имеет наибольшую величину при потенциале полуволны. Переменнотоковая полярограмма представляет собой резко очерченный пик (рис. 76, д). Зависимость высоты пика (ΔI) от концентрации вещества определяется формулой

$$I = 965 \cdot 10^6 z^2 D^{1/2} S \omega^{1/2} E_m C = KC, \quad (128)$$

где S — поверхность катода; ω — круговая частота переменного напряжения; E_m — амплитуда переменного напряжения; D — коэффициент диффузии; z — заряд разряжающегося иона; C — концентрация вещества.

Переменнотоковую полярографию применяют для количественного определения веществ, восстановление и окисление которых на электроде обратимо.

Для проведения полярографического анализа применяют *полярографы* нескольких марок. Из современных приборов наибольшее распространение получили комбинированные постоянно переменнотокковые полярографы ППТ-1, сочетающие в себе возможность снятия классических и переменнотокковых полярограмм, осциллографические полярографы ОП-02, ОП-03, применяемые для осциллополярографии, и ряд других приборов. Из зарубежных приборов часто используют полярографы LP-7, LP-7e производства ЧССР, имеющие классический и дифференциальный режим работы.

Современный полярограф является сложным прибором, в котором функционирует несколько блоков. На полярографическую ячейку подается стабилизированное линейно возрастающее напряжение развертки. Ток, протекающий через ячейку, снимается с нагрузочного сопротивления и поступает на регистратор, которым служит обычно самописец. Работа самописца синхронизирована с генератором напряжения развертки. Чтобы максимально освободиться от осцилляций, вызываемых нестабильностью поверхности

ртутной капли, в полярографе предусмотрены специальные полярографические фильтры, сглаживающие осцилляции на полярограммах. Для устранения остаточного тока применяют компенсаторы.

В осциллографических полярографах регистрация полярограммы производится на экране осциллографа, на пластины электронно-лучевой трубки которого подается напряжение развертки и ток от ячейки полярографа. Осциллополярограф имеет устройства для задержки развертки напряжения, изменения скорости развертки, компенсации тока, которые позволяют освободить полярограмму от помех. Переменноточковый полярограф включает также блок подачи на ячейку переменного синусоидального напряжения, которое необходимо для получения переменноточковой полярограммы.

Вольтамперометрические методы широко применяются при анализе металлов, катионов и анионов, органических соединений и лекарственных препаратов. Возможность полярографического анализа катионов и анионов определяется их способностью восстанавливаться или окисляться на электродах. При этом большое значение имеет характер фонового электролита и потенциал, при котором он начинает разряжаться на электродах. Потенциалы полуволн некоторых ионов, электродные реакции и условия их определения приведены в табл. 47.

Таблица 47

Потенциалы полуволн некоторых ионов

Электродная реакция	Среда	Потенциал полуволны, В	Электродная реакция	Среда	Потенциал полуволны, В
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^0$	0,1 н. KCl	-1,3	$Pb^{2+} \rightarrow Pb^0$	0,1 н. NaOH	-0,76
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	1M $(NH_4)_2CO_3$	-0,44	$Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$	0,1 н. KCl	-1,1
$Mn^{2+} \rightarrow Mn^0$	1 н. KCl	-1,51	$Cr^{3+} \rightarrow Cr^0$	0,5M NaClO ₄	-1,46
$Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$	0,1 н. KSCN	-0,02	$Ca^{2+} \rightarrow Ca^0$	0,1 н. LiCl	-2,20
$Cu^+ \rightarrow Cu^0$	0,1 н. KSCN	-0,39	$Ba^{2+} \rightarrow Ba^0$	0,1 н. LiCl	-1,92
$Zn^{2+} \rightarrow Zn^0$	1 н. KCl	-1,02	$K^+ \rightarrow K^0$	0,1 н. LiCl	-2,13
$Cd^{2+} \rightarrow Cd^0$	1 н. HCl	-0,64			

Многие органические соединения полярографически активны, восстанавливаются или окисляются на электродах и могут быть количественно определены с помощью полярографа. Потенциалы полуволн и характер электродной реакции некоторых органических веществ приведены в табл. 48.

На полярограммах многих органических соединений вследствие адсорбционных явлений на электродах возникают так называемые адсорбционные пики. Их подавляют обычно растворами поверхностно-активных веществ (желатина).

Полярография начинает также широко применяться в анализе лекарственных препаратов, способных к электрохимическому восстановлению или окислению. Например, полярографически можно определять такие препараты, как салициловая кислота ($E_{1/2} = -1,29$ В в 0,1 н. KCl), норсульфазол ($E_{1/2} = -1,66$ В в 0,1 н. $(CH_3)_4NI$), витамин B₁ ($E_{1/2} = -1,25$ В в 0,1 н. KCl) и др.

Потенциалы полуволны некоторых органических соединений

Вещество	Электродная реакция	Среда	Потенциал полуволны, В
Формальдегид	$\text{HCON} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	0,1н. LiOH	-1,59
Ацетон	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}=\text{O} \rightarrow \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CHON}$	0,025М $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$	-2,20
Бензойная кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	0,05М $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	-1,90
Фруктоза	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	0,05М $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	-2,42
Азобензол	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	0,1н. LiCl	-1,76
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$	50 %-ый этанол, рН 4	-0,20
Гидроксиламин	$\text{CH}_3\text{NHOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2$	Фосфатно-боратный буфер	-0,47
		Фосфатный буфер, рН 4,6	-1,42

При проведении полярографического анализа в качестве среды применяют фоновые электролиты, обеспечивающие высокую электрическую проводимость ячейки. При необходимости стабилизации рН фоновым электролитом может служить буферный раствор. Наиболее часто используемые фоновые электролиты и буферные растворы приведены в табл. 49.

Таблица 49

Некоторые фоновые электролиты и буферные растворы, применяемые в полярографии

Состав и концентрация	Потенциал разрядки фона, В	Состав и концентрация	Потенциал разрядки фона, В
1 М HCl	-1,4	0,1 М $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$	-2,7
1 М NaOH	-2,0	0,25 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6 + \text{KNaC}_2\text{H}_3\text{O}_6$	-1,6—2,0
0,1 М KCl	-2,1	0,04 М $\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 +$	-1,4—2,0
0,1 М LiCl	-2,3	+ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$	
0,1 М LiOH	-2,3	0,1 М $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$	-1,8

Каждый фоновый электролит имеет свой потенциал разрядки на электродах, величина которого ограничивает возможности метода. Проведение анализа возможно только в том случае, если потенциал полуволны вещества меньше, чем потенциал разрядки фонового электролита.

При проведении анализа подбирают фоновый электролит, помещают его определенный объем в ячейку, снимают полярограмму фона, затем добавляют точный объем анализируемого раствора и снова снимают полярограмму. Проведению анализа веществ, имеющих $E_{1/2}$ выше -0,4 В, мешает присутствие кислорода, растворенного в воде, который дает две высокие полярографические волны (при -0,2 ÷ -0,4 В и при -1,2 В). Поэтому кислород удаляют из

ячейки, продувая через раствор азот или добавляя NaHSO_3 , который связывает кислород, окисляясь до Na_2SO_4 .

Полярографический метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими инструментальными методами. К ним можно отнести высокую чувствительность (до 10^{-5} — 10^{-6} моль/дм³), хорошую избирательность (возможность анализа смесей веществ), сравнительно высокую воспроизводимость (до 1—2 %). Диапазон веществ, определяемых полярографическим путем, очень велик и достигает десятков тысяч. Полярографический анализ можно проводить в темно-окрашенных средах, в небольших объемах раствора, в потоке раствора (возможность автоматизации), результаты анализа регистрируются самописцем и носят объективный характер.

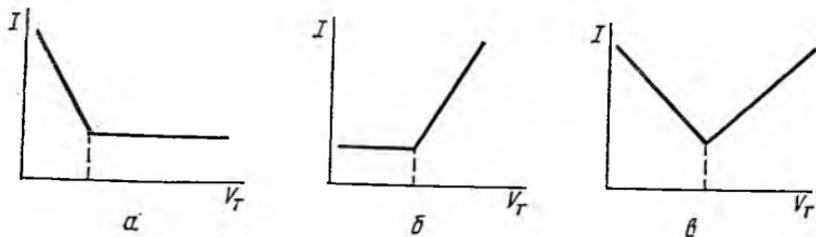


Рис. 77. Кривые амперометрического титрования

На полярографическом методе основано *амперометрическое титрование*. Для проведения амперометрического титрования на ячейку с раствором полярографически активного вещества подают потенциал, несколько превышающий потенциал полуволны, и титруют вещество в ячейке титрантом. При уменьшении концентрации вещества высота полярографической волны (ток) также уменьшается. Титрование ведут до наступления перегиба на кривой зависимости тока от объема добавленного титранта. Точка перегиба отвечает точке эквивалентности (рис. 77, а). Амперометрическим способом также можно провести анализ, если вещество полярографически неактивно, а титрант — полярографически активен. В этом случае кривая амперометрического титрования имеет другой вид (рис. 77, б). Вначале ток не изменяется, так как титрант связывается веществом, после наступления точки эквивалентности происходит возрастание тока. Если активны и вещество и титрант, ток сначала падает, после точки эквивалентности — возрастает (рис. 77, в).

В амперометрическом титровании в зависимости от налагаемого на ячейку потенциала используют ртутные капельные или платиновые электроды, в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный или каломельный. Процесс титрования ведут при перемешивании. Условия амперометрического титрования ряда веществ приведены в табл. 50.

Амперометрическое титрование обладает высокой точностью (до 0,1 %) и имеет ряд преимуществ перед обычными титриметрическими методами, благодаря избирательности, возможности проведе-

ния анализа в темно-окрашенных средах, при отсутствии индикаторов. Процесс амперометрического титрования может быть автоматизирован.

Таблица 50

Амперометрическое титрование некоторых веществ

Вещество	Титрант	Электрод	$E, В$	Условия анализа (фон)	
H_2O_2	$KMnO_4$	Pt	+0,4	5 н. H_2SO_4 0,1 н. KNO_3 0,1 н. NH_4NO_3 $CH_3COOH + CH_3COONa$, рН 4,6	
Cu^{2+}	Na ЭДТА	Hg	-0,18		
Ag^{+}	KI	Pt	+0,75		
$Вa^{2+}$	K_2CrO_4	Hg	-1,00		
Al^{3+}	8-Оксихинолин	Hg	-1,45	CH_3COOH , рН 3,5 $NH_3 + NH_4Cl$ 0,1 н. HNO_3 4 н. H_2SO_4	
PO_4^{3-}		Pt	-0,15		
Cl^-		$AgNO_3$	Pt		+0,00
Fe^{2+}		$AgNO_3$	Pt		+0,15
		$K_2Cr_2O_7$	Pt		+0,15

ГЛАВА X

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

83. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Термические методы анализа основаны на измерении температур фазовых переходов и теплот химических реакций. Получили развитие несколько видов термического анализа: 1) *термометрия* — термоанализ — измерение температуры фазовых переходов — плавления, кипения, затвердевания веществ и их смесей; 2) *термогравиметрия* — измерение массы веществ, подвергаемых нагреванию; 3) *калориметрия*, или *энтальпиметрия* — измерение теплоты химических реакций; 4) *термометрическое титрование* — титрование, в котором определение точки эквивалентности проводят по изменениям температуры титруемой смеси.

По способу отсчета различают следующие виды термометрического анализа — *прямые*, в которых определяют значение температуры или количество теплоты, и *дифференциальные*, основанные на измерении разности температур ΔT . Термометрические методы базируются на положениях и законах термодинамики. При протекании любой химической реакции изменяется свободная энергия системы G^0 , ее изменения ΔG^0 связаны с константой равновесия K химической реакции, а также с изменениями энтальпии ΔH^0 , энтропии ΔS^0 и температурой T соотношениями

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (129)$$

Изменения энтальпии регистрируют либо по тепловому эффекту реакции Q , либо по изменениям температуры системы ΔT , поскольку

обе эти величины зависят от энтальпии:

$$Q = -n\Delta H^0, \quad Q = C\Delta T, \quad \Delta T = \Delta H^0 n / C, \quad (130)$$

где n — число молей продукта реакции; C — теплоемкость системы. В уравнения (130) входит концентрация продукта реакции (число молей), что позволяет применить термометрические методы для аналитических определений.

В термометрических методах применяют специальные приборы. Основной их деталью является датчик температуры. Им может быть обычный химический термометр, термосопротивление, термопара, термоэлемент. Датчик температуры обычно подсоединяют к регистрирующему устройству типа автоматического самопишущего потенциометра. Измерение проводят в приборах, обеспечивающих нагрев или охлаждение образца или сохранение количества теплоты в системе. Таким прибором может быть термopечь, калориметрическая установка, титровальная ячейка и др. В ряде термометрических методов измеряют массу, для чего применяют специальные термовесы, обеспечивающие взвешивание образца при его нагревании и регистрацию результатов измерений на самописце.

Термометрические методы обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с другими инструментальными методами: они универсальны, поскольку любая химическая реакция сопровождается изменениями энергии в системе; обладают высокой чувствительностью; позволяют надежно устанавливать присутствие примесей; с их помощью определяют чистоту веществ; этими методами можно проводить идентификацию веществ по температурным константам и их изменениям, а также исследовать процессы нагревания, сушки, плавления, кристаллизации, что важно для технологических процессов.

