

Воронаев И.Г.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ



Учебно-методическое
пособие

ГБНОУ «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРОДСКОЙ ДВОРЕЦ ТВОРЧЕСТВА ЮНЫХ»
ЭБЦ «КРЕСТОВСКИЙ ОСТРОВ»

Воронаев И.Г.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург
2015

Рецензент: канд. хим. наук *О.М. Бережковская* (учитель химии высшей категории).

Рассмотрено на учебно-методической комиссии ГБНОУ «СПб ГДТЮ».

Автор: **Воронаев Иван Геннадьевич**, педагог дополнительного образования ЭБЦ «Крестовский остров», выпускник химического факультета СПбГУ, сотрудник лаборатории химического и радиохимического анализа Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Область научных интересов: радиохимия, экстракция, химия f -элементов.

Химический анализ объектов окружающей среды – СПб., 2015. – 109 с.

Пособие предназначено для учащихся 9-11 классов, желающих заниматься проблемами охраны окружающей среды, а также углублять свои познания в химии. Также данное пособие будет полезно не только школьникам, но и руководителям кружков, тематика которых близка с данной, учителям химии, работающим в химических классах.

В рамках курса «Химические и физико-химические методы анализа объектов окружающей среды», преподаваемого на базе лаборатории экологии и биомониторинга Эколого-биологического центра «Крестовский остров» Санкт-Петербурга, учащиеся знакомятся с основными методами анализа объектов окружающей среды в теории и на практике. Целью ставится выработка навыков работы в лаборатории, расширение кругозора учащихся и бережное отношение к природе. Профориентирующей особенностью является связь аналитической химии, экологии, биологии, медицины.

В пособии приведены общие положения, понятия и теории, господствующие в химии. Описаны важнейшие законы, на которых базируется химия вообще, и аналитическая химия в частности, а также наиболее приемлемые методики проведения эксперимента для школьников.

Методическое пособие содержит шесть частей. Каждая часть содержит главы по каждому из методов анализа с кратким теоретическим описанием, ориентированным на анализ объектов окружающей среды.

В пособии представлено 24 лабораторные работы с инструкциями по выполнению.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Часть I. Теоретические основы химии	7
Глава 1. Введение в теорию химического процесса	7
Глава 2. Растворы как химические системы	9
2.1. Основные представления о растворах	9
2.2. Концентрации растворов	10
2.3. Теории кислот и оснований. Сильные и слабые электролиты	16
2.4. pH растворов	17
2.5. Буферные растворы	19
2.6. Гидролиз солей	20
2.7. Комплексообразование в растворах	22
2.8. Окислительно-восстановительные реакции.....	24
Теоретические вопросы, выносимые на зачет по теоретическим основам химии.....	27
Расчетные задачи и упражнения	28
Часть II. Химические методы обнаружения ионов в растворах.....	29
Глава 3. Основные понятия, используемые в химическом анализе	29
Глава 4. Аналитические свойства веществ и их связь с положением элементов в периодической системе Д.И. Менделеева.....	30
4.1. s-элементы: металлы 1 и 2 групп ПС.....	31
4.2. Элементы 13 группы ПС.....	31
4.3. p-элементов: неметаллы 14-17 групп.....	32
4.4. Переходные элементы.....	34
Лабораторная посуда и оборудование	37
Лабораторная работа №1. Идентификация неорганических веществ	37
Лабораторная работа №2. Аналитические группы и схемы анализа катионов	38
Лабораторная работа №3. Аналитические группы анионов	42
Часть III. Химические методы количественного анализа.....	43
Глава 4. Титриметрические методы анализа	43
4.1. Основные понятия титриметрии	43
4.2. Расчеты в титриметрии	44
4.3. Классификация титриметрических методов	45
4.4. Кислотно-основное титрования	46
4.4.1. Индикаторы.....	47
Лабораторная работа №4. Определение содержания кислоты или основания методом кислотно-основного титрования	49

Лабораторная работа №5. Определение содержания гидроксида натрия и карбоната натрия при их совместном присутствии	50
Лабораторная работа №6. Определение кислотности молочных продуктов	50
4.5. Метод комплексонометрического титрования	51
Лабораторная работа №7. Определение общей жесткости воды	54
Лабораторная работа №8. Определение карбонатной и некарбонатной жесткости воды методом кислотно-основного титрования	55
Лабораторная работа №9. Комплексонометрическое определение содержания ионов железа (III) и алюминия	56
4.6. Окислительно-восстановительное титрование	57
4.6.1. Дихроматометрия	58
4.6.2. Перманганатометрия	58
Лабораторная работа №10. Определение массы Fe^{2+} в растворе методом перманганатометрии	59
4.6.3. Йодометрия	59
Лабораторная работа №11. Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия	60
Лабораторная работа №12. Определение аскорбиновой кислоты в фруктовых соках методом йодометрии	60
Лабораторная работа №13. Определение растворенного в воде кислорода методом винклера	61
4.7. Методы осадительного титрования	62
Глава 5. Гравиметрический анализ	64
Часть IV. Физические и физико-химические методы анализа	66
Глава 6. Электрохимические методы анализа	67
6.1. Потенциометрия. Основы метода и аналитические возможности	68
6.1.1. Классификация электродов	68
6.1.2. Прямая потенциометрия	70
Лабораторная работа №14. Инструментальное определение pH исследуемого раствора	71
Лабораторная работа №15. Ионметрическое определение галогенид-ионов в раствор	71
6.1.3. Косвенная потенциометрия (потенциометрическое титрование)	73
Лабораторная работа №16. Косвенное ионметрическое определение содержания алюминия в растворе	73
Лабораторная работа №17. Потенциометрическое титрование смеси соляной и борной кислот в растворе при их совместном присутствии	74
Глава 7. Методы элементного спектрального анализа	77
7.1. Электромагнитное излучение	77

7.2. Природа атомных спектров. Основное и возбужденное состояние атома.....	78
7.3. Оптические атомные спектральные методы	80
7.4. Рентгеноспектральные методы анализа	81
Глава 8. Молекулярная спектрометрия	82
8.1. Молекулярные спектры	82
8.2. Фотометрические методы анализа: общие сведения	84
Лабораторная работа №18. Фотометрическое определение хрома (VI) по собственной окраске	85
Лабораторная работа №19. Фотометрическое определение железа (III) в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой	86
Лабораторная работа №20. Фотометрическое определение нитрит- ионов с реактивом грисса	87
Лабораторная работа №21. Определение фенола в копченой колбасе по реакции с нитритом натрия	88
8.3. Люминесценция и люминесцентные методы анализа	88
8.4. ИК-спектрометрия: основы метода и применение в анализе	89
8.5. Прочие методы оптической спектрометрии	90
Глава 9. Масс-спектральный метод анализа: основы и применение	91
Глава 10. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	92
Глава 11. Ядерно-физические и радиохимические методы анализа.....	93
11.1. Ядерно-физические и радиохимические методы анализа: основы.....	93
11.2. Активационный анализ	95
Часть V. Методы разделения и концентрирования	96
Глава 12. Сорбционные методы.....	96
Глава 13. Жидкостная экстракция и ее применение в анализе	96
13.1. Экстракционные методы в качественном анализе катионов.....	97
Лабораторная работа №22. Экстракционное разделение смеси катионов	99
Глава 14. Хроматографические методы разделения	101
Лабораторная работа №23. Разделение и обнаружение ионов методом бумажной хроматографии	102
Лабораторная работа №24. Радиальная бумажная хроматография	103
Часть VI. Анализ объектов окружающей среды: выбор метода	107
Рекомендуемая литература	109

ВВЕДЕНИЕ

Изменения материи являются обычными и привычными явлениями. Изменение вещества происходит при усвоении пищи, сгорании бумаги и заточке карандаша. Изменения материи можно разделить на две категории: физические и химические.