84. ТЕРМОМЕТРИЯ

Термометрия — один из наиболее популярных и простых методов установления ряда важных аналитических характеристик веществ. Термометрия включает измерение температур фазовых переходов веществ — плавления, кристаллизации, кипения. При нагреве или охлаждении вещества его температура меняется непрерывно, но в момент фазового перехода в некотором интервале наступает постоянство температуры, связанное с поглощением или выделением теплоты при изменении фазового состояния (рис. 78). Постоянная температура, сопровождающая плавление, затвердевание или кипение вещества, остается стабильной до завершения фазового перехода и только после этого начинает изменяться дальше. Температуры фазовых переходов являются константами веществ и используются для определения их идентичности (по плавлению смесанных проб), проведения физико-химического анализа и определения молекулярных масс веществ по изменениям температуры фазового перехода основы.

Константы фазовых переходов являются важнейшими физико-химическими и идентификационными характеристиками веществ. Обычно определяют следующие константы: температуру плавления; температуру затвердевания; температуру кипения. При измерениях используют шкалу Цельсия, в которой за нулевую отметку принята температура плавления льда, за 100 °С — температура кипения воды. Вторая шкала температур, рекомендуемая к использованию СИ, — термодинамическая шкала (в кельвинах К), за нулевую отметку принимают температуру абсолютного нуля — 0К или — 273,16 °С. Температура плавления льда в этой шкале соответствует 273,16 К. Для перевода температуры из шкалы Цельсия в термодинамическую шкалу Кельвина достаточно к значению температуры по Цельсию прибавить 273,16 °. Измерение температуры проводят обычно с помощью ртутных термометров.

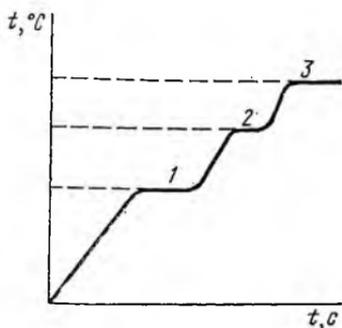


Рис. 78. Изменения температуры в момент фазового перехода:

1 — испарение кристаллизационной воды; 2 — плавление примеси; 3 — плавление вещества

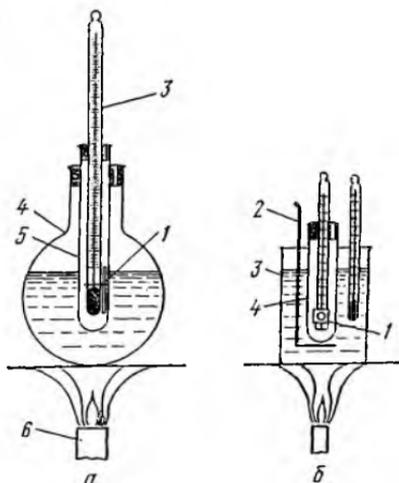


Рис. 79. Приборы для определения температуры плавления

Температура плавления веществ определяется несколькими методами. В *капиллярном методе* (ГФХ) высушенным веществом набивают запаянный с одного конца стеклянный капилляр (промытый и высушенный) диаметром 0,9—1,2 мм, длиной 6—8 мм. Капилляр набивают веществом и для уплотнения порошка вещество бросают с высоты 80 см внутри стеклянной трубки запаянным концом вниз. Высота слоя вещества в капилляре должна достигать 3—4 мм. Определение проводят в приборе (рис. 79, а), состоящем из круглодонной колбы 4 из термостойкого стекла, вставленной в колбу пробирки 5 диаметром 20—25 мм, термометра 3 с пробкой, находящегося в пробирке. Колбу заполняют жидкостью, устойчивой при температуре плавления вещества. Для веществ с температурой плавления до 80 °С в качестве жидкости применяют воду, 80—260 °С — концентрированную серную кислоту, силиконовое

или вазелиновое масло, выше 260°C — раствор трех частей сульфата калия в семи частях концентрированной серной кислоты или силиконовое масло.

При определении температуры плавления собирают прибор и нагревают его на газовой горелке *б* или с помощью электроподогрева. Примерно за $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$ до ожидаемой температуры плавления быстро вынимают термометр и подсоединяют к его ртутному резервуару капилляр *1* с веществом (резиновым колечком) или же опускают капилляр на нитке внутрь пробирки. Температурой плавления считают момент начала изменения вещества — плавления, побурения, вспенивания. Побурение вещества говорит о том, что оно плавится с разложением. Обычно указывают интервал, в котором вещество начинает плавиться и затем полностью расплавляется ($2\text{--}4^{\circ}\text{C}$). Необходимо отметить, что температура плавления сильно зависит от примесей, содержащихся в веществе. Точными температурами плавления обладают только абсолютно чистые вещества.

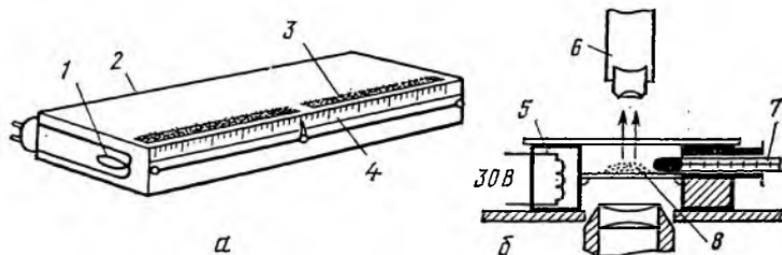


Рис. 80. Методы определения температуры плавления по Кофлеру

Поэтому в нормативных документах — ГОСТах, Государственной Фармакопее СССР часто указывают нижний предел температуры плавления, не ограничивая верхнюю границу, подразумевая при этом, что чем чище вещество, тем при большей температуре оно плавится.

В *методе Убеллоде* (ГФХ) применяют специальный прибор, состоящий из гильзы *1*, одеваемой на ртутный резервуар термометра, и чашечки, вставляемой в гильзу (рис. 79, б). Чашечку набивают веществом и вставляют в гильзу таким образом, чтобы ртутный резервуар термометра погрузился в вещество. Термометр с гильзой вставляют в пробирку *4*, которую помещают в стакан *3* с жидкостью и мешалкой *2*. Нагревают при перемешивании жидкости до падения из чашечки капли расплавленного вещества. Температуру, при которой это происходит, считают температурой плавления.

В *методе Кофлера* температуру плавления определяют на скамье Кофлера, состоящей из металлического бруска *2* длиной 37 см, шириной 4 см, металлической шкалы температур с движком *4* (рис. 80, а). Скамья Кофлера нагревается спиралью *1* с одного конца и по мере удаления от нагреваемого конца температура бруска уменьшается. Вещество насыпают в виде полоски *3* вдоль бруска. В том месте, где температура бруска соответствует точке плавления

вещества, наблюдается граница между расплавом и твердой фазой. Скамью Кофлера калибруют с помощью веществ, имеющих постоянные температуры плавления (например, нафталин 80 °С; бензойная кислота 122,4 °С, маннит 160 °С, антрацен 216,1 °С).

Микрометодом температуру плавления определяют под микроскопом в нагревательном блоке Кофлера, который подогревается спиралью 5, в него вставлен термометр 7. На стекло 8 внутри блока помещают кристаллы вещества, включают нагрев и наблюдают в микроскоп 6 момент расплавления кристаллов. Микрометод обладает высокой точностью определения (рис. 80, б).

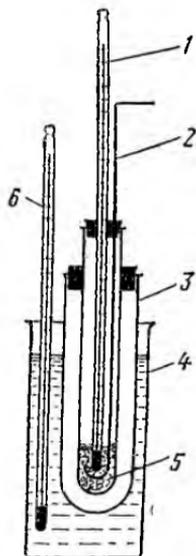


Рис. 81. Прибор для определения температуры затвердевания

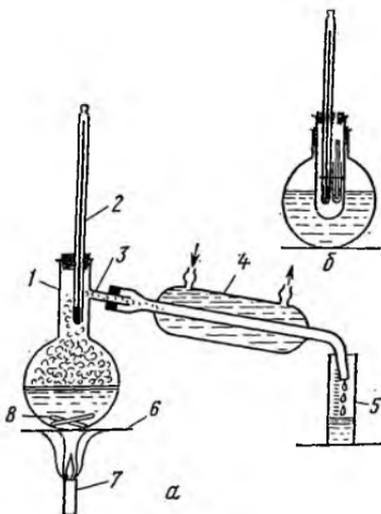


Рис. 82. Приборы для определения температуры кипения

Температура затвердевания определяется в приборе (рис. 81), состоящем из пробирки 5, в которую помещают вещество, термометр 1 и проволочную мешалку 2. Пробирку вставляют во вторую пробирку 3 с большим диаметром (воздушная баня), и весь прибор опускают в стакан 4 или колбу с охлаждающей смесью или водой, куда погружен термометр 6. Температура сначала должна быть выше точки плавления вещества, при ее понижении отмечают момент образования твердой фазы. Охлаждение осуществляют холодной водой (высокоплавкие вещества), смесями льда и поваренной соли, жидким диоксидом углерода, жидким азотом.

Температура кипения определяется разными методами.

Метод перегонки (ГФХ) осуществляют в приборе из перегонной колбы 1 с термометром 2 и отводной трубкой 3, холодильника 4,

приемника 5, асбестовой прокладки 6, нагревателя 7, штативов (рис. 82, а). Термометр (укороченный) с помощью пробки вставляют в перегонную колбу таким образом, чтобы ртутный резервуар находился на 1 см ниже отводного отверстия. Исследуемое вещество в количестве 50 см³ вносят в колбу, опускают в нее несколько запаянных с одного конца капилляров 8 (предотвращение бурного вскипания) и нагревают до начала кипения. Термометр при этом фиксирует температуру паров вещества. Для большей точности измерение температуры кипения начинают после отгонки 10—15 % вещества (отгонка возможных примесей), завершают измерение после отгонки 85—90 % вещества. Так как температура кипения может меняться при изменении атмосферного давления, одновременно фиксируют с помощью барометра атмосферное давление p и затем приводят полученную температуру t к нормальному давлению (1036 гПа) по формуле

$$t_{\text{н}} = t + K(1036 - p),$$

где K — температурный инкремент (фактор), соответствующий 1,36 гПа (1 мм рт. ст.). Значение K зависит от температуры кипения:

$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Ниже 100	100—140	141—190	191—240	Выше 240
K	0,040	0,045	0,050	0,055	0,060

При использовании длинных термометров их показания могут быть неточными вследствие охлаждения выступающей части термометра. В этих случаях вносят поправку на выступающий столбик ртути. Для внесения поправки в прибор для перегонки вставляют вспомогательный термометр таким образом, чтобы его ртутный шарик находился посередине выступающей части основного термометра. Записав показания термометров — основного t_0 и вспомогательного $t_{\text{н}}$ — и измерив высоту выступающего столбика ртути h , определяют поправку по следующей формуле:

$$t_{\text{н}} = t_0 + 0,00016(t_0 - t_{\text{н}})h. \quad (131)$$

Микрометодом (ГФХ) температуру кипения определяют в специальном приборе (рис. 82, б), в который помещают термометр с прикрепленной к средней части ртутного резервуара (резиновым колечком) запаянной с одного конца стеклянной трубочкой диаметром 3 мм и длиной 80 мм. В трубочку помещают несколько капель исследуемой жидкости и капилляр, запаянный с верхнего конца. Нагревают прибор со скоростью 2—3 °С в 1 мин до выделения из капилляра непрерывной цепочки пузырьков пара, затем прекращают нагрев. В момент прекращения выделения цепочки пузырьков отмечают температуру кипения жидкости.

Определение идентичности веществ осуществляют измерением температурных констант фазовых переходов смешанных проб вещества и образца. Многие вещества, имея одинаковые или близкие температуры фазовых переходов, отличаются по своему строению. При температуре фазового перехода, согласно теории их смешения, фазовые равновесия изменятся: температура плав-

ления смеси понизится, температура кипения повысится. Если при смешении вещества и образца температура фазового перехода не изменяется, вещества считают идентичными. Изменение температуры фазового перехода свидетельствует о неидентичности веществ. На этом же принципе основано обнаружение примесей в веществах. В присутствии примеси температура плавления или кипения вещества может значительно измениться. Зависимость между составом смеси и температурами фазовых переходов легли в основу термического анализа, разработанного русским ученым Н. С. Курнаковым. При проведении термического анализа наблюдают изменения температур плавления смесей при изменении их состава. Все превращения в системе — химические реакции, плавление или кристаллизация одного из компонентов — сопровождаются поглощением или выделением теплоты, что регистрируют с помощью термометров или специальных приборов. Графическая зависимость температуры плавления от состава смеси позволяет устанавливать ее состав. Физико-химический анализ является отдельной большой областью анализа, возникшей на стыке физической и аналитической химии. Он широко применяется при анализе сплавов, различных материалов, исследовании взаимодействий веществ друг с другом.

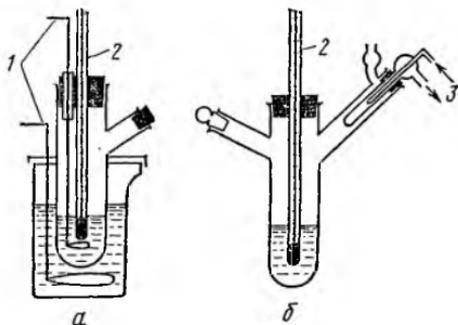


Рис. 83. Приборы криоскопии (а) и эбуллиоскопии (б):

1 — мешалка; 2 — термометр; 3 — тубус с обратным холодильником

Определение молярной массы веществ производят либо по понижению температуры плавления основы, либо по повышению точки ее кипения. Из физической химии известно, что температура плавления основы понижается на определенную постоянную величину, пропорциональную молярному содержанию постороннего вещества. Понижение температуры плавления называется депрессией и характеризуется постоянной для каждой основы величиной — криоскопической константой. Таким образом, если известна концентрация S вещества в основе и криоскопическая константа K основы, можно по понижению температуры плавления Δt основы вычислить молярную массу вещества M :

$$M = K \frac{a1000}{q\Delta t}, \quad (132)$$

где q — масса основы; a — навеска вещества.

Этот метод определения молярной массы веществ называется криоскопией. Криоскопию проводят с помощью точных специальных термометров Бекмана (рис. 83, а) или в капиллярах с помощью

ртутных термометров высокой точности. Точную навеску вещества растворяют в небольшом количестве или сплавливают с определенным количеством низкоплавкого вещества—основы. Затем наблюдают температуру плавления или замерзания смеси. При выполнении криоскопических исследований в качестве основ используют вещества, имеющие большие криоскопические константы, что повышает точность определения. Чем больше криоскопическая константа, тем, очевидно, больше депрессия при одной и той же концентрации определяемого вещества. Криоскопические константы некоторых веществ приведены в табл. 51.

Таблица 51

Криоскопические константы, плотность и температура плавления некоторых веществ

Вещество	ρ , г/см ³	K	$T_{пл}$, °С	Вещество	K	$T_{пл}$, °С
Вода	0,998	1,85	0,0	Мочевина	21,5	132,1
Диоксан	1,033	4,70	12,0	Камфора	40,0	178,4
Нитробензол	1,203	6,90	5,8	Фенантрин	12,0	101,0
Циклогексан	0,779	20,20	6,4	Фенол	7,3	42,3

Чаще всего для проведения криоскопических исследований используют камфору, мочевину как имеющие высокие значения криоскопических констант.

Эбулиоскопией называют метод определения молярной массы веществ по повышению температуры кипения раствора вещества, которое, как и плавление, зависит от молярной концентрации вещества:

$$M = K_3 \frac{a1000}{q\Delta t}, \quad (133)$$

где K_3 — эбулиоскопическая константа растворителя, показывающая повышение температуры кипения раствора, содержащего 1 моль вещества. Эбулиоскопические определения проводят с помощью термометров Бекмана (рис. 83, б). Точную навеску вещества растворяют в точной массе растворителя и измеряют температуру кипения раствора. Определения проводят в растворителях, имеющих большую эбулиоскопическую константу — в воде ($K = 0,516$), этаноле ($K = 1,71$), бензоле ($K = 2,63$), толуоле ($K = 3,33$), нитробензоле ($K = 5,27$). Криоскопический и эбулиоскопический методы могут быть также использованы для определения концентраций веществ в растворах.

85. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Термогравиметрический анализ основан на регистрации изменений массы образца вещества при его нагревании, сопровождающемся его высушиванием, разложением. Эти процессы могут идти

в несколько стадий. Например, при высушивании сначала удаляется свободная, затем — более прочно связанная кристаллизационная влага. При дальнейшем нагревании проходят процессы пиролиза вещества, которые также могут быть многостадийными. Каждый из указанных процессов проходит при достижении для данного вещества одной постоянной температуры и сопровождается потерей массы. Поэтому на графике зависимости массы образца от температуры нагрева при некоторых температурах регистрируются изменения массы, соответствующие определенным стадиям термических превращений вещества. Например, термические превращения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 84, а) складываются из следующих стадий: 1) удаление двух молекул воды ($t = 60 \div 80^\circ\text{C}$); 2) удаление двух молекул воды ($t = 105 \div 115^\circ\text{C}$); 3) удаление одной молекулы воды ($t = 220 \div 240^\circ\text{C}$); 4) разложение до CuO ($t = 700\text{—}750^\circ\text{C}$); 5) разложение до Cu_2O ($t = 900\text{—}950^\circ\text{C}$).

Таким образом, термогравиграмма позволила установить, что кристаллизационная вода связывается в сульфате меди по крайней мере тремя видами связи, отличающимися своей прочностью.

При этом изменения массы образца эквивалентны содержанию в нем разных форм воды и продуктов разложения. Приведенный пример показывает высокую эффективность термогравиметрического анализа как метода исследования состава веществ.

Термогравиметрический анализ проводят на специальных термовесах (рис. 85, а), включающих устройства 4 (печь) для нагрева образца 3, регулирования температуры и давления, регистрирующие весы 9, датчики температуры 2 и массы 10 и самописец 1 для записи показаний термовесов. Термогравиметрический анализ получает широкое развитие как точный и чувствительный метод для определения составных частей веществ и примесей в них. Термические характеристики примесей отличаются от характеристик вещества и на термогравиграмме появляются соответствующие изменения, качественно и количественно связанные со свойствами примеси.

Метод *калориметрии* основан на измерении теплового потока, поглощаемого или излучаемого веществом в процессе его нагрева. В момент фазовых переходов или химических превращений образец вещества поглощает или выделяет определенное количество теп-

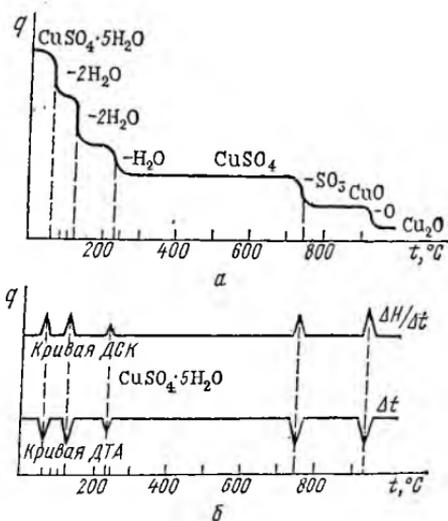


Рис. 84. Термогравиграмма (а) и кривые ДСК и ДТА (б) сульфата меди (II)

лоты, что регистрируется чувствительными термоэлементами, помещенными в образец. Обычно используют дифференциальный вариант калориметрии, называемый *дифференциальной сканирующей калориметрией* — ДСК. В ДСК измеряется разность тепловых потоков образца и инертного неизменяющегося стандартного вещества, нагреваемых с одинаковой скоростью. При графическом изображении на кривой ДСК при отсутствии фазовых или химических изменений в веществе фиксируется прямая линия. При появлении в веществе изменений, сопровождающихся поглощением теплоты (расплавление, испарение и др.), на кривой появляется экзотермический пик, направленный вниз; если изменения связаны с выделением теплоты, появляется эндотермический пик, направленный вверх (см. рис. 84, б). Например, кипение диметилформамида на кривой ДСК регистрируется в виде экзотермического пика (поглощение теплоты на испарение) при 153 °С. Дифференциальная сканирующая калориметрия — новый чувствительный метод анализа состава веществ, примесей к ним, определения точных констант температур фазовых переходов.

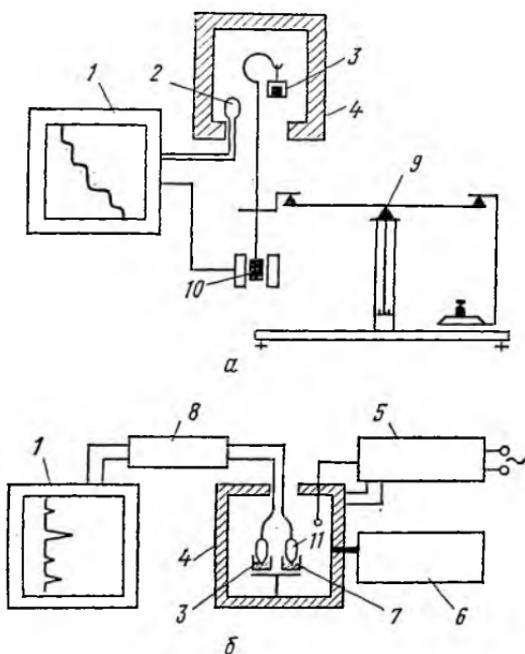


Рис. 85. Схемы установок для термического анализа

К методу ДСК близок по своей сути метод *дифференциального термического анализа* ДТА. В этом методе регистрируют разность температур нагреваемого образца и стандарта, устойчивого при нагревании. При фазовых переходах, химических превращениях температура образца вследствие выделения или поглощения теплоты соответственно повышается или понижается. Эти изменения температуры регистрируются на кривой ДТА, аналогичной по своей форме кривой ДСК. Приборы ДТА проще по устройству и состоят из термочелы 4, в которую помещены держатели образца 3 и стандарта 7 с термопарами 11, регуляторов нагрева печи 5 и состава среды 6 и регистратора 1 (самописца) с усилителем 8 разности температур (рис. 85, б).

Термоаналитическое титрование проводят, измеряя температуру титруемой смеси. При титровании между определяемым веществом и титрантом проходит химическая реакция, сопровождающаяся

поглощением или выделением теплоты. В момент эквивалентности реакции температурные изменения в системе заканчиваются. Следовательно, поместив в титруемую смесь чувствительный датчик температуры, можно зафиксировать момент эквивалентности по прекращению изменений температуры смеси (рис. 86).

Кривые термометрического титрования регистрируют с помощью самописца в координатах: температура смеси — объем титранта (или время титрования при постоянной скорости подачи титранта).

В момент эквивалентности на кривой титрования наблюдается характерный перегиб, соответствующий прекращению изменений температуры смеси. В термометрическом титровании применяют концентрированные растворы титрантов с целью уменьшения влияния разбавления раствора титрантом (и снижения температуры смеси).

В термометрическом титровании применим любой тип химической реакции. Это универсальный метод, не требующий индикаторов. Недостатками метода являются его сравнительно невысокая точность, связанная с потерями теплоты в окружающую среду, и низкая избирательность.

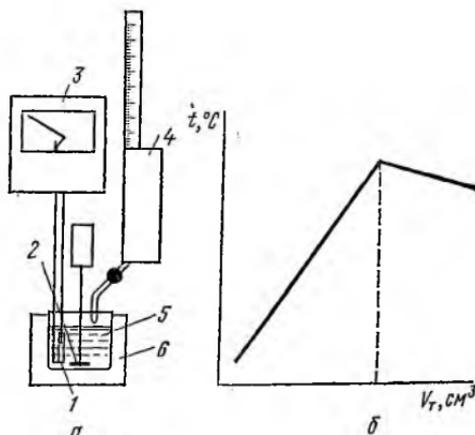


Рис. 86. Схема установки для термометрического титрования (а) и вид кривой титрования (б):

1 — термопара; 2 — мешалка; 3 — самописец; 4 — блок автоматического титрования; 5 — титруемый раствор; 6 — термозащитный кожух

86. КОЛИЧЕСТВЕННАЯ БУМАЖНАЯ И ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Бумажная и тонкослойная хроматография может быть использована для количественного анализа смесей. Для этого на стартовую линию наносят в виде пятна или полосы точный объем раствора пробы известной концентрации. Нанесение раствора осуществляют микропипетками, микрошприцами или специальными приспособлениями. При нанесении пробы стремятся, чтобы в ней содержалось не менее 20—500 мкг определяемого вещества (в зависимости от методики количественного определения). Затем хроматографируют и количественно определяют вещества в полученных пятнах или полосах. Используют несколько способов определения компонентов пробы: а) по площади зон, полученных на хроматограмме; б) по измерению физических и физико-химических свойств зон на хроматограмме; в) экстрагированием зоны соответствующим растворителем и анализом экстракта.

Определение по площади зон основано на явлении насыщения слоя адсорбента или бумаги веществом. Каждый тип адсорбента имеет определенную емкость и не может адсорбировать в единице массы больше определенного количества вещества. При хроматографировании неадсорбированная часть вещества переходит в подвижную фазу и поступает на свободные участки адсорбента, где адсорбируется. Вещество распределяется на хроматограмме на площади, пропорциональной его массе. Зависимость между массой вещества q и площадью пятна S на хроматограммах носит нелинейный характер и является логарифмической:

$$\sqrt{S} = a \lg q + b, \quad (134)$$

где a и b — коэффициенты.

Эта зависимость линейна для количеств вещества от 1 до 80—100 мкг. Кроме площади используют измерение ширины h и длины l

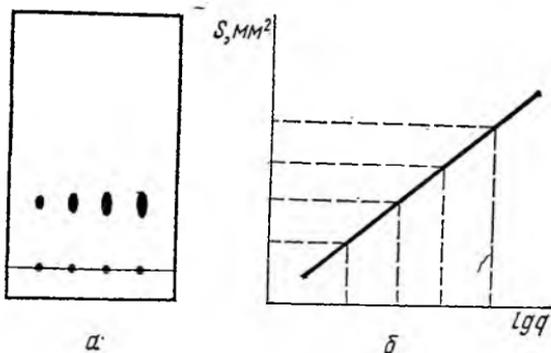


Рис. 87. Зависимость площади пятен на хроматограмме от количества вещества:

a — хроматограмма; b — калибровочный график

пятна, произведение которых пропорционально логарифму количества вещества в пятне. В этом методе во избежание больших ошибок применяют стандартные растворы, определенные объемы которых с помощью микропипетки наносят на хроматограмму, стремясь получить серию пятен с различным содержанием стандарта. На эту же хроматограмму наносят определенный объем раствора пробы. Проводят хроматографирование, подсушивают хроматограмму, обрабатывают ее раствором реактива, подсушивают снова и измеряют площадь зон. Измерение площади проводят планиметром. При отсутствии планиметра под хроматограмму подкладывают копировальную и миллиметровую бумагу, обводят по периметру пятно зоны карандашом и подсчитывают площадь (мм^2) изображений пятен на миллиметровой бумаге. Строят калибровочный график зависимости площади зон от массы стандарта и по графику определяют массу компонента в растворе пробы (рис. 87). Ошибка метода измерения площади зон достигает 5—10 %, поэтому метод используют для ориентировочных анализов.