Физическое изменение представляет собой процесс, в котором вещество изменяет свой внешний вид, но не химический состав. Новое вещество никогда не образуется в результате физического изменения. Изменение состояния является наиболее распространенным типом физических явлений: замерзание, таяние, испарение и конденсация. В любом из этих процессов состав претерпевает значительные изменения, но вещество остается неизменным. Таяние льдов не приводит к появлению нового вещества; пар, полученный от кипения воды, – по-прежнему вода.

Химическое изменение представляет собой процесс, в котором вещество претерпевает изменения и говорят, что меняется химический состав и строение. Химические изменения, называемые реакцией, всегда связаны с превращением материи в новые вещества, как правило, более сложные, и каждое из которых обладает свойствами и составом, заметно отличающимися от начальных.

Химики изучают природу изменений вещества, чтобы узнать, как добиться полезных для человечества свойств и предотвратить нежелательные.

Суммируя все сказанное, можно заключить, что в химии главенствуют два инструмента – синтез и анализ. К синтезу относят любой химический процесс, который приводит к получению новых веществ. Анализом считается любой процесс, позволяющий ответить на вопросы «что?» (качественный анализ) и «сколько?» (количественный анализ). Отсюда можно выделить несколько видов анализа:

- ✓ элементный – определение элементного состава;
- ✓ вещественный – определение формы присутствия анализируемого компонента;
- ✓ функциональный – определение функциональных групп (для органических веществ);
- ✓ молекулярный – определение химических соединений;
- ✓ фазовый – анализ включений в неоднородном объекте;
- ✓ изотопный – определение изотопов.

По способу исполнения, методы аналитической химии разделены на три класса:

- химические;
- физические;
- физико-химические.

В рамках данного пособия речь пойдет о методах аналитической химии. Пособие содержит общий курс качественного и количественного анализа, а также способы идентификации конкретных объектов. Подобранный материал подразумевает, что у слушателей имеются базовые химические представления.

В пособии дано краткое теоретическое обоснование метода и на основе этого представлены практические работы, которые сгруппированы по темам. Для каждой работы приводится методика проведения анализа. Эксперимент, по возможности, продуман таким образом, чтобы в соответствии с техникой безопасности, избежать использования токсичных соединений.

ЧАСТЬ I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

Глава 1. Введение в теорию химического процесса

Вещество может находиться в трех состояниях: твердом, жидком и газообразном и при этом будет обладать определенным набором характеристических свойств.

В каждом из состояний наблюдается определенный порядок распределения молекул (рис. 1). Самое упорядоченное состояние – твердое, максимальный беспорядок – газ. Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое – физический процесс.



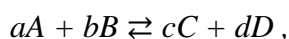
Рисунок 1. Три агрегатных состояния воды

Процессы, протекающие с участием вещества или смеси веществ, приводящие к изменению структуры и свойств, представляют собой химическую реакцию. В ходе химических реакций происходит перестройка электронных оболочек взаимодействующих атомов, молекул и ионов и перераспределение сил химической связи, что приводит либо к выделению энергии, либо к её поглощению в виде тепла. Превращение теплоты в ходе какого либо процесса изучает термодинамика, в частности химических реакций – термохимия. В основе термодинамики лежит совокупность постулатов, которые следуют из огромного человеческого опыта. Эти постулаты называются началами, которые независимы и не могут быть выведены друг из друга. В основе термохимии лежат понятия *экзотермических*, протекающих с выделением тепла, и *эндотермических реакций*, протекающих с поглощением тепла.

Руководствуясь набором критериев, термодинамика разрешает протекание реакций. Однако течение реакции зависит еще и от скорости (v). Скоростью химических реакций занимается химическая кинетика. Скорость в обыденной жизни – это пройденный путь за единицу времени (t). Скорость в химии – число столкновений молекул, приводящих к рождению новой молекулы.

Количество вещества участвующего в реакции носит название *концентрация*, т.о. кинетика наблюдает за изменением концентрации с течением времени. Если реакция идет до полного израсходования одного из реагирующих веществ, то такую реакцию называют *необратимой*; если ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью – *обратимой*. Обратимые реакции протекают как в прямом, так и в обратном направлениях. Когда скорости прямой и обратной реакции сравниваются, говорят, что в системе наступило *химическое равновесие*. В состоянии химического равновесия наблюдается постоянство концентраций каждой формы реагирующих веществ, концентрация каждой формы называется равновесной концентраций, которую обозначают в квадратных скобках с размерностью [моль/л]. Количество химическое равновесие может быть выражено с помощью константы равновесия.

Запишем реакцию в общем виде:



тогда при установлении равновесия скорость прямой реакции (v_1) будет выражаться в виде:

$$\overrightarrow{v}_1 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad (1)$$

а скорость обратной (v_2) в виде:

$$\overline{v}_2 = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad (2)$$

Здесь k_1 , k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно; $[A]^a$, $[B]^b$ – равновесные концентрации реагирующих веществ; $[C]^c$, $[D]^d$ – равновесные концентрации продуктов реакции.

Поскольку в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, то:

$$\overline{v}_1 = \overline{v}_2 = k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad (3)$$

Группируя константы скоростей и равновесные концентрации веществ, выражение (7) преобразуется в закон действующих масс:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (4)$$

Отношение постоянных величин – постоянная величина, поэтому $\frac{k_1}{k_2} \equiv K$:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (5)$$

Выражение (5) есть выражение для константы равновесия реакции (K). Если $K > 1$, то в системе выше содержание конечных продуктов, т.е. равновесие смещено вправо (\rightarrow). Если $K < 1$, то в системе выше содержание исходных веществ, т.е. равновесие смещено влево (\leftarrow).

Константа химического равновесия, как и константа скорости реакции, зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и не зависит от катализаторов – веществ, ускоряющих реакцию.

Константа равновесия может называться по-разному, в зависимости от типа равновесного процесса (табл. 1).

Таблица 1. Типы равновесных процессов

Равновесный процесс	Реакция	Константа равновесия
Диссоциация кислот и оснований	$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$	Константа диссоциации (K_a , K_b)
Растворение осадка	$MA \rightleftharpoons M^{n+} + A^{n-}$	Произведение растворимости (ПР, K_s)
Комплексообразование	$M^{n+} + aL^{b-} \rightleftharpoons ML_a^{(n-ab)+}$	Константа комплексообразования
Окислительно-восстановительная реакция	$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$	Константа равновесия
Распределение вещества между фазами	$A_{H_2O} \rightleftharpoons A_{орг.}$	Коэффициент распределения (K_D)

При изменении условий равновесие нарушается, но можно предсказать, как будет вести себя система при изменении условий, пользуясь принципом Ле Шателье: *если равновесная система подвергается внешним воздействиям, то равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия*. Сместить равновесие можно изменяя концентрацию, давление (для газовых реакций) и температуру.