Более точен *денситометрический* метод определения веществ на хроматограммах (ошибка 1—2 %). В методе денситометрии производят измерение оптического поглощения проявленной хроматограммы сканирующим лучом в проходящем или отраженном свете на специальных приборах — денситометрах (рис. 88). На денситограмме получают пики, площадь которых пропорциональна содержанию вещества в пятне. Построив с помощью стандартов калибровочный график, измеряют площадь пика компонента и по графику определяют его массу в пробе. Получают развитие также *спектрофотоденситометрическое* и *флюориметрическое* определение веществ на хроматограммах. В первом случае используют специальные спектрофотоденситометры, измеряющие поглощение вещества в монохроматическом свете, во втором измеряют флюоресценцию пятна при облучении хроматограммы УФ-светом.

Широкое распространение получил способ *экстрагирования* компонентов из зон подходящим растворителем. При применении этого способа на хроматограмму наносят стандартный раствор и раствор пробы. После получения хроматограммы производят ее обработку, детектируя зону стандарта, вырезают часть хроматограммы с зоной компонента пробы и производят его экстрагирование подходящим растворителем. Полученный раствор анализируют инструментальным методом, имеющим высокую чувствительность. Чаще всего применяют спектрофотометрические и фотоколориметрические методы. Если вещество не имеет цвета или не обладает поглощением в УФ-области, с экстрактом проводят фотометрическую реакцию, позволяющую получить интенсивно поглощающее производное вещества.

Бумажная и тонкослойная количественная хроматография обладает важным преимуществом по сравнению со многими другими методами анализа — высокой чувствительностью. Этими методами можно определить 10—20 мкг вещества с точностью 5—7 %.

87. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В настоящее время наиболее важным хроматографическим методом является газо-твердая и газо-жидкая хроматография. В газовой хроматографии происходит распределение компонентов анализируемой смеси между газообразной и твердой или жидкой фазами. В установке для газовой хроматографии используют твердый инертный пористый носитель, в газо-жидкой хроматографии

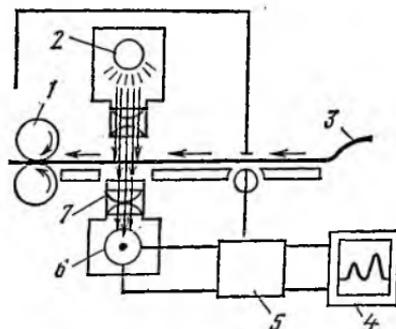


Рис. 88. Схема денситометра:

1 — протажный механизм; 2 — источник света; 3 — хроматограмма; 4 — самописец; 5 — усилитель; 6 — фотоэлемент; 7 — объектив

он покрыт тонким слоем жидкой фазы. Эта жидкая или твердая фаза неподвижна. Подвижной фазой является газ-носитель, в котором содержится анализируемая проба.

При проведении газовой хроматографии в нагретый до определенной температуры поток газа-носителя вводят анализируемую пробу. Вещества пробы испаряются и вместе с потоком газа поступают в термостатированную колонку с неподвижной фазой (адсорбентом). В колонке протекают многократные процессы адсорбции и десорбции на твердом носителе или растворения и выделения в жидкой пленке смеси газообразных веществ. Разделение сложной смеси здесь определяется коэффициентами адсорбции или распределения анализируемых веществ между фазами. На выходе из колонки смесь разделяется на индивидуальные вещества, поступающие с потоком газа на детектор.

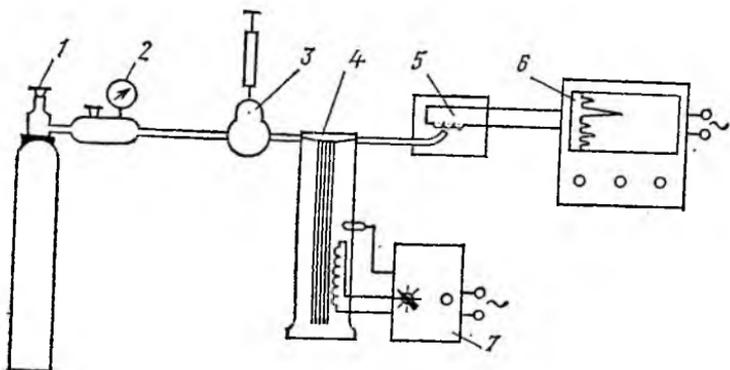


Рис. 89. Схема газового хроматографа

Любой *газовый хроматограф* (рис. 89) состоит из источника постоянного потока газа-носителя 1, регулятора потока газа 2, дозирующего устройства для количественного ввода анализируемой пробы 3, термостатированной хроматографической колонки 4, детектора 5, самописца 6, блока нагрева колонки 7 и необходимого в некоторых случаях устройства для улавливания компонентов смеси после их разделения.

Газ-носитель подается из газового баллона через редуктор. Расход газа-носителя определяют с помощью специальных расходомеров—ротаметров. Для очистки газа от влаги и других примесей используют склянки или U-образные трубки, заполненные хлоридом кальция, силикагелем. Их устанавливают перед дозатором. Дозировка и введение пробы в хроматограф производится специальными дозаторами. В лабораторной практике используют специальные шприцы. Для введения проб газа большого объема пользуются бюретками и отсекающими петлями. Хроматограф имеет приспособления, обеспечивающие смешение введенной дозы с газом-носителем или ее испарение. Поток газа-носителя вместе с пробой поступает в колонку. В газовой хроматографии применяются термостатиро-

ванные прямые, U-образные и спиральные колонки с диаметром от 2 до 12 — 15 мм, длиной от 2 до 20 м. Колонки делают из стекла, меди, латуни, стали. Очень большое значение имеет полное и равномерное наполнение колонки сорбентом и постоянство температуры, что достигается термостатированием колонки.

Детектор — наиболее ответственный узел газового хроматографа. Он реагирует на изменение состава газа при его выходе и передает эти данные регистрирующему прибору. Детекторы делятся на интегральные и дифференциальные. Сигнал интегрального детектора пропорционален общей массе вещества в потоке газа. При прохождении через детектор чистого газа-носителя на ленте записывается горизонтальная линия, когда через детектор проходит

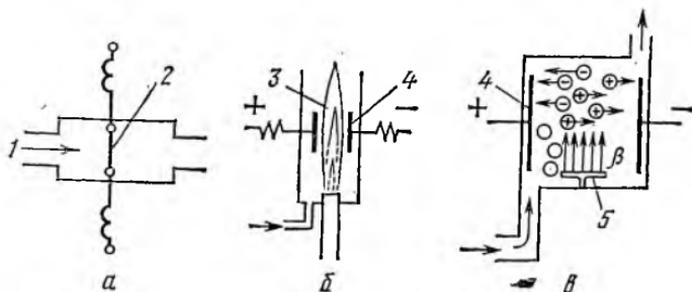


Рис. 90. Хроматографические детекторы:

1 — поток газа; 2 — накаленная проволока; 3 — пламя; 4 — электроды; 5 — источник β -излучения (электронов)

компонент смеси, перо самописца перемещается, вычерчивая ступень. Таким образом, хроматограмма, полученная с помощью интегрального детектора, состоит из ступеней, высота которых пропорциональна массе компонента, соответствующего данной ступени.

В хроматографах чаще используют дифференциальные детекторы, регистрирующие разностный сигнал. Работа дифференциальных детекторов основана: а) на различии в теплопроводности определяемых компонентов и подвижной фазы — термокондуктометрические детекторы — катарометры; б) на изменении электрической проводимости при ионизации компонентов анализируемой смеси — ионизационные детекторы; в) на разнице плотности газа и пробы — денситометрические детекторы; г) на измерении поглощения в монохроматическом свете — спектрофотометрические детекторы и др. Кроме того, иногда газовый хроматограф объединяют с масс-спектрометром, используя его в качестве детектора веществ.

В *катарометре* (рис. 90, а) производится измерение электрического сопротивления раскаленной проволоки, помещенной в поток газа. Температура проволоки и ее сопротивление изменяются в зависимости от концентрации элюируемого вещества, находящегося в потоке газа. Катарометр универсален, но мало чувствителен

(10^{-2} — 10^{-3} %). Ионизационные детекторы гораздо чувствительнее катарометров. Принцип их действия основан на измерении силы тока. Наиболее распространен пламенно-ионизационный детектор, в котором измеряется сила тока, возникающего между электродами, помещенными в пламя, производящее ионизацию веществ. На электроды подано напряжение. При появлении в пламени ионов между электродами возникает ток ионизации (рис. 90, б). Высокой чувствительностью обладает электронно-захватный детектор (90, в).

Для измерения или записи импульсов, поступающих с детектора, применяют чувствительные показывающие или записывающие милливольтметры и потенциометры. Регистрируя сигнал, получают график, связывающий сигнал детектора с объемом газа-носителя V или временем его прохождения t через сорбционную колонку. Этот график называется *хроматограммой* (рис. 91). На хроматограмме каждому компоненту анализируемой пробы отвечает соответствующий пик.

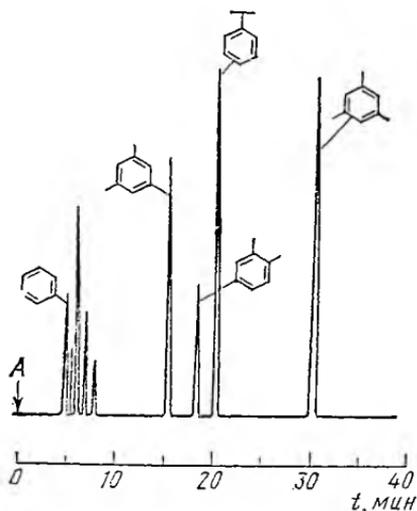


Рис. 91. Хроматограмма:

А — ввод пробы; t — время удерживания

Время от момента ввода пробы до момента записи вершины пика называется *временем удерживания* данного вещества. Кроме того, используют *удерживаемый объем* — общий объем подвижной фазы, необходимый для удаления вещества из колонки. Время удерживания и удерживаемый объем являются качественной характеристикой вещества. Количественный

анализ с помощью хроматограммы проводят по высоте или площади пика, которая пропорциональна массе вещества.

В качестве *газа-носителя* в хроматографии выбирают инертные газы, не взаимодействующие с парами веществ, — азот, диоксид углерода, гелий, аргон, водород. При выборе газа-носителя учитывают применяемый тип детектора. Если применен катарометр, то используют газы, имеющие высокую теплоемкость (гелий и водород) и обеспечивающие высокую чувствительность детектора. Газ-носитель перед подачей в хроматограф высушивают и освобождают от примесей. *Адсорбенты* для газо-твердой хроматографии должны иметь развитую мелкопористую поверхность и определенную степень дисперсности. Наиболее подходящий размер зерен адсорбента 0,1—0,5 мм. В качестве адсорбентов обычно применяются силикагель — имеет пористость 300—600, активированный уголь — 700—1000, оксид алюминия — 100—300 м²/г. Адсорбент подвергают специальной подготовке и очистке. Силикагель обрабатывают раство-

ром NaOH (для удаления кислот) и высушивают при 400—500 °С. Оксид алюминия, искусственные и природные силикаты и алюмосиликаты (цеолиты) промывают от примесей и высушивают.

В газо-жидкой хроматографии жидкая фаза находится на твердом носителе. *Твердые носители* должны иметь малую пористость (до 20 м²/г), которая мешает четкому разделению (вхождение части жидкой фазы в микропоры). Наиболее удобны в качестве твердых носителей различные модифицированные кремнеземы. Например, хроматон-N получают кальцинированием кремнезема, формуя затем из него шарики диаметром 0,1—0,2 мм, хезасорб готовится из кизельгура, сфероохром — из силикатов. Иногда применяют носитель из обожженной дробленой глины (кирпич), промытый и обработанный соответствующим образом.

В качестве *неподвижной жидкой фазы* применяются многие жидкости. Они должны быть инертными по отношению к компонентам смеси, носителем, термически стойкими, обладать малой вязкостью и незначительной летучестью, иметь достаточную растворяющую способность по отношению к компонентам определяемой газовой смеси. В качестве жидкой фазы часто используют диглицерол — для разделения спиртов, фенолов, ароматических аминов; эвтектическую смесь, состоящую из NaNO₃, KNO₃ и LiNO₃ — для высокотемпературных опытов, апиэзон (фракция нефти) — для разделения углеводородов, силиконовые полимеры (СКТВ, НСКТ и др.), обладающие высокой термической устойчивостью.

Температурный режим хроматографического процесса может быть различным. При низких температурах (до 200 — 250 °С) разделяют и определяют летучие вещества — углеводороды, спирты, эфирные масла, растворители. Многие органические соединения испаряются при температурах выше 250 °С (фенолы, высокомолекулярные спирты, жирные кислоты). В этих случаях разделение проводят при 250—400 °С или получают производные, обладающие пониженной температурой испарения. Чаще всего производят этерификацию кислот, фенолов, спиртов, получая метиловые, этиловые, силиловые эфиры.

Увеличенной разделительной способностью обладает газовая хроматография с программированием температуры, в которой хроматографирование проводят, постепенно повышая температуру колонки. При этом сначала через колонку проходят летучие, затем по мере повышения температуры — менее летучие соединения, что приводит к более полному и четкому разделению веществ. Методы газовой хроматографии имеют чрезвычайно широкое применение благодаря своей простоте, быстроте (несколько минут), чувствительности (до 10⁻¹⁰ г), избирательности, высокой степени автоматизированности. Выпускается несколько десятков различных марок хроматографов. Из них наиболее часто в лабораториях применяют хроматографы серии «Цвет» (Цвет-5, Цвет-6, Цвет-100 и т. д.), ЛХМ (ЛХМ-4; ЛХМ-8МД), «Газохром», ХГ и др.