Увеличение **концентрации** исходных веществ вызывает смещение равновесия в сторону образования конечных продуктов, и наоборот, увеличение концентрации конечных продуктов вызывает смещение равновесия в сторону исходных веществ. **Давление** в системе изменяет концентрацию только газообразных веществ. Повышение давления в системе смещает химическое равновесие в направлении реакции, идущей с образованием меньшего числа молей газообразных веществ, а понижение давления в системе вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону. Повышение **температуры** вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции, а понижение – в сторону экзотермической реакции.

Глава 2. Растворы как химические системы

2.1. Основные представления о растворах

В природе вещество в индивидуальном состоянии никогда не встречается, а встречаются смеси веществ. Смеси бывают *гомогенные* и *гетерогенные*. *Гомогенные* смеси означают, что между взаимодействующими частями нет границы раздела. В *гетерогенных* смесях можно видеть индивидуальные области, называемые фазами; в фазе все свойства одинаковы в любой точке и она отделена от всех остальных границей раздела.

Пицца пепперони является примером гетерогенной смеси, в то время как спортивный напиток является однородным. Однородные смеси являются либо истинными растворами, либо коллоидами.

Раствор представляет собой гомогенную смесь, которая содержит мелкие частицы и может быть жидким, твердым или газообразным. Жидкие растворы могут быть прозрачны, поскольку состоят из очень мелких частиц, такие растворы называют *истинными*. Также растворы могут состоять из более крупных частиц, часто непрозрачны, такие растворы называют *коллоидными*. Чашка чая или кофе, уксус и раствор соли – истинные растворы, в то время как молоко и взбитые сливки – коллоиды.

Д.И. Менделеев определял растворы, как *сложные химические равновесные системы, образованные растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия*.

Растворимость – процесс перехода вещества в раствор. Количественно растворимость обычно выражают через массу (массовая растворимость), либо через моли (молярную растворимость). Массовая растворимость (C_m) – масса растворенного вещества в граммах (m), содержащаяся в 1 л его насыщенного раствора (V): $C_m = \frac{m}{V}$. Молярная растворимость (S) – число молей растворенного вещества (n), содержащегося в 1 л его насыщенного раствора (V): $S = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$. Растворимость соединения в данном конкретном растворителе зависит от силы взаимодействия между растворяемым соединением и растворителем. Процесс взаимодействия растворенного вещества с растворителем носит название *сольватации*.

Процесс сольватации сопровождается выделением (экзотермический процесс) или поглощением (эндотермический процесс) тепла. Эти изменения теплоты часто используются на практике, так для облегчения состояния при болях в мышцах используют пакет, содержащий CaCl_2 или MgSO_4 и воду по отдельности. Разрушая перегородку такого пакета происходит растворение соли, что сопровождается выделением тепла и пакет нагревается. В отличие от этого, процесс растворения NH_4NO_3 в воде эндотермичен, поэтому такая соль используется в компрессах, чтобы уменьшить отеки.

Растворимость выражается в нескольких словах: «*подобное растворяется в подобном*».

Процесс перехода ионного или ковалентно-полярного соединения в раствор с образованием заряженных частиц (ионов) называется *диссоциация*, а вещество, подвергающееся диссоциации – электролит. Растворение электролита в воде обеспечивает раствору электропроводность. Поэтому в обиходе прочно укрепились такие понятия, как «*кислота*», «*основание*» и «*соль*» – три класса электролитов. Большинство ионных и ковалентно-полярных соединений хорошо растворимы в полярных растворителях, например соль в воде. Неполярные вещества хорошо растворимы в неполярных растворителях,

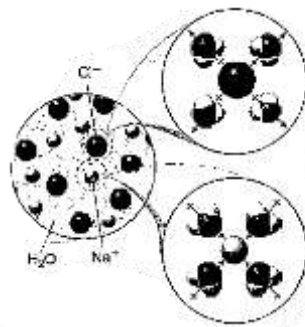


Рисунок 2. Растворимость NaCl в воде

например октан в CCl_4 .

Водорастворимые соединения образуют связи с водой. Например, в твердом NaCl присутствуют сильные электростатические взаимодействия между ионами Na^+ и Cl^- . Когда NaCl растворяется в воде, ионы Na^+ и Cl^- отделяются друг от друга, поскольку происходит взаимодействие их с полярной водой (гидратация), кристаллическая решетка NaCl разрушается (рис. 2).

Соединения, растворимость которых невелика, обычно считают малорастворимыми. Примером служат такие соли, как BaSO_4 , CaCO_3 , AgCl . Растворившаяся часть таких веществ в растворе полностью распадается на ионы. Поскольку только часть вещества растворилась, то система будет гетерогенной, т.е. иметь границу раздела фаз. Поэтому на границе раздела устанавливается равновесие: насыщенный раствор – осадок, такое равновесие можно описать с помощью константы равновесия. Обозначим малорастворимый электролит как M_nA_m , тогда:

$$\text{M}_n\text{A}_m (\text{тв.}) \rightleftharpoons n\text{M}^{m+}_{(\text{p-p})} + m\text{A}^{n-}_{(\text{p-p})}, K = \frac{[\text{M}^{m+}]^n \cdot [\text{A}^{n-}]^m}{[\text{M}_n\text{A}_m]}$$

Поскольку концентрация твердой фазы $[\text{M}_n\text{A}_m]$ – величина постоянная, тогда получаем:

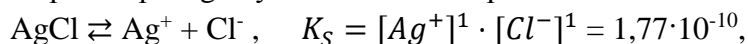
$$K \cdot [\text{M}_n\text{A}_m] = [\text{M}^{m+}]^n \cdot [\text{A}^{n-}]^m,$$

обозначим произведение постоянных величин $K \cdot [\text{M}_n\text{A}_m]$, как K_S , тогда

$$K_S = [\text{M}^{m+}]^n \cdot [\text{A}^{n-}]^m. \quad (6)$$

Таким образом, в насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Эта величина количественно характеризует способность электролита растворяться, чем больше данная величина, тем лучше соединение растворяется. Эту величину называют произведением растворимости электролита и обозначают *ПР* либо K_S , значения *ПР* приводятся в справочных таблицах.

Зная величину *ПР* можно посчитать концентрацию ионов в насыщенном растворе, и наоборот, зная концентрацию ионов в насыщенном растворе, можно найти *ПР*. Например, в насыщенном при 25°C растворе AgCl устанавливается равновесие:



тогда концентрации в растворе ионов серебра и хлора равны между собой и составляют:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}.$$

Из понятия произведения растворимости вытекает условие образования и растворения осадков. Когда $K_S = [\text{M}^{m+}]^n \cdot [\text{A}^{n-}]^m$, система находится в равновесии. Если $K_S < [\text{M}^{m+}]^n \cdot [\text{A}^{n-}]^m$ или $K_S > [\text{M}^{m+}]^n \cdot [\text{A}^{n-}]^m$, то наступает новое состояние равновесия, приводящее в первом случае к выпадению осадка, во втором – к его растворению. Таким образом, трудно-растворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится больше значения K_S . Такой прием используется для наиболее полного осаждения веществ. Помимо того, это позволяет осуществлять избирательное осаждение различных ионов и дробное растворение малорастворимых соединений.