Разновидностью газовой является капиллярная хроматография. В этом методе в качестве хроматографической колонки используют капилляры диаметром 0,05—1 мм и длиной до 1000 м. Капилляры выполняют функцию твердого носителя, их стенки покрыты слоем неподвижной жидкой или твердой фазы. Большая длина и малый диаметр обеспечивают высокую эффективность разделения смесей веществ, большую скорость хроматографического разделения и высокую чувствительность газовой хроматографии. Увеличение длины колонки приводит к возрастанию селективности хроматографических определений.

Основными проблемами капиллярной хроматографии являются изготовление тонких капилляров большой длины, нанесение на стенки капилляров тонкого слоя жидкой или твердой фазы, способы детектирования микроколичеств компонентов проб. Капилляры делают из меди, алюминия, стекла, нержавеющей стали, пластических масс. Медные, алюминиевые и стальные капилляры получают из предварительно отожженных трубок, протягивая их через серию стверстий уменьшающегося диаметра, специальных волоочильных досок. Стекланные капилляры вытягивают из размягченных в кольцевой печи стеклянных трубок. Наибольшее практическое значение приобрели стеклянные капиллярные колонки благодаря своей химической стойкости, чистоте и простоте изготовления. Приготовленный капилляр необходимой длины наматывают на барабан или кассету, наносят неподвижную жидкую фазу на его внутреннюю поверхность, помещают в термощкаф газового хроматографа и подсоединяют к газовой цепи прибора.

Нанесение неподвижной жидкой фазы осуществляют специальными приемами, подобрав жидкость, хорошо смачивающую стенки капилляра и обеспечивающую необходимую разделяющую способность прибора. Предварительно капиллярную колонку промывают подвижным органическим растворителем (подавая его под давлением), затем подсушивают ее током сухого азота. Неподвижную фазу растворяют в летучем растворителе и пропускают небольшое количество раствора (пробку) через колонку, используя давление газа. Раствор смачивает стенки капилляра, которые после удаления растворителя током азота покрываются тонким слоем неподвижной жидкой фазы. В качестве жидких неподвижных фаз применяют высококипящие углеводороды — сквалан, октадецен, вазелиновое масло, кремнийорганические соединения — силиконовое масло, силосаны и др.

Детектирующие системы в капиллярной хроматографии должны иметь высокую чувствительность (до 10^{-10} г), маленький объем рабочей камеры ($10—20$ мм³) и срабатывать чрезвычайно быстро (0,1—0,01 с). Чаще всего применяют микродетекторы пламенно-ионизационного и ионизационного типа (чувствительность до 10^{-15} г/с), микрокатарометры (до 10^{-12} г/с) и электрокондуктометрические микродетекторы (до 10^{-12} г/с). В последнем типе детектора

производится сжигание выходящих из колонки продуктов в накаленной (до 700 °С) трубке с оксидом меди (I), растворение образовавшегося диоксида углерода в потоке воды и измерение электрической проводимости потока. В присутствии CO_2 электрическая проводимость воды резко возрастает. Для регистрации сигнала детектора используют скоростные самописцы или осциллографы. Ввод проб в хроматограф осуществляют микродозаторами шприцевого типа объемом 1—2 мм³.

Капиллярная хроматография обладает чрезвычайно высокой разрешающей способностью. Например, методом капиллярной хроматографии за несколько минут можно разделить и количественно определить смесь изомерных углеводородов из 15—20 соединений.

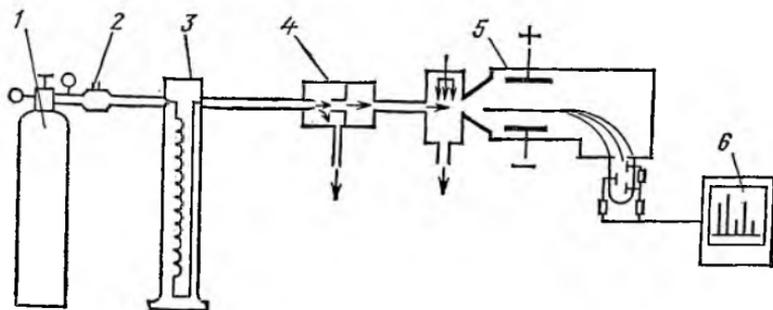


Рис. 92. Схема хромато-масс-спектрометра:

1 — Баллон с газом; 2 — ввод пробы; 3 — хроматографическая колонка; 4 — форкамера; 5 — масс-спектрометр; 6 — самописец

Важнейшим преимуществом капиллярного хроматографа является малый объем газа, необходимый для осуществления процесса (скорость газового потока 0,1—0,2 см³/мин). Это позволило успешно применить для детектирования разделенных веществ масс-спектрометры. Разработаны и выпускаются совмещенные анализаторы типа газовый хроматограф — масс-спектрометр (рис. 92). В этих приборах газовый поток из хроматографа вводится в специальный сепаратор, где с помощью вакуумирования удаляется газ-носитель, а тяжелые молекулы веществ поступают в камеру масс-спектрометра, ионизируются и подвергаются масс-спектрометрическому определению. Подобные приборы объединяют с быстродействующей электроно-вычислительной машиной, которая производит расчет количества, определение типа вещества и автоматическую выдачу полученных данных в виде бланка с напечатанными результатами.

89. ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Жидкостная хроматография основана на тех же принципах, что и газовая, с той лишь разницей, что вместо газа-носителя используется поток жидкости, не смешивающийся с неподвижной фазой, находящейся в колонке. При вводе пробы анализируемого материала в поток жидкого носителя в хроматографической колонке

происходят процессы перераспределения веществ между подвижной и неподвижной фазами и смесь разделяется на индивидуальные соединения. На детекторе регистрируются пики, соответствующие индивидуальным веществам. Жидкостная хроматография позволяет анализировать практически любые смеси веществ, растворимые в том или ином растворителе.

Приборы для жидкостной хроматографии имеют ряд конструктивных особенностей. Жидкий носитель должен подаваться в хроматограф под определенным давлением вследствие того, что хроматографическая колонка обладает высоким сопротивлением потоку. Поэтому его подают с помощью поршневых насосов или мембранных устройств, работающих под давлением газа. Мембрана, разделяющая газ и жидкую фазу, нужна для предупреждения растворения газа. Для введения пробы применяют двухканальные краны или микрошприц. Колонки имеют небольшой диаметр (2—6 мм) и длину (до 1 м). Их изготавливают из стекла, нержавеющей стали, тефлона. Из адсорбентов в жидкость-твердой хроматографии используют оксид алюминия, силикагель, активированный уголь, капрон, кизельгур и др.

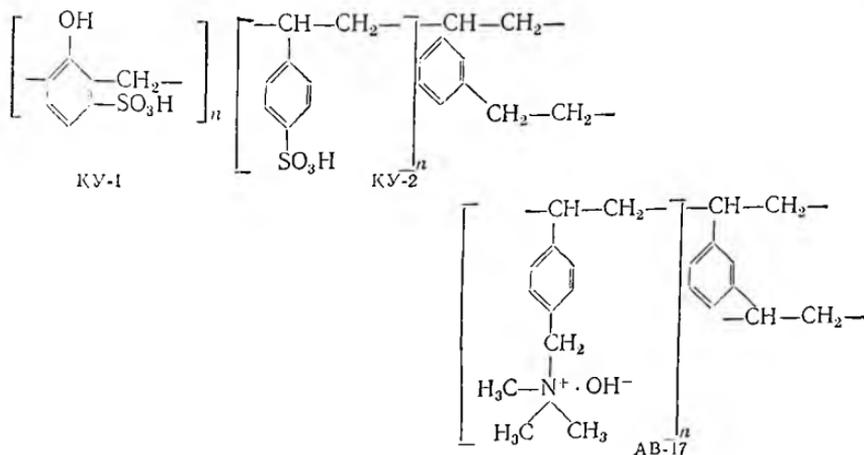
В жидкость-жидкой хроматографии носители жидкой фазы аналогичны носителям газовой хроматографии, неподвижная фаза не должна смешиваться с подвижной, ее наносят в виде раствора в летучем растворителе, удаляя последний током азота, либо смачивают ею носитель, которым набивают колонку. Подвижную фазу вводят в колонку и пропускают через нее для устранения неоднородностей слоя носителя.

Детекторы жидкостной хроматографии имеют свои особенности. Для детектирования используют преломление светового луча, оптическое поглощение, электрохимические свойства раствора вещества в подвижной фазе, либо применяют химическое детектирование, проводя фотометрическую реакцию с веществом, либо испаряют жидкую фазу, и полученный поток паров детектируют методами, принятыми в газовой хроматографии. Наибольшее распространение получили рефрактометрические (чувствительность до $1 \cdot 10^{-4}$ единиц показателя преломления), спектрофотометрические (чувствительность $1 \cdot 10^{-2}$ единицы поглощения), адсорбционно-термометрические, использующие измерение теплоты адсорбции вещества (чувствительность $1 \cdot 10^{-5}$ моль). Сигнал детектора регистрируется далее самописцем. Кроме указанных типов детекторов применяют коллекторы фракций и полученные жидкие фракции анализируют подходящим методом.

Жидкостная хроматография — универсальный метод химического анализа. Этот вид хроматографии только начал развиваться и ему принадлежит большое будущее благодаря высокой чувствительности, избирательности и универсальности. Важной особенностью метода (и отличием от газовой хроматографии) является возможность проведения процесса при комнатной температуре, что ценно при исследовании белков, аминокислот и других неустойчивых соединений.

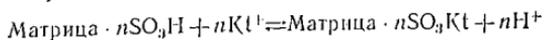
90. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В основе ионообменной хроматографии лежит обмен ионами между ионообменником и раствором. Ионообменник имеет противоионы — подвижные ионы, способные к обмену на другие аналогично заряженные ионы. В зависимости от заряда обмениваемых ионов различают катионообменники и анионообменники (катиониты и аниониты). Ионообменники могут быть минерального и органического происхождения. Из катионообменников чаще всего применяют КУ-1 и КУ-2. КУ-1 синтезирован на основе фенолформальдегидной смолы, КУ-2 — на основе сополимера стирола и дивинилбензола. Ионогенными группами в обоих катионообменниках являются сульфогруппы, обеспечивающие сильнокислотные свойства ионообменных смол. Слабее выражены кислотные свойства у катионообменников, содержащих в качестве ионогенных карбоксильную —COOH (КФУ), фосфиновую —PO₃H₂ (РФ, КФ-1) и другие группы. Примером анионообменников является сильноосновной АВ-17, содержащий триметиламмониевую группу, в которой —ОН может обмениваться на другие анионы:



Слабоосновными свойствами обладают анионообменники, содержащие группы ≡N (АН-2Ф), =NH (АН=1) и др.

Ионный обмен протекает путем обмена катионами или анионами между ионообменной смолой и раствором. Например, катионообменники, имеющие на поверхности группы —SO₃H, при реакции обмена вследствие диссоциации выделяют протон и присоединяют из раствора соответствующий катион:

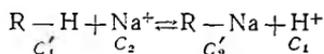


Процесс ионного обмена обратим. При обработке раствором HCl катионообменник восстанавливается, отдавая в раствор катионы и присоединяя протоны. При этом происходит переход катионообменника в исходную рабочую кислотную форму. Аналогично ани-

онообменник при обработке раствором NaOH превращается в основную форму, готовую к работе.

Ионообменные смолы имеют соответствующую маркировку: КУ — катионит универсальный, активная группа —SO₃H; КБ — катионит буферный, активная группа —COOH; КФ — катионит фосфиновоокислый — активная группа —PO₃H₂; АВ — анионит высокоосновной; АН — анионит низкоосновной. Иногда применяют обозначения, указывающие химическую основу ионообменной смолы, например ММГ — меланин, мочевины, гуанидин; СДВ — стирол, дивинилбензол; АЭ — аминоэтилцеллюлоза и др. Ионообменные смолы характеризуются емкостью поглощения, или удельной емкостью, равной количеству миллимолей ионогенных групп (или поглощенных ионов) на 1 г сухой смолы.

Процесс ионного обмена (в неподвижной системе) может быть охарактеризован с помощью закона действующих масс. Представив реакцию ионного обмена в виде



и обозначив через C'_1 и C'_2 равновесные концентрации связанных ионов, C_1 и C_2 — равновесные концентрации ионов в растворе, можно получить константу равновесия реакции ионного обмена:

$$K = \frac{C_1 C'_2}{C_2 C'_1}, \text{ откуда } K \frac{C'_1}{C'_2} = \frac{C_1}{C_2}. \quad (135)$$

В реальных условиях уравнение константы ионного обмена учитывает активности ионов и их заряды:

$$K = \frac{a_{C'_1}^{-1/z_1}}{a_{C'_2}^{-1/z_2}} = \frac{a_{C_1}^{1/z_1}}{a_{C_2}^{1/z_2}}. \quad (136)$$

По константе равновесия можно определить степень сорбируемости ионов, если $K = 1$, сорбируемость вытесняемого иона и иона-вытеснителя одинакова, при $K > 1$ сорбируемость иона-вытеснителя больше, при $K < 1$ сорбируемость вытесняемого иона выше. Если подвижная фаза движется относительно ионообменной смолы, равновесные состояния между ионообменником и раствором принимают характер сложных зависимостей вида

$$K = VC^z/m^2LS, \quad (137)$$

где V — объем вытесняющего раствора, см³; C — концентрация в растворе вытесняющих ионов, моль/дм³; m — удельная емкость ионита, моль/г; L — высота слоя смолы в колонке, см; S — поперечное сечение колонки, см²; z — заряд вытесняемого иона.