Растворение осадка происходит тогда, когда произведение концентраций его ионов в растворе станет меньше значения K_S . Этого можно достигнуть, связывая один из осаждаемых ионов в какое-нибудь другое соединение, либо согласно принципу Ле Шателье попытаться сместить равновесие.

2.2. Концентрации растворов

При использовании раствора в лаборатории мы должны знать его концентрацию – сколько растворенного вещества находится в данном количестве раствора. Концентрация

может быть выражена различными способами, и выбор способа зависит от области его применения.

Одной из наиболее распространенных концентраций является выражение количества растворенного вещества через отнесение массы вещества к массе или объему раствора и называемой долей (массовой или объемной). Доля – это количественно выраженная часть от чего-нибудь целого. Используют единицы:

- промилле (‰) – число частей компонента на тысячу частей объекта;
- миллионные доли (ppm) – число частей компонента на миллион частей объекта ($1ppm = \frac{\text{мг}}{\text{кг}} = \frac{\text{мкг}}{\text{г}} = \frac{\text{мг}}{\text{л}} = \frac{\text{мкг}}{\text{мл}} = \frac{\text{мкл}}{\text{л}} = 10^{-4}\%$);
- миллиардные доли (ppb) – число частей компонента на миллиард частей объекта ($1ppb = \frac{\text{мкг}}{\text{кг}} = \frac{\text{мкг}}{\text{л}} = \frac{\text{нл}}{\text{л}} = 10^{-7}\%$);
- триллионные доли (ppt) – число частей компонента на триллион частей объекта ($1ppt = \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 10^{12} = 10^{-10}\%$).

Такие единицы удобны в том случае, когда вещество находится в очень малых концентрациях. На практике наиболее часто пользуются понятием *массовая доля*, которая равна отношению массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_x}{m_s} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где m_x – масса растворенного вещества, г; m_s – масса раствора, г.

Из формулы 7 следует, что для расчета массовой доли не обязательно знание химической формулы вещества, поэтому данный способ выражения концентрации применяется в тех случаях, когда раствор не используется для проведения химической реакции. Для приготовления раствора с заданной концентрацией, растворяемое вещество взвешивают на весах, и называют навеской, а нужное количество растворителя берут по объему (V) с учетом соотношения:

$$m = V \cdot \rho \quad (8)$$

Отсюда еще два вида концентраций: *титр раствора* (T) – величина, измеряемая массой растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл) и *моляльность* (C_m) – величина, измеряемая отношением количества вещества к массе растворителя (моль/кг).

Примеры решения задач

1. В каких количествах необходимо смешать соль и воду для приготовления физиологического раствора?

Решение. Для приготовления 100 мл физиологического раствора (0,9%-ый раствор NaCl) необходимо взять 0,9 г NaCl и 99,1 мл воды.

2. В одной тонне морской воды находится 0,05 мг золота в виде растворенных солей. Какова массовая доля золота в морской воде?

Решение. Для начала следует привести все единицы к одинаковой размерности, например, к граммам: 0,05 мг = $5 \cdot 10^{-5}$ г; 1 т = 10^6 г.

Воспользуемся формулой $\omega = \frac{m_x}{m_s} \cdot 100\%$, тогда $\omega = \frac{5 \cdot 10^{-5} \text{ г}}{10^6 \text{ г}} \cdot 100\% = 5 \cdot 10^{-9}\%$

Очень часто на практике приходится готовить растворы с определённой массовой долей растворённого вещества смешиванием двух растворов или путем разбавления концентрированного раствора. Тогда, следуя простой логике, можно получить правило смешения:

$$m_1\omega_1 + m_2\omega_2 = (m_1+m_2)\omega_3, \quad (9)$$

где m_1 – масса раствора 1, г; ω_1 – массовая доля растворенного вещества в растворе 1, % (или доли); m_2 – масса раствора 2, г; ω_2 – массовая доля растворенного вещества в растворе

2, % (или доли); ω_3 – массовая доля растворенного вещества в полученном растворе, % (или доли).

3. Смешали 100 грамм раствора с массовой долей соли 20% и 50 грамм раствора с массовой долей этой же соли 32%. Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

Решение.

	1 раствор	2 раствор	Полученный раствор
Масса раствора	$m_1=100 \text{ г}$	$m_2=50 \text{ г}$	$m_1+m_2=150$
Массовая доля соли	$\omega_1=0,2$	$\omega_2=0,32$	ω_3
Масса соли в растворе	$m_1\omega_1$	$m_2\omega_2$	$(m_1+m_2)\cdot\omega_3$

$$m_1\omega_1 + m_2\omega_2 = (m_1+m_2)\omega_3$$

$$100\cdot 0,2 + 50\cdot 0,32 = 150\cdot \omega_3$$

$$\omega_3 = 0,24 \text{ (или 24\%)}. \text{ Ответ: Массовая доля соли в полученном растворе составляет 24\%}$$

4. Смешали 20%-ный раствор соляной кислоты с 10%-ным раствором этой же кислоты и получили 600 грамм 15%-ного раствора. Сколько грамм каждого раствора было взято?

Решение.

	1 раствор	2 раствор	Полученный раствор
Масса раствора	m_1	$m_2=600-m_1$	$m_1+m_2=600$
Массовая доля кислоты	$\omega_1=0,2$	$\omega_2=0,1$	$\omega_3=0,15$
Масса кислоты в растворе	$m_1\omega_1$	$m_2\omega_2$	$(m_1+m_2)\omega_3$

$$m_1\omega_1 + m_2\omega_2 = (m_1+m_2)\omega_3$$

$$m_1\cdot 0,2 + (600-m_1)\cdot 0,1 = 600\cdot 0,15$$

$$m_1\cdot 0,2 + 60 - m_1\cdot 0,1 = 90$$

$$m_1 = 300 \text{ г, тогда } m_2 = 600 - 300 = 300 \text{ г. Ответ: Для приготовления 600 г 15\% раствора соляной кислоты было взято по 300 г 10\% и 20\%-го растворов.}$$

Иногда на практике приходится готовить растворы путем растворения соединений, содержащих молекулы воды – кристаллогидратов. В подобных случаях при расчетах следует учитывать кристаллизационную воду.

5. Определите процентную концентрацию сульфата натрия в растворе, образовавшемся при растворении 644 г глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в 956 г воды.

Решение.

Найдем количество моль кристаллогидрата ($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), $n = \frac{644 \text{ г}}{322 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}$. Тогда кристаллогидрат содержит 2 моль Na_2SO_4 и 20 моль H_2O , 2 моль Na_2SO_4 имеют массу $m = 2 \text{ моль} \cdot 142 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 284 \text{ г}$. Теперь находим массу раствора после растворения: $m = 644 + 956 = 1600 \text{ г}$. В соответствии с формулой $\omega = \frac{m_x}{m_{\text{раствора}}} \cdot 100\% = \frac{284}{1600} \cdot 100\% = 17,8 \%$.

Наиболее распространенной величиной концентрации является молярность. Физический смысл молярной концентрации заключается в следующем: количество растворенного вещества в молях, содержащееся в 1 литре раствора. Поэтому молярная концентрация имеет размерность моль/л:

$$C_M = \frac{n_x}{V_s} = \frac{m_x}{M_x \cdot V_s}, \quad (10)$$

где n_x – количество растворенного вещества, моль; m_x – масса растворенного вещества, г; M_x – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V_s – объем раствора, л.

Отсюда следует, что выражение концентрации раствора через молярную концентрацию позволяет учитывать содержание молей вещества в единице объема и не требует знания плотности раствора и растворителя, тем самым облегчая расчеты при разбавлении раствора.



Рисунок 3.
Мерная колба

На практике для приготовления раствора необходимо иметь мерную колбу с узким горлом со специальной отметкой («риской»), которая отградуирована на определенный объем при определенной температуре (20 – 25 °С) (рис. 3). Навеску вещества помещают в мерную колбу, наливают дистиллированную воду до $\frac{2}{3}$ объема колбы, раствор тщательно перемешивают до полного растворения навески, а затем общий объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до отметки (по нижнему мениску жидкости) и, плотно закрыв колбу пробкой, еще несколько раз тщательно перемешивают раствор.

Точно так же проводят и разбавление растворов. Исходный раствор отбирают мерной пипеткой. Поскольку количество растворенного вещества в процессе разбавления не изменяется, то справедливо применять отношение объемов исходного и разбавленного растворов:

$$\frac{C_1(x)}{C_2(x)} = \frac{V_2(\text{раствора})}{V_1(\text{раствора})} \quad (11)$$

Поскольку концентрацию раствора можно выражать по-разному, поэтому нужно уметь пересчитывать молярную концентрацию вещества, например в массовую долю. Выведем формулу для такого пересчета:

$$C_M = \frac{n_x}{V_s} = \frac{m_x(\text{г})}{M_x\left(\frac{\text{г}}{\text{моль}}\right) \cdot V_s(\text{л})} = \frac{m_s(\text{г}) \cdot \omega(\text{доли})}{M_x\left(\frac{\text{г}}{\text{моль}}\right) \cdot V_s(\text{л})} = \frac{\cancel{m_s(\text{г})} \cdot \omega(\text{доли}) \cdot \rho\left(\frac{\text{г}}{\text{мл}}\right) \cdot 1000}{M_x\left(\frac{\text{г}}{\text{моль}}\right) \cdot \cancel{m_s(\text{г})}} \quad (12)$$

$$= \frac{\omega(\text{доли}) \cdot \rho\left(\frac{\text{г}}{\text{мл}}\right) \cdot 1000}{M_x\left(\frac{\text{г}}{\text{моль}}\right)}$$

Примеры решения задач

6. Рассчитать массу навески для приготовления 1 л 3,5 М раствора KCl.

Решение. Молярная масса KCl составляет 74,5 г/моль, тогда масса навески будет равна $m = 3,5 \text{ моль} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 260,75 \text{ г}$.

7. Какой молярной концентрации соответствует раствор соляной кислоты в желудочном соке, если массовая доля HCl в нем 0,5-0,54%?

Решение. Находим среднее арифметическое содержание соляной кислоты в желудочном соке:

$$\omega_{\text{ср.}} = \frac{0,5 + 0,54}{2} = 0,52 \% = 0,0052$$

Тогда, пренебрегая плотностью, 1 литр желудочного сока весит 1 кг и в нем содержится по массе HCl следующее количество: $m = 1000 \text{ г} \cdot 0,0052 = 5,2 \text{ г}$. Эта масса отвечает $n = \frac{5,2}{36,5} = 0,142 \text{ моль}$. Т.о. в 1 литре желудочного сока содержится 0,142 моль соляной кислоты, т.е. молярность HCl составляет 0,142 моль/л.

Основными неудобствами способа выражения концентрации раствора через молярную концентрацию является то, что молярная концентрация не учитывает диссоциацию веществ, при расчетах по уравнениям реакций необходимо учитывать стехиометрию реакции. Расчеты по уравнениям химических реакций значительно упрощаются, если пользоваться *молярной концентрацией эквивалента* вещества (*нормальностью*).

Эквивалентом называется реальная или воображаемая частица, которая может присоединять, высвобождать или другим способом быть эквивалентна катиону водорода в кислотно-основных взаимодействиях или электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Поскольку 1 моль ионов водорода H^+ , как и 1 моль атомов водорода H , имеет массу, равную 1 г, то эквивалент любой частицы в кислотно-основных реакциях также соизмеряется в стехиометрических расчетах с 1 г водорода. Единицей эквивалента вещества является моль эквивалента. *Моль эквивалентов – это количество вещества, содержащее число реагирующих частиц.* Отсюда вытекает понятие *молярной массы эквивалента – молярная масса, деленная на число реагирующих частиц.* Для кислот и оснований реагирующей частицей является катион водорода, а для окислительно-восстановительных – электрон.

Например, серная кислота H_2SO_4 содержит два катиона водорода, поэтому 1 моль серной кислоты содержит 2 моль эквивалентов и молярная масса эквивалента будет равна:

$$\frac{98 \text{ г/моль}}{2 \text{ моль экв./моль}} = 49 \text{ г/моль экв.}$$

Отношение числа молей к числу молей эквивалентов называется **фактором эквивалентности вещества** и обозначается $f_{\text{экв.}}$:

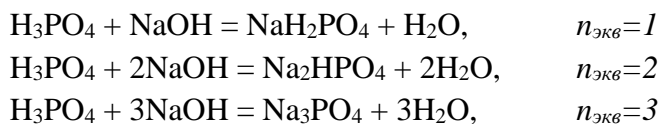
$$M_{\text{экв.}} = \frac{n}{n_{\text{экв.}}} M = f_{\text{экв.}} M \quad (13)$$

Таблица 2. Определение n , f и M эквивалента в разных соединениях

Вещество	$n_{\text{экв.}}$	$f_{\text{экв.}}$	$M_{\text{экв.}}$
H_2	2	$\frac{1}{2}$	1
O_2	4	$\frac{1}{4}$	8
HCl	1	1	36,5
H_2SO_4	2	$\frac{1}{2}$	49
$NaOH$	1	1	40
$Ba(OH)_2$	2	$\frac{1}{2}$	85,5
$Al_2(SO_4)_3$	6	$\frac{1}{6}$	57
Na_2O	2	$\frac{1}{2}$	31

Число, фактор и молярная масса эквивалента некоторых веществ приведены в табл. 2. Число эквивалентов для простых веществ определяют исходя из их валентности с учетом количества атомов. Для кислот, число эквивалентов определяют по числу атомов водорода. Для оснований – по числу гидроксидов, входящих в состав основания. Для солей – по заряду катиона или аниона с учетом их количества. Для оксидов – по количеству атомов кислорода с учетом его валентности, либо по количеству атомов элемента, с учетом валентности элемента.