В табл. 52 представлены константы обменного равновесия некоторых катионов, вычисленные по уравнению (136).

Чем больше различие между константами обменного равновесия, тем эффективнее разделение катионов. Возможность и эффективность разделения катионов определяют с помощью коэффициен-

тов селективности, представляющих собой отношение констант обменного равновесия двух разделяемых ионов: $K = K_I/K_{II}$. Например, по данным табл. 52 коэффициент селективности при разделении Co^{2+} и Ni^{2+} $K = 1,06/2,16 = 0,49$.

Т а б л и ц а 52

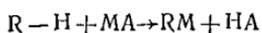
Константы обменного равновесия некоторых катионов при их элюировании с катионита КУ-2 0,1 н. HCl

Катион	Константа равновесия	Катион	Константа равновесия
Mn^{2+}	0,62	Zn^{2+}	0,75
Co^{2+}	1,06	Fe^{3+}	3,38
Ni^{2+}	2,16	Cu^{2+}	1,14

Разные катионы отличаются величиной константы равновесия, поэтому процесс ионного обмена может быть использован для *разделения* смесей катионов. Для этой цели применяют обычно *элюэнтный метод*, предусматривающий промывание ионообменной колонки с адсорбированными ионами раствором электролита-вытеснителя. Первыми из колонки вытесняются ионы, обладающие минимальной способностью к сорбции, затем — более прочно сорбируемые ионы. Фракции элюата на выходе из колонки содержат отдельные виды ионов. В элюэнтном методе в качестве электролита-вытеснителя используют вещества, содержащие ионы, выделяемые ионогенными группами смолы (HCl для катионообменников, NaCl для анионообменников, выделяющих Cl⁻, и т. д.). После окончания разделения в колонке остается ионит в исходной форме, готовый к дальнейшей работе. Разновидностью элюэнтного является *вытеснительный метод*, в котором применяют вытесняющий раствор, содержащий ионы, сорбируемые смолой лучше, чем ионы разделяемой пробы.

Ионообменная хроматография проводится в колонках, которые заполняют ионообменной смолой, предварительно подвергнутой набуханию. Для равномерного заполнения колонки применяют взвеси смолы. Сверху на слой в колонке наносят небольшое количество раствора пробы, затем пускают ток элюэнта. Если внизу колонки поставить приемники, то можно получить фракции элюата, которые будут содержать индивидуальные вещества. Для разделения ионов чаще всего используют смолы КУ-2, АН-2, в качестве элюирующих растворителей — растворы HCl в воде или спирто-водных смесях.

На ионообменной хроматографии основан ряд методов количественного определения ионов. Через колонку с ионообменной смолой пропускают раствор пробы. При этом вследствие обмена на смоле сорбируются определяемые ионы, в элюате образуются кислоты анионов или гидроксиды (хлориды и т. д.) катионов, например:



Затем либо элюируют сорбированные ионы и проводят их анализ, либо анализируют элюат, определяя содержащиеся в нем в эквивалентных количествах кислоты или гидроксиды. Например, анализ пробы на содержащиеся CaCl_2 можно провести путем ионного обмена Ca^{2+} на H^+ . Выделившуюся при этом в эквивалентном количестве HCl определяют обычными методами количественного анализа (титриметрическим путем) и по результатам рассчитывают содержание CaCl_2 .

91. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ

Большинство объектов химического анализа представляют собой сложные смеси разнохарактерных соединений. Поэтому при проведении химического анализа часто приходится решать сложные задачи определения отдельных веществ в смесях. Методы газовой и жидкостной хроматографии удается применить не всегда, поэтому часто анализ смесей проводят другими химическими или инструментальными методами. При анализе смесей возможно два подхода: 1) анализ без предварительного разделения и выделения веществ; 2) анализ с предварительным разделением и выделением веществ. Без предварительного разделения обычно анализируют двух-, четырехкомпонентные смеси веществ, обладающих различными свойствами. Предварительное разделение и выделение веществ с последующим их определением применяют в тех случаях, когда: на анализ поступает природный материал—руды, растения, животные ткани и др.; проба нуждается в подготовке и переводе в аналитическую форму (сплавы, сложные нерастворимые смеси и др.); отсутствует осязаемое различие в аналитических свойствах компонентов пробы; проба представляет собой смесь многих компонентов как со сходными, так и с различными свойствами. Для предварительного разделения обычно применяют осаждение, экстракцию, хроматографию, перегонку. Анализ смесей часто встречается в фармацевтической практике. Сложными смесями являются большинство лекарств, животное и растительное лекарственное сырье, полупродукты технологического процесса.

Перед проведением анализа смесей необходимо внимательно ознакомиться с химическими и аналитическими свойствами компонентов пробы, выявить различие в их свойствах, подобрать подходящие методики анализа и разделения и составить схему анализа смеси.

Анализ смесей без предварительного разделения. Анализ смеси без предварительного разделения осуществим, если материал находится в аналитической форме — полностью растворим в одном растворителе или представляет собой раствор. Перед проведением анализа без разделения необходимо ознакомиться с паспортом материала, выяснить, какие вещества в нем находятся, и по справочной литературе или технической документации установить их химические и физические свойства. Из химических свойств имеют значение кислотно-основные, окислительно-восстановительные, ком-

плексообразующие и способность осаждаться различными реактивами.

Анализ смеси может быть проведен *одним химическим методом*. Такое определение возможно, если химические свойства компонентов дифференцированы в необходимой мере или имеется возможность их дифференцировать. Например, смесь двух кислот может быть определена кислотно-основным титрованием, если $\Delta pK > 4$. При анализе смеси кислот, отличающихся величинами pK меньше чем на 4 единицы, применяют неводные растворители, позволяющие дифференцировать силу кислот. Аналогичными путями решают проблему анализа двух комплексообразующих металлов (применяя различные металл-индикаторы), двух окислителей или восстановителей (с помощью различных редокс-индикаторов или титрантов). Применение подобных методов для анализа рассмотрено в соответствующих разделах учебника.

Чаще используют *несколько методов* химического анализа — кислотно-основное и осадительное, осадительное и комплексметрическое титрование, гравиметрический и титриметрический анализ и т. д. В таких случаях анализ проводят в аликвотных частях раствора смеси веществ. Например, раствор смеси HCl и KCl можно проанализировать кислотно-основным (HCl) и осадительным ($HCl + KCl$) титрованием.

Если двухкомпонентная смесь представляет собой сухой материал, то используют величину навески материала (с учетом влажности) и определяют только один из компонентов смеси. Например, сухую смесь $MgSO_4$ и KCl анализируют комплексметрическим титрованием $MgSO_4$, массу KCl определяют по разности между навеской a и массой $MgSO_4$ в смеси. При этом учитывают, что навеска складывается из масс $MgSO_4$ и KCl : $a = m_{MgSO_4} + m_{KCl}$; $m_{MgSO_4} = a - m_{KCl}$. Таким путем можно решать и более сложные задачи анализа двухкомпонентных смесей.

Задача анализа несложных двух- и трехкомпонентных смесей может быть решена применением комбинации *химических и инструментальных методов* анализа. Например, смесь $FeCl_3$ и $NaCl$ может быть проанализирована фотометрическим методом ($FeCl_3$ по реакции с NH_4SCN) и аргентометрическим титрованием (сумма хлорид-ионов), можно также применить пламенно-фотометрический метод ($NaCl$).

Анализ смесей без разделения инструментальными методами. Анализ несложных смесей веществ, обладающих сходными свойствами, может быть осуществлен одними инструментальными методами. Здесь используют либо аддитивность свойств веществ, описываемых аналитическими факторами, либо применяют химическое дифференцирование свойств. Принцип аддитивности (сложения) свойств применим только в тех случаях, если аналитические факторы веществ по данному свойству значительно отличаются. В таких случаях применяют несколько наиболее простых инструментальных методов — рефрактометрический и денситометрический, рефрактометрический и спектрофотометрический анализ и т. д. В общем

случае, если известны аналитические факторы F веществ А и В для двух методов, то концентрация каждого вещества в растворе может быть определена по соответствующим аддитивным свойствам M или N путем решения системы двух уравнений:

$$\begin{aligned} M &= F'_A C_A + F'_B C_B \\ N &= F''_A C_A + F''_B C_B \end{aligned} \quad (138)$$

В последнее время начинают применяться методы *дифференциального химического анализа*, в которых анализ смесей проводят одним инструментальным методом, меняя условия среды (рН, растворитель). При этом изменяется значение аналитических факторов веществ, причем эти изменения различны. Например, при изменении рН среды меняется степень ионизации веществ кислотного характера. Так, фенолы в кислой среде мало ионизированы, в щелочной — ионизируются сильнее (рис. 93), причем для каждого вещества ионизация наступает при различных значениях рН.

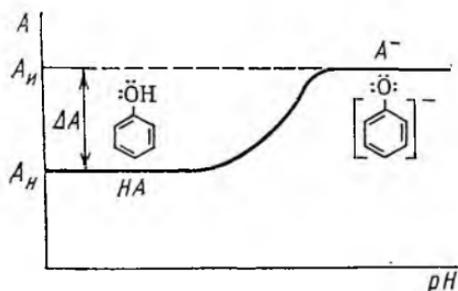


Рис. 93. Влияние рН на оптическое поглощение фенолов

Используя фотометрический анализ, определяют поглощение анализируемого раствора при разных значениях рН (добавив буферный раствор). При этом задают такие значения рН, при которых одно вещество А остается неизменным, другое В — ионизирует. Измерив поглощение раствора при одном значении рН, затем при другом, определяют прирост поглощения, связанный с концентрацией одного изменяющегося вещества. Предварительно определяют аналитические факторы (например, удельное поглощение, соответствующее 1 % веществ А и В в растворе) обоих веществ при значениях рН₁ и рН₂. Составив уравнения:

$$\begin{aligned} A &= F'_A C_A + F_B C_B \quad (\text{при } \text{pH}_1); \\ \Delta A &= F''_A C_A + E_B C_B \quad (\text{при } \text{pH}_2) \end{aligned} \quad (139)$$

рассчитывают концентрации обоих веществ.

Анализ смесей с предварительным разделением. Сложные многокомпонентные системы трудно проанализировать без предварительного разделения. Особенно часто с проблемой разделения сталкиваются при анализе природных материалов. При анализе природных минеральных смесей (руд, минералов, почв) применяют экстрагирование из твердой фазы растворами кислот, щелочей, сплавление с щелочами или другими реактивами, дробное осаждение, концентрирование (если анализируется микрокомпонент), ионообменную или молекулярную сорбцию (хроматографию) и другие методы. Анализ природных и искусственных органических

материалов проводят, в основном, с применением экстракции и хроматографии. Применяв соответствующий метод разделения, получают фракции веществ в виде осадков или экстрактов и анализируют их.

В фармацевтической практике наиболее часто применяют разделение и выделение экстракцией каким-либо растворителем и хроматографией. Например, растительное сырье при анализе на алкалоиды экстрагируют с помощью определенного экстрагента (подкисленной воды). Затем полученный экстракт очищают реэкстракцией (в растворитель, не смешивающийся с водой, например в хлороформ, подщелачивая водный экстракт). Алкалоиды (основания) в виде солей легко экстрагируются водой, при подщелачивании в виде оснований переходят в органический растворитель, откуда могут быть проэкстрагированы подкисленной (HCl) водой. Проведя таким образом очистку алкалоидов, их затем определяют каким-либо методом (гравиметрическим, титриметрическим, инструментальным).

При анализе сложных лекарств и других смесей часто применяют хроматографию на бумаге, в тонком слое, газо-жидкую, жидкость-жидкую, ионообменную и т. д. При этом хроматографический метод разделения совмещают с подходящим методом определения. Такие комбинированные методы получают широкое применение в виде хромато-спектрофотометрического, хромато-масс-спектрометрического, хромато-полярографического и др. Наиболее перспективными методами являются газо-жидкая и жидкость-жидкая хроматография, позволяющие провести качественный и количественный анализ смесей любой сложности за короткое время.

Проблема анализа смесей, каковым является большинство анализируемых материалов, может быть решена при использовании всего арсенала методов аналитической химии. Особенности анализа отдельных видов смесей и материалов рассматриваются в соответствующих прикладных дисциплинах, в частности, анализ лекарств изучается в курсе фармацевтической химии.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

- Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. — М.: Химия, 1973.
- Алексеев В. Н. Количественный анализ. — М.: Химия, 1972.
- Алимарин И. П., Ушакова Н. Н. Справочное пособие по аналитической химии. — М.: Изд-во МГУ, 1977.
- Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / Под ред. А. П. Крешкова. — М.: Высшая школа, 1979.
- Бончев П. Введение в аналитическую химию. — М.: Химия, 1978.
- Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии. — М.: Химия, 1977.
- Крешков А. П. Основы аналитической химии, т. I, т. II, т. III. — М.: Химия, 1976, 1977.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. — М.: Химия, 1979.
- Логинов Н. Я., Воскресенский А. Г., Солодкин Н. С. Аналитическая химия. — М.: Просвещение, 1975.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1979.
- Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. — М.: Химия, 1974.
- Ляликов Ю. С., Клячко Ю. А. Теоретические основы современного качественного анализа. — М.: Химия, 1978.
- Мусакин А. П. Таблицы и схемы аналитической химии. — М.: Химия, 1971.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение, т. I, II. — М.: Химия, 1978.
- Пикеринг У. Ф. Современная аналитическая химия. — М.: Химия, 1977.
- Пятницкий И. В. Теоретические основы аналитической химии. — Киев: Вища школа, 1978.
- Цитович И. К. Курс аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1977.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. — М.: Мир, 1978.
- Шемякин Ф. М., Карпов А. И., Брусенцов А. Н. Аналитическая химия. — М.: Высшая школа, 1973.
- Ярославцев А. А. Сборник задач и упражнений по аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1979.