Например, в случае реакций с многоосновными кислотами могут замещаться не все катионы водорода, и число эквивалентов рассчитываются по количеству замещенных катионов водорода:



Один из основных законов химии – закон эквивалентов. Суть его в том, что соединения вступают во взаимодействие и образуют продукты реакции в определенных массовых соотношениях, пропорциональных их эквивалентам.

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{экв.},A}}{M_{\text{экв.},B}} \quad (14)$$

Т.о. *нормальность (C_N)* – число моль эквивалентов вещества в литре раствора (моль-экв/л, г-экв/л):

$$C_N = \frac{m_x}{M_x \cdot V_s} \cdot \frac{1}{f} = C_M \cdot n_{\text{экв.}} \quad (15)$$

Примеры решения задач

8. Рассчитайте фактор эквивалентности тетрабората натрия в реакции



Решение. Одна молекула $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ взаимодействует с двумя ионами водорода, следовательно, $f_{\text{экв.}} = 1/2$.

9. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, если для приготовления 200 мл раствора взяли 3,9050 г вещества и оно вступает в реакцию с NaOH .



$$\text{По этой реакции } C_{\text{KH}(\text{IO}_3)_2} = \frac{3,9050 \cdot 1000}{389,8 \cdot 200} = 0,0501 \text{ М}$$

10. Чему равна молярность 3 н. раствора серной кислоты?

Решение. Фактор эквивалентности H_2SO_4 составляет $1/2$, тогда: $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \cdot 1/2 = 1,5 \text{ моль/л}$.

11. Рассчитать массовую долю 1 литра 1,25 н. раствора фосфорной кислоты, если плотность раствора составляет 1,05 г/мл.

Решение. Найдем массу раствора $m_{\text{р-ра}} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,05 = 1050 \text{ г}$.

Фактор эквивалентности H_3PO_4 составляет $1/3$, тогда количество вещества равняется:

$$n(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = C(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot V = 1,25 \cdot 1 = 1,25 \text{ моль.}$$

Тогда масса кислоты в растворе: $m(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(1/3\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1,25 \cdot 98}{3} = 40,83 \text{ г}$

Массовая доля H_3PO_4 в растворе: $\omega = \frac{40,83}{1050} = 0,039$

Задачи для самостоятельного решения

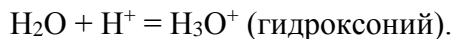
1. Определите процентную концентрацию раствора, образовавшегося при смешивании 500 г 60% и 300 г 40% растворов серной кислоты.
2. Вычислить массовую долю хлорида натрия в растворе, если 40 г его растворено в 280 мл воды.
3. В 258,3 г воды растворили 41,7 г кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Определить массовую долю FeSO_4 в полученном растворе.
4. Определить массовую долю хлороводородной кислоты, если в 1 л воды растворили 350 л HCl (н.у.).
5. Определите массу нитрата натрия и воды, необходимые для приготовления 800 г раствора с $\omega(\text{NaNO}_3) = 12\%$.
6. К 50 мл раствора H_2SO_4 ($\omega_1 = 48\%$, $\rho = 1,38 \text{ г/мл}$) добавили 950 мл воды. Определить массовую долю H_2SO_4 в полученном растворе.
7. Какой объем воды необходимо добавить к 100 мл раствора азотной кислоты ($\rho = 1,1 \text{ г/мл}$, $\omega_1 = 20\%$), чтобы получить раствор HNO_3 с $\omega_2 = 5\%$?
8. Из 200 мл раствора сульфата меди ($\rho = 1,1 \text{ г/мл}$, $\omega_1 = 8\%$) выпарили 100 мл воды. Определить $\omega(\text{CuSO}_4)$ в полученном растворе.
9. Рассчитать молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента K_2CrO_4 , если в 0,55 л раствора растворено 14,7 г вещества (реакции обменные).
10. Определить массу вещества, содержащегося в 200 мл раствора нитрата никеля с молярной концентрацией $C(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2) = 0,125 \text{ моль/л}$.
11. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента в растворе HCl , если $\omega(\text{HCl}) = 25\%$, $\rho = 1,15 \text{ г/мл}$.
12. Рассчитать молярную и молярную концентрацию эквивалента раствора мышьяковой кислоты (H_3AsO_4). Плотность раствора 1,08 г/мл, массовая доля H_3AsO_4 9%.
13. Какой объем раствора HCl , $C_1(\text{HCl}) = 6 \text{ моль/л}$, необходимо использовать для приготовления 250 мл раствора этой кислоты с концентрацией $C_2(\text{HCl}) = 2,5 \text{ моль/л}$.
14. До какого объема следует упарить 3,5 л раствора серной кислоты, $C_1(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,04 \text{ моль/л}$, чтобы получить раствор с концентрацией кислоты 0,2 моль/л.
15. Сколько миллилитров 2 М раствора серной кислоты требуется для полной нейтрализации 50 мл 10 % - ного раствора гидроксида калия, плотность которого 1,09 г/мл?

2.3. Теории кислот и оснований. Сильные и слабые электролиты

Определение кислот и оснований было предложено шведским химиком Аррениусом в конце XIX в рамках теории диссоциации.

- ✓ *Кислота* – вещество, которое диссоциирует в воде с образованием ионов водорода.
- ✓ *Основание* – вещество, которое диссоциирует в воде с образованием гидроксид-ионов.

Данные определения иногда являются ограниченными и иногда неточными. Так, ион водорода H^+ не существует в воде, поскольку H^+ – голый протон, такая концентрация положительного заряда позволяет ему быстро реагировать с неподелённой парой на кислороде в молекуле воды:



Кроме того, некоторые соединения не содержат ионов гидроксила OH^- , но все же обладают основными свойствами, например аммиак NH_3 . Поэтому существует более общее определение кислот и оснований, предложенное Брёнстедом и Лоури в начале XX века и широко используется в наши дни.

- ✓ Кислота (*acid*) Брёнстеда-Лоури – донор протонов H^+ .
- ✓ Основание (*base*) Брёнстеда-Лоури – акцептор протонов.

Затем на основе электронных представлений Льюисом было еще более расширено понятие кислоты и основания.

- ✓ Кислота Льюиса – молекула или ион, имеющие вакантные электронные орбитали, вследствие этого они способны принимать электронные пары.
- ✓ Основание Льюиса – молекулы или ионы, способные быть донором электронных пар.

Кислоты и основания между собой классифицируются по способности отдавать H^+ или OH^- , т.е. по способности диссоциировать, или, проще говоря, по силе. Сильные кислоты легко отдают протон, по существу 100% кислоты диссоциирует на ионы. Слабая кислота диссоциирует с трудом, только небольшая её часть распадается на ионы. Точно такие же рассуждения применимы и для оснований.

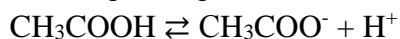
Количественно способность к диссоциации выражается отношением числа продиссоциированных частиц ($N_{\text{дисс.}}$) к исходному числу частиц ($N_{\text{исх.}}$) и называется степенью диссоциации (α):

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N_{\text{исх.}}} \quad (16)$$

Если $\alpha=1$, то все исходные частицы в растворе распались на ионы, такие электролиты *сильные*. Если $\alpha<1$, то только часть частиц распалась на ионы, такие электролиты *слабые*.