Дополнительная литература

- Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. — М.: Химия, 1968.
- Батлер Д. Н. Ионные равновесия. — Л.: Химия, 1973.
- Бек М. Химия реакций комплекссообразования. — М.: Мир, 1973.
- Индикаторы / Под ред. Бишоп Э. — М.: Мир, 1976, т. 1, 2.
- Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. — М.: Мир, 1975.
- Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. — М.: ГНТИХЛ, 1963.
- Денеш И. Титрование в неводных средах. — М.: Мир, 1969.
- Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. — М.: Высшая школа, 1975.
- Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии. — М.: Мир, 1972.
- Пешкова В. М., Громова М. И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. — М.: Изд-во МГУ, 1968.
- Сичко А. И. Фотометрия дисперсных систем. Свердловск, 1978.
- Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975.
- Шварценбах Г., Флашка Р. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970.
- Яцмирский К. В., Тихонова Л. П. Катализ в аналитической химии. — М.: Наука, 1975.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбенты для хроматографии 266
Акваметрия 119
Акридин 200
Амперометрическое титрование 250
Анализ активационный 210
— атомно-абсорбционный 204
— атомный спектральный 201
— газовый 140
— гравиметрический 131
— количественный 5
— колориметрический 167
— кривых титрования
— — — восстановителей 140
— — — галогенид-ионов 80
— — — металло-ионов 95
— — — полипротонных кислот 63
— — — полипротонных оснований 63
— — — сильных кислот 59
— — — слабых кислот 61
— — — слабых оснований 61
— — — смесей кислот и оснований 63
— — — солей слабых кислот и оснований 63
— люминесцентный 197
— нефелометрический 195
— оптимизации условий 36, 40
— полярографический 242
— рентгеноспектральный 26
— смесей 274
— без предварительного разделения 274
— с предварительным разделением 276
— спектрофотометрический 172
— термогравиметрический 258
— титриметрический 7
— турбидиметрический 186
— условия проведения 8
— физико-химические методы 8
— физические методы 8
— химические методы 6
— хроматографический 261
— эмиссионный спектральный 201
Аналитическая химия 5
Антрахиловая кислота 200
Атомные массы 22
Бекмана термометр 257
Бокса — Уилсона метод 40
Броматометрия 127
Бромкрезоловый зеленый 51
— пурпурный 51
Бромометрия 127
Бромтимоловый синий 51
Бромфеноловый синий 51
Бура, см. тетраборат натрия
Буферный раствор, аммонийный 103
— — баратный 103
— — фосфатный 103
— — цитратный 103
Бюретки 18
Весы аналитические 15
— — воспроизводимость 16
— — правила обращения 17
— — правильность 16
— — чувствительность 16
— термические, схема 259
Взвешивание 17
Влажность, определение 122
Вода, жесткость, определение 104
— плотность 20
Воспроизводимость анализа 32
Высушивание до постоянной массы 139
Газ-носитель в хроматографии 266
Газовый анализ 140
— — аппаратура 140
— — газоанализаторы 141
— — — газовые бюретки 140
— — — газовые пипетки 141
— — — газометр 141
— — — поглотительные сосуды 141
— — гравиметрический 140
— — инструментальный 140
— — методы 140
— — — поглощения 140
— — — сжигания 140
— — объемный 140
— — титриметрический 140
Галогениды, определение по Морю 83
— — по Фольгару 87
Гаусса кривая 32
Гравиметрический анализ 131
— — гравиметрическая форма 131
— — методы осаждения 131
— — отгонки 132
— — осаждаемая форма 131
— — основные определения 132
— — основы 131
— — применение в химии, медицине и фармации 139
— — реагент-осадитель 134
— — техника 133
— — — взвешивание 133
— — — высушивание 137

- — — озоление 137
- — — осаждение 134
- — — прокаливание 137
- — — промывание 136
- — — растворение навески 134
- — — фильтрование 136
- — — фактор аналитический 134
- — — формулы расчета 28, 134, 135, 138
- График калибровочной в фотометрии 183
- Демпфер 15
- Десорбция 129
- Детектор 205
- Диаграммы логарифмические, аммиака 63
 - — — кислотно-основного титрования 59
 - — — — сильной кислоты 59
 - — — — сильного основания 59
 - — — — уксусной кислоты 62
 - — — окислительно-восстановительно-го титрования 114
 - — — — сульфата железа (II) перманганатом калия 114
 - — — осадительного титрования 80
 - — — хлорида натрия нитратом серебра 80
- Дисперсия оптического вращения 162
- Дифениламин 109
- 2,2'-дифениламинодикарбоновая кислота 111
- Дифениламин-4-сульфоная кислота 111
- Дифенилантраниловая кислота 109
- Дифференциальная фотометрия 184
- Дихроматометрия 125
- Единицы химические 21
 - — — абсолютная атомная масса 22
 - — — ионная масса 22
 - — — молекулярная масса 22
 - — — атомная единица массы 22
 - — — моль 22
 - — — молярная масса 23
 - — — эквивалентная масса 23
 - — — относительная атомная масса 22
 - — — ионная масса 22
 - — — молекулярная масса 22
 - — — эквивалент 22
- Жесткость воды 104
 - — — общая, определение с помощью комплексона 104
- Закон Бугера — Ламберта — Бера 164
 - — — нормального распределения Гаусса 165
 - — — эквивалентов 25
- Изомольярные кривые 191
- Изотопные разбавления 210
- Индигокармин 111
- Индикаторная ошибка титрования 66
- Индикаторы 7
 - — адсорбционные 82
 - — флюоресценци 83, 85
 - — эозин 83, 85
 - — инструментальные 7
 - — интервал перехода 47
 - — кислотно-основные 46
 - — — бромкрезоловый зеленый 51
 - — — бромкрезоловый пурпурный 5
 - — — бромтимоловый синий 51
 - — — бромфеноловый синий 51
 - — — кристаллический фиолетовый 49, 51
 - — — лакмус 51
 - — — метиловый желтый 51
 - — — метиловый красный 51
 - — — метиловый оранжевый 51
 - — — тимоловый синий 51
 - — — тимолфталеин 48, 51
 - — — тропеолин 00 51
 - — — феноловый красный 49, 51
 - — — фенолфталеин 48, 51
 - — — хлорфеноловый красный 51
 - — — металлохромные 81
 - — — кальцион 99
 - — — кислотный хромовый темно-синий 97
 - — — кислотный хромовый черный специальный 97
 - — — ксиленовый оранжевый 98
 - — — метилтимоловый синий 99
 - — — мурексид 99
 - — — нитрохромазо 89
 - — — ортаниловый А 89
 - — — пирокатехиновый фиолетовый 98
 - — — сульфарсазен 100
 - — — сульфасалицилат натрия 100
 - — — эриохромовый черный Т 97
- — окислительно-восстановительные 109
 - — — дифениламин 109
 - — — 2,2'-дифениламинодикарбоновая кислота 111
 - — — дифениламин-4-сульфоная кислота 111
 - — — дифенилантраниловая кислота 109
 - — — индигокармин 111
 - — — индофенол 111
 - — — метиленовый синий 110
 - — — 1-нафтол-2-сульфоная кислота 111
 - — — 4-нитродифениламин 111
 - — — ферров 110
 - — — осадительные 81
 - — — показатель титрования 47
 - — — флюоресцентные 200
 - — — акридин 200

- — антралиловая кислота 200
- — люминон 200
- — салициловая кислота 200
- — химические 7
- Инструментальные методы 143
 - — воспроизводимость 146
 - — определеиные концентраций 149
 - — — метод аналитических факторов 150
 - — — добавок 150
 - — — — калибровочного графика 149
 - — — — сравнения 149
 - — оптические 151
 - — правильность 146
 - — приборы 147
 - — — измерительного типа 147
 - — — подготовительного типа 147
 - — селективность 145
 - — термометрические 251
 - — чувствительность 145
 - — электрохимические 218
- Интерферометрия 158
 - — расчет концентраций 159
- Нодомерия 119
- Ионообменная хроматография 271

- Кальцион 99
- Катарометр 265
- Квартование 13
- Кислотность 75
 - активная 75
 - общая 75
- Кислотный хромовый темно-синий 97
- Кислотный хромовый черный специальный 97
- Кодирование факторов 38, 41
- Колбы мерные 18
- Колебания молекул, валентные 179
 - — деформационные 179
- Количественный анализ 5
 - — задачи 5
 - — методы 6
 - — принципы 6
- Колориметрия 167
 - — вычисления в колориметрии 167
 - — метод измерения интенсивности окраски 167
 - — — разбавления 168
 - — — стандартных серий 167
 - — — уравнений окраски 167
- Колориметры 167
- Комплексои (III) 91
- Комплексометрия 91
- Комплексоны 91
- Кондуктометрическое титрование 229
- Кондуктометрия 229
- Константы устойчивости комплексов металлов с ЭДТА 93

- Концентрация аналитическая 23
 - — массовая процентная 24
 - — массо-объемная процентная 24
 - — моляльная 23
 - — молярная 23
 - — нормальная 23
 - — объемная процентная 24
 - — техническая 24
- Кофлера метод 254
- Коэффициент побочной реакции 92
- Крахмал 110
- Кривая Гаусса 32
- Кривые титрования, в неводных средах 72
 - — инструментального 151
 - — — амперометрического 250
 - — — кулонометрического 240
 - — — потенциометрического 226
 - — — фотометрического 185
- Криоскопия 257
- Кристаллический фиолетовый 49, 51
- Критерий Q 34
 - — t 34
- Ксиленовый оранжевый 98
- Кулонометрическое титрование 236, 239
- Кулонометрия прямая 237

- Лакмус 51
- Люминесцентный анализ 197
- Люминесценция 197
- Люминон 200

- Масс-спектрометрия 211
- Математическое планирование эксперимента 136
- Мензурки 19
- Мениск 18
- Меркурометрия 87
- Метиленовый синий 110
- Метилловый желтый 50, 51
- Метилловый красный 50, 51
- Метилловый оранжевый 50, 51
- Метилтимоловый синий 99
- Метод аналитических факторов 150
 - Бокса — Уилсона 40
 - добавок 150, 183
 - изомолярных серий 191
 - калибровочного графика 149, 183
 - капиллярный 253
 - Кофлера 254
 - кругого восхождения 40
 - латинских квадратов 37
 - Мора 83
 - перегонки 255
 - сравнения 149, 184
 - Убеллода 254
 - Фаянса 83, 85
 - Фольгарда 86
 - элюэнтный 273

- Методы анализа 6
 — — воломометрические 7
 — — газоволомометрические 7
 — — гравиметрические 7
 — — инструментальные 8, 143
 — — колориметрические 167
 — — ликвидоволомометрические 7
 — — масс-спектрометрические 211
 — — оптические 151
 — — осаждения 131
 — — отгонки 132
 — — радиочастотные спектральные 205
 — — радиометрические 209
 — — термометрические 251
 — — титриметрические 7
 — — хроматографические 261
 — — электрохимические 218
- Метрология 10
 Мулексид 99
- Натрия тетраборат 69
 1-нафтол-2-сульфоновая кислота 111
 Нернста-Петерса уравнение 112
 Нефелометрический анализ 195
 Нефелометры 196
 Нитритометрия 128
 4-нитродифениламин 111
 Нитромазо 89
 Нормальность 23
 Нулевая отметка 19
- Определение влажности вещества 122
 Оптические методы
 — — абсорбционные 151
 — — визуальные 152
 — — интерферометрические 158
 — — колориметрические 167
 — — нефелометрические 195
 — — поляриметрические 159
 — — рефрактометрические 153
 — — спектрофотометрические 172
 — — турбидиметрические 196
 — — флуориметрические 197
 — — фотоколориметрические 169
 — — фотозлектрические 152
 — — эмиссионные 152
- Оптическое поглощение (плотность) 164
 Опыт контрольный 32
 — слепой 32
 Ортаниловый А 89
 Ортогональные планы 41
 Осадитель — выбор 135
 — количество 135
 Осадки аморфные 133, 134, 136
 — высушивание 137
 — кристаллические 133, 134, 136
 — перевод в гравиметрическую форму 137
 — прокаливание 137
 — промывание 136
- созревание 136
 — условие получения аморфных 135
 — условие получения кристаллических 135
 Осаждения метод 131
 Основность активная 75
 — общая 75
 Отдельных навесок способ 25
 Ошибки 30
 — абсолютные 31, 33
 — грубые (промах) 35
 — измерений 31
 — индикаторные 66
 — — гидроксидная 67
 — — кислотная 67
 — — концентрированная 68
 — — основная 67
 — — картонная 66
 — систематические 30
 — случайные 31
 — относительные 31
 — титрования 66
 — — кислотно-основного 66
 — — комплексиметрического 101
 — — окислительно-восстановительного 116
 — — осадительного 89
- Пептизация 136
 Перманганатометрия 117
 Пипетированный способ 26
 Пипетки градуированные 19
 Пирокатехиновый фиолетовый 98
 Планирование эксперимента 36
 Плоскость поляризации 159
 — — угол вращения 160
 — — удельное вращение 161
 Поглощение молярное 164
 — удельное 164
 Показатель титрования 47
 — преломления 153
 Полипротонные кислоты, титрование 63
 Поляризованный свет 159
 Поляриметрия 159
 Поляррограф 247
 Поляррографическая волна 243
 — — уравнение 244
 Поляррография 242
 — дифференциальная 245
 — — дифференциальная осциллографическая 246
 — — классическая 242
 — — количественное определение веществ 244
 — — осциллографическая 245
 — — переменноточковая 247
 — — фоновые электролиты 249
 Постоянная масса 138—139
 Посуда, калибровка 20
 — проверка вместимости 20
 — титриметрического анализа 18, 19