Процесс электролитической диссоциации протекает обратимо, поэтому можно применить принцип Ле Шателье. Разбавление раствора будет смещать равновесие в сторону увеличения степени диссоциации. Таким образом, диссоциация слабых электролитов в разбавленных растворах протекает лучше, чем в концентрированных. Применение закона действующих масс к электролитической диссоциации слабых электролитов позволяет получить выражение для константы диссоциации (K).

Рассмотрим, равновесие в водном растворе слабого электролита – уксусной кислоты:



Запишем выражение для константы химического равновесия данного процесса:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Поскольку константа равновесия не зависит от концентрации, поэтому константы диссоциации электролитов можно найти в справочных таблицах, для уксусной кислоты $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, значение очень маленькое, это означает, что она будет посылать в раствор мало ионов и, соответственно, будет являться слабой. Это можно доказать, посчитав степень ее диссоциации, например в 0,1 М растворе: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,013$, что составляет всего 1,3 %. Т.е. только 1,3% всех молекул кислоты будут распадаться на ионы. Здесь α – степень диссоциации кислоты, а выражение для расчета степени диссоциации – есть закон разбавления Оствальда:

$$K_a \approx c \cdot \alpha^2, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (18)$$

Для кислот, имеющих больше одного атома водорода в своем составе, очевидно, что процесс диссоциации – это ступенчатый процесс, и каждая ступень характеризуется своей константой диссоциации (табл. 3).

Таблица. 3. Константа и степень диссоциации ортофосфорной кислоты

Ступень	Уравнение	K	α
I	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
II	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-4}$
III	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$4,6 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-12}$

В водных растворах слабых оснований рассуждения идентичны, например диссоциация NH_4OH :



Выражение для константы диссоциации водного раствора аммиака:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

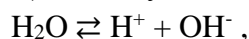
Общие выражения для расчета констант диссоциации кислоты H_nA (19) и основания $\text{K}(\text{OH})_n$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{n-}]}{[\text{H}_{n-1}\text{A}]} \quad (19)$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{K}^{n+}]}{[\text{K}(\text{OH})_{n-1}]} \quad (20)$$

2.4. pH растворов

При комнатной температуре (25°C) в воде устанавливается равновесие:



из уравнения видно, что вода может вести себя как кислота и как основание одновременно и ее силу можно оценить с помощью константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Эта величина составляет $1,8 \cdot 10^{-16}$, отсюда вода – слабый электролит. Тогда по приближенному уравнению Оствальда (18), найдем концентрацию недиссоциированной воды в 1 литре:

$$n = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}},$$

$$\text{тогда } K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \implies 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{1000 \text{ г}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

а произведение двух постоянных величин – постоянная величина:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \quad (21)$$

Выражение (21) называют *ионным произведением воды*.

Отсюда следует, каким бы кислым не был бы водный раствор, в нем всегда будут содержаться ионы OH^- и наоборот, в любом растворе щелочи, есть малая концентрация H^+ . В очень чистой воде концентрации протонов и гидроксидов сравниваются и составляют 10^{-7} моль/л. Если мы знаем концентрацию одного из ионов H^+ или OH^- , то можно найти концентрацию другого с учетом выражения (21):

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \text{ и } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Поскольку столь малыми значениями пользоваться неудобно их логарифмируют:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \implies \lg[\text{H}^+] = \lg[\text{OH}^-] = -7$$

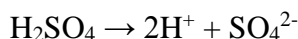
$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg[\text{OH}^-] = 7,$$

а значения отрицательных логарифмов называют *pH*:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[\text{H}^+] \\ \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-] \end{aligned} \quad (22)$$

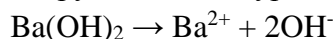
Существует шкала pH, исчисляемая от 0 до 14, в которой выделяется кислая ($\text{pH} < 7$), щелочная ($\text{pH} > 7$) и нейтральная ($\text{pH} = 7$) области.

Для растворов сильных кислот pH будет равен нормальности этого раствора, или молярности с учетом числа эквивалентов, например, нужно определить pH 0,005 М раствора H_2SO_4 . Серная кислота является сильным электролитом и посылает в раствор два протона:



$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(0,005 \cdot 2) = 2$$

Для растворов сильных оснований pH рассчитывается с учетом ионного произведения воды (21). Например, нужно определить pH 0,1 М раствора основания $\text{Ba}(\text{OH})_2$, которое является сильным электролитом и диссоциирует согласно уравнению:



$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg(0,1 \cdot 2) = 13,3$$

А вот для расчета pH растворов слабых электролитов нужно учитывать константу или степень диссоциации. Для раствора слабой кислоты с учетом закона разбавления Оствальда (18) pH рассчитывается так:

$$[\text{H}^+] = c\alpha = c \cdot \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{K \cdot c} \quad (23)$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\sqrt{K \cdot c} = -\frac{1}{2}(\lg K + \lg c) \quad (24)$$

Соответственно для раствора слабого основания:

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-] = 14 + \lg\sqrt{K \cdot c} = 14 + \frac{1}{2}(\lg K + \lg c) \quad (25)$$

Данные рассуждения справедливы для разбавленных растворов, поскольку в концентрированных растворах нельзя пользоваться в чистом виде концентрацией, используют другое понятие – *активность*, кажущаяся концентрация с учетом различных взаимодействий в растворе, согласно которой ион ведет себя в растворе.

pH раствора можно измерить практически, с помощью индикаторов – веществ, которые изменяют цвет при варьировании pH, либо инструментально – потенциометрия. О методах измерения pH речь пойдет позже.

Логарифм определяется как показатель степени, в которую нужно возвести основание a, чтобы получить число b: $\log_a b = x$

Задания для самостоятельного решения

Понятие кислот и оснований.

- Объясните разницу между определением кислот и оснований по Аррениусу и по Брэнстеду-Лоури.
- Объясните, почему NH_3 является основанием по Брэнстеду-Лоури, но не по Аррениусу.
- Какие из следующих соединений могут быть кислотами, а какие основаниями по Брэнстеду-Лоури? по Аррениусу? по Льюису?
 а. HBr в. AlCl_3 д. NO_2^- е. Br_2
 б. HNO_2 г. HCOOH е. OH^- ж. H_2O
- Укажите схемы диссоциации соединений (а-ж). Какие из этих кислот и оснований сильные, а какие слабые?
 а. HCl в. HNO_3 д. H_2SO_3 е. H_2S
 б. HF г. Al(OH)_3 е. HCN ж. HI

Равновесия в растворах кислот и оснований

- В чем разница между константой равновесия K и константой диссоциации кислоты K_a или основания K_b ?
- В чем разница между константой диссоциации кислоты K_a и ионным произведением воды K_w ?
- Рассчитайте степень диссоциации α каждого раствора электролита:
 а. 10^{-5}M HBr в. $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ д. $1\text{ л H}_2\text{O}$
 б. 10^{-3}M HNO_2 г. $0,003\text{ н. Ca(OH)}_2$ е. $0,05\text{ M NH}_4\text{OH}$

Расчет pH растворов кислот и оснований

- Вычислить концентрацию OH^- и найти pH растворов задачи 7.
- Биологический образец имеет $\text{pH}=5,9$. Рассчитайте концентрацию H^+ и OH^- в образце.
- Почему $\text{pH } 0,1\text{ M HCl}$ ниже $\text{pH } 0,1\text{ M CH}_3\text{COOH}$ (1,0 против 2,88)?