- Потенциал полуволны 244
 — — неорганических ионов 248
 — — органических соединений 243
 Потенциометр 223
 Потенциометрическое титрование 225
 Потенциометрия 219
 Правила Мак-Конелло 176
 Проба 11
 — аналитическая 11
 — минеральная 11
 — лабораторная 11
 — паспортная 11
 — первичная 11
 — представительность 11
 Пробирки мерные 20
 Прокаливание до постоянной массы 138, 139
 Промывание осадков 136
 Промывная жидкость 136
 Пропускание 164
 Протонный магнитный резонанс (ПМР) 206
- Разбавление метод 168
 Раман-спектроскопия 213
 Растворение навески 134
 Растворители 70
 — амфипротные 70
 — кислотные 70
 — основные 70
 Растворы концентрация 23
 — неводные 69
 — нормальные 23
 — рабочий титрованный 7
 Расчеты гравиметрического анализа 28
 — в инструментальных методах
 — — при фотометрических определениях 183
 — в титриметрическом анализе 25
 — кривой титрования
 — — уксусной кислоты гидроксидом натрия 56
 — — хлорида натрия нитратом серебра 80
 Реактивы 6
 Реакции фотометрические 166, 192
 Редокс-индикаторы 108
 Редокс-метрия 105
 Рейтер 15
 Рефрактометрический метод 153
 Роданометрия 86
 Рэндлса — Шевичка уравнение 246
- Салициловая кислота 200
 Светофильтры 170
 Системы химических единиц 21
 Скачок титрования 59
 Спектральный анализ 201
 Спектрограф, схема 202
 Спектрополяриметрия 162
- Спектроскопия гамма-резонансная 217
 — ИКА длинноволновая 214
 — — ближневолновая (БИК) 214
 — комбинационного рассеяния (КР) 213
 — ИК нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) 215
 — фотоэлектронная (ФЭС) 215
 Спектрофотометр 176, 177
 — ИК 180
 Спектрофотометрическое титрование 185
 Спектрофотометрия 172
 — инфракрасная 179
 — расчет концентраций 177
 Спектры поглощения 165
 — — вращательные 179
 — — колебательные 179
 — — электронные 172
 Способ пипетирования 26
 Стандарт-титр 9
 Стандартных серий метод 167
 Стандарты 7
 — кислотно-основного титрования 69
 — комплексометрического титрования 102
 — неводного титрования 74
 — окислительно-восстановительного титрования 118, 120, 124, 127, 129
 — осадительного титрования 83, 86, 88
 Сульфарсазен 100
 Сульфосалицилат натрия 100
- Температура кипения 255
 — — определение 255
 — — метод перегонки 255
 — — микрометод 255
 Термогравиметрия 258
 — метод дифференциального термического анализа (ДТА) 260
 — — дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) 260
 — — калориметрии 259
 Термометрия 252
 Тетраборат натрия 69
 Тимоловый синий 51
 Тимолфталенил 48, 51
 Тиоцианатометрия 86
 Титр 7, 24
 Титранты 7
 — кислотно-основного титрования 68
 — комплексы метрического титрования 91
 — неводного титрования 73
 — окислительно-восстановительного титрования 106
 — осадительного титрования 73
 Титриметрический метод 7
 Титрование амперометрическое 250
 — в неводных средах 69
 — применение 76
 — заместительное 7

- инструментальное 144
- кислотнo-основное 7, 44
- — элкалиметрическое 7, 45
- — аидиметрическое 7, 44
- — применение 75
- комплeксиметрическое 7, 90
- — комплeксонoметрическое 91
- — применение 102
- ксндуктометрическое 232
- — высокочастотное 236
- кулонометрическое 236
- обратное 8
- окислительно-восстановительное 7, 105
- — аскорбинометрическое 106
- — бромометрическое 106, 127
- — бромометрическое 106, 127
- — дихромометрическое 106, 125
- — иодиметрическое 106, 119
- — иодхлорометрическое 106, 124
- — итритометрическое 128
- — перманганатометрическое 106, 117
- — титанометрическое 106
- — цериметрическое 106, 130
- осадительное 7
- — аргентометрическое 7, 78, 83
- — меркурометрическое 7, 78, 87
- — сульфатометрическое 78, 88
- — тиоцианатометрическое 7, 78, 86
- — потенциометрическое 225
- прямое 8
- реверсивное 8
- радиометрическое 210
- спектрофотометрическое 185
- фотометрическое 185
- Тск диффузионный 243
- остаточный 243
- предельный 243
- Фарадея 243
- Точка эквивалентности 7
- Точность весовых определений 131
- Трилон В 91
- Тропеолин 00 51
- Турбидиметрия 186

- Убеллода метод 254
- Угол падения 154
- преломления 154
- Уравнение Ильковича 244
- калибровочного графика 149
- кривой фотометрического титрования 18
- Нернста — Петерса 112
- Рэндлса — Шевчика 248

- Фактор аналитический 134
- пропускания 164
- рефрактометрический 157

- Феноловый красный 49, 51
- Фенолфталеин 48, 51
- Феррон 110
- Фиксаналы 9
- Фильтрование 136
- через бумажный фильтр 136
- Фильтры 136
- беззолные 136
- бумажные 136
- плотность 136
- сжигание 138
- стеклянные 136
- флюоресцеин 83, 85
- флюоресценция 197
- флюориметр, схема 200
- флюориметрия 197
- Формулы расчета кривых титрования 54
- — логарифмических диаграмм 58
- — математические обработки результата анализа 33
- — — — среднее 33
- — — — стандартное отклонение и др. 33
- Фосфоресценция 197
- Фотоколориметрия 169
- чувствительность 171
- воспроизводимость 171
- Фотоколориметры 169
- Фотометр пламенный, схема 203
- Фотометрический титратор 187
- Фотометрическое титрование 185
- Фотометрия прямая 187
- экстракционная 187
- Фотометрия пламени 202
- дифференциальная 184

- Хлорнодимерия 124
- Хроматограмма 266
- Хроматограф газовый, схема 264
- Хроматография 261
- бумажная 261
- газовая 263
- жидкостная 269
- ионообменная 271
- капиллярная 268
- — тонкослойная 261
- Хроматография количественная оп-
ределение по площади зон 262
- — — денситометрическое 263
- Хронокондуктометрия 234
- высокочастотная 235

- Цериметрия 130
- цилиндры мерные 19

- Эбулиоскопия 258
- Эквивалент 22
- Экстракционно-фотометрический метод 188

Электрическая проводимость 229

— — предельная 229

— — удельная 229

— — эквивалентная 229

Электрод второго рода 220

— инертный 221

— каломельный 221

— мембранный 221

— первого рода 219

— хлорсеребряный 220

Электродвижущая сила 105

Электронный парамагнитный резонанс
(ЭПР) 208

Эозин 83, 85

Эрихромовый черный 97

Этилендиаминтетрауксусная кислота 91

Эффект батохромный 175

— гиперхромный 175

— гипохромный 175

— гипсохромный 175

— Коттона 162

— Мессбауэра 217

Ядерный квадрупольный резонанс
(ЯКР) 209

— магнитный резонанс (ЯМР) 205

ОГЛАВЛЕНИЕ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	3
ОБЩЕТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ	5
Глава I. Основные принципы количественного анализа	5
1. Задачи количественного анализа	5
2. Принципы аналитических определений	6
3. Методы количественного анализа. Основные определения	6
4. Основные условия проведения количественного анализа	8
Глава II. Метрология в химическом анализе	10
5. Задачи химической метрологии	10
6. Отбор проб для анализа	11
7. Аналитические измерительные приборы. Весы	13
8. Измерительная аналитическая посуда	18
9. Система химических единиц	21
10. Обозначение концентраций веществ в химическом анализе	23
11. Расчеты концентраций в титриметрическом анализе	25
12. Расчет процентного и массового содержания веществ при титриметрическом анализе	28
13. Расчеты в гравиметрическом анализе	28
14. Рациональные величины в аналитических расчетах	29
15. Ошибка анализа	30
16. Математическая обработка результатов анализа	32
17. Математическое планирование эксперимента и оптимизация условий химического анализа	36
ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	44
Глава III. Методы кислотно-основного титрования (нейтрализации)	44
18. Теоретические основы кислотно-основного титрования	44
19. Кислотно-основные индикаторы	46
20. Кривые кислотно-основного титрования	52
21. Анализ кривых титрования	59
22. Ошибки кислотно-основного титрования	66
23. Титранты и стандарты кислотно-основного титрования	63
24. Кислотно-основное титрование в неводных средах	69
25. Применение кислотно-основного титрования в химическом анализе	75
Глава IV. Методы осадительного титрования (осаждения). Методы комплексиметрического титрования	78
26. Теоретические основы методов осадительного титрования	78
27. Кривые осадительного титрования	79
28. Индикаторы осадительного титрования	81
29. Аргентометрическое титрование (аргентометрия)	83
30. Тиоцианатометрическое титрование (тиоцианатометрия)	86
31. Меркурометрическое титрование (меркурометрия)	87
32. Сульфатометрическое титрование (сульфатометрия)	88
33. Ошибки осадительного титрования	89
34. Комплексиметрическое титрование (комплексиметрия)	90

35. Кривые комплексиметрического титрования. Металлохромные индикаторы	94
36. Ошибки комплексиметрического титрования	101
37. Применение комплексиметрического титрования	102
Глава V. Методы окислительно-восстановительного титрования (редокс-метрии)	105
38. Теоретические основы	105
39. Окислительно-восстановительные индикаторы	108
40. Кривые окислительно-восстановительного титрования	111
41. Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования	116
42. Перманганатометрическое титрование (перманганатометрия)	117
43. Иодиметрическое титрование. Акватметрия	119
44. Хлоридиметрическое титрование	124
45. Дихроматометрическое титрование (дихроматометрия)	125
46. Броматометрическое и бромометрическое титрование (броматометрия, бромометрия)	127
47. Нитритометрическое титрование	128
48. Цериметрическое титрование	130
Глава VI. Гравиметрический анализ. Газовый анализ	131
49. Основы гравиметрического анализа	131
50. Основные гравиметрические определения	132
51. Техника гравиметрического анализа	133
52. Применение гравиметрического анализа в химии, медицине и фармации	139
53. Газовый анализ	140
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА	
Глава VII. Инструментальные методы анализа	143
54. Классификация инструментальных методов анализа	143
55. Чувствительность и селективность инструментальных методов анализа	145
56. Правильность и воспроизводимость инструментальных методов анализа	146
57. Аналитические приборы	147
58. Методы определения концентраций в инструментальном анализе	149
Глава VIII. Оптические методы анализа	151
59. Классификация оптических методов анализа	151
60. Рефрактометрия	153
61. Интерферометрия	158
62. Поляриметрия	159
63. Молекулярно-абсорбционные методы	163
64. Колориметрия	167
65. Фотоколориметрия	169
66. Спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра	172
67. Спектрофотометрия в инфракрасной области спектра	179
68. Фотометрические определения	183
69. Фотометрические реакции	192
70. Нефелометрический и турбидиметрический анализ	195
71. Флюориметрия	197
72. Атомный спектральный анализ	201
73. Радиочастотные спектральные методы	205
74. Радиометрические методы анализа	209
75. Масс-спектрометрия	211
76. Новые спектральные методы анализа	212

Глава IX. Электрохимические методы анализа	218
77. Классификация электрохимических методов анализа	218
78. Потенциметрия	219
79. Потенциметрическое титрование	225
80. Кондуктометрия. Кондуктометрическое титрование	229
81. Кулонометрия. Кулонометрическое титрование	236
82. Вольтамперометрические методы. Полярография. Амперометрическое титрование	242
Глава X. Термические и хроматографические методы анализа	251
83. Классификация термических методов анализа	251
84. Термометрия	252
85. Термогравиметрия и дифференциальные термические методы анализа	258
86. Количественная бумажная и тонкослойная хроматография	261
87. Газовая хроматография	263
88. Капиллярная хроматография	268
89. Жидкостная хроматография	269
90. Ионнообменная хроматография	271
91. Основные принципы анализа смесей	274
Рекомендуемая литература	278
Предметный указатель	279

Вениамин Данилович Пономарев

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ч. 2

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова*. Редактор *В. Н. Бораненкова* Мл. редакторы *Т. С. Костяк* и *С. М. Ерохина*. Художественный редактор *Т. М. Скирцова*. Художник *В. В. Горбузов*. Технический редактор *Р. С. Родищева*. Корректор *С. К. Завьялова*.

ИБ № 3251

Изд. № Хим-632. Сдано в набор 08.02.82. Подп. в печать 17.05.82. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. вл. - журн. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 18 усл. печ. л., 18,25 усл. кр.-отт. 19,20 уч.-изд. л. Тираж 50 000 экз. Зак. № 236. Цена 90 коп. Издательство «Высшая школа», Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Ордена Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени Ленинградское производственно-техническое объединение «Печатный Двор» имени А. М. Горького Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 197136, Ленинград, П-136, Чкаловский просп., 15.