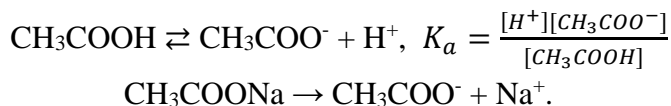
2.5. Буферные растворы

В аналитической практике часто приходится поддерживать в системе постоянное значение pH, необходимое для конкретного процесса. Для этого используют специальные растворы, называемые *буферными*.

Буферные растворы – это равновесные системы, состоящие из донора и акцептора катионов водорода, pH которых слабо меняется при добавлении сильной кислоты или сильного основания и при разбавлении.

Различают кислотные и основные буферные растворы. *Кислотный буфер* состоит из донора H^+ , которым является слабая кислота, и акцептора H^+ – соли этой кислоты. На практике из таких систем довольно часто используют ацетатную ($\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}$), карбонатную ($\text{NaHCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$), фосфатную ($\text{NaH}_2\text{PO}_4+\text{Na}_2\text{HPO}_4$).

Рассмотрим более подробно ацетатную буферную систему:



Поскольку соль диссоциирует нацело, то из-за присутствия ацетат-ионов равновесие диссоциации кислоты смещено в сторону недиссоциированной молекулы. В этой системе концентрация ионов ацетата определяется концентрацией соли, а концентрация недиссоциированной кислоты практически равна ее исходной концентрации. Тогда

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}, \quad -\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}} \quad (26)$$

Поэтому в соответствии с уравнением (26) 1 л раствора содержащего одинаковое количество CH_3COOH и CH_3COONa будет иметь pH равный 4,74.

Основной буфер состоит из слабого основания (акцептора протонов) и его соли (донора протонов). Классический пример: NH_4OH и NH_4Cl .

$$\begin{aligned}
\text{NH}_4\text{OH} &\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-, \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \\
\text{NH}_4\text{Cl} &\rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \\
[\text{OH}^-] &= K_b \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]}, \quad -\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_b - \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]} \\
p\text{OH} &= pK_b - \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}} \quad (27)
\end{aligned}$$

Буферная система работает до тех пор, пока концентрация добавляемых сильных кислот и оснований не превышает концентрации донора и акцептора протонов. Поэтому любая буферная система будет иметь определенную емкость, которая называется *буферной емкостью*:

$$pH = pK \pm 1.$$

Задания для самостоятельного решения

- Почему буфер наиболее эффективен при минимизации изменений pH растворов?
- Можно ли получить буфер из равных количеств следующих веществ? Объясните, почему.
 - NaCN и HCN
 - Na₂HPO₄ и KH₂PO₄
 - KNO₃ и HNO₃
 - Na₂HPO₄ и Na₃PO₄
- Рассмотрите буфер, приготовленный из слабой кислоты HNO₂ диссоциирующей согласно уравнению:
 $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 - Объясните, почему как HNO₂, так и NO₂⁻ необходимы для приготовления буфера?
 - Как меняется концентрация HNO₂ и NO₂⁻, когда к раствору добавляют 1 мл 0,01 М HCl?
 - Как меняется концентрация HNO₂ и NO₂⁻, когда к раствору добавляют 100 мл 0,1 М NaOH?
- Используя табличные значения K_a вычислите pH буфера, приготовленного из:
 - 0,1 М Na₂HPO₄ и 0,1 М Na₃PO₄
 - 0,22 М NaHCO₃ и 0,5 М Na₂CO₃
 - 0,5 М Na₂HPO₄ и 0,1 М KH₂PO₄
- Рассчитайте pH буферного раствора, в котором концентрация CH₃COOH всегда 0,2 М, но концентрация CH₃COONa соответствует каждому из следующих значений:
 - 0,40 М
 - 0,2 М
 - 0,1 М
 - 0,01 М

2.6. Гидролиз солей

Взаимодействие ионов, полученный от диссоциации соли, с молекулами растворителя может значительно изменить свойства самого растворителя, в частности в водном растворе может измениться соотношение концентраций ионов OH⁻ и H⁺, такие изменения называются *гидролизом*.

Гидролизу в водных растворах подвергаются соли, содержащие катионы слабых оснований и анионы слабых кислот, поскольку при встрече в растворе катиона слабого основания с OH⁻ или аниона слабой кислоты с H⁺ будет образовываться слабый электролит, который диссоциирует не в полной мере, тогда в соответствии с ионным произведением воды $[H^+][OH^-] = K_w$, должна меняться концентрация H⁺ или OH⁻, что приведет к изменению pH такого раствора.

Интенсивность гидролиза зависит от константы равновесного процесса:

$$\text{M}^{n+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MOH}^{(n-1)+} + \text{H}^+, \quad K = \frac{[\text{H}^+][\text{MOH}^{(n-1)+}]}{[\text{M}^{n+}]}; \quad (28)$$

$$\text{A}^{m-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^{(1-m)-} + \text{OH}^-, \quad K = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}^{(1-m)-}]}{[\text{A}^{m-}]}. \quad (29)$$

Записанные таким образом константы равновесных процессов называются константами гидролиза. Как и для диссоциации, в этом случае используется понятие степени гидролиза, которая показывает отношение количества ионов, подвергшихся гидролизу, к общему их количеству, поэтому зависимость степени гидролиза от концентрации аналогична закону разбавления Оствальда:

$$K_h = \frac{ch^2}{1-h} \approx ch^2, \quad (30)$$

где c – концентрация гидролизующихся ионов, h – степень гидролиза.

Умножив и разделив на концентрацию гидроксидов выражение константы гидролиза для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой ($MgCl_2$, $MgSO_4$, $Al(NO_3)_3$ и т.д.), получим

$$K_h = \frac{[H^+][MOH^{(n-1)+}]}{[M^{n+}]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_{bn}}, \quad (31)$$

где K_w – ионное произведение воды; K_{bn} – константа диссоциации слабого основания по последней ступени.

Аналогично для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием (Na_2CO_3 , KNO_2 и т.д.):

$$K_h = \frac{[OH^-][HA^{(1-m)+}]}{[A^{m-}]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_{am}}. \quad (32)$$

Таким образом, рассчитав K_h и зная концентрацию соли, легко определить степень гидролиза:

$$K_h \approx ch^2, \quad h \approx \sqrt{\frac{K_h}{c}},$$

а затем рассчитать pH такого раствора. Для соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

$$[H^+] = ch^2 = \sqrt{K_h c}, \quad pH = -lg[H^+] \quad (33)$$

А в случае соли сильного основания и слабой кислоты:

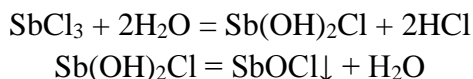
$$[OH^-] = \sqrt{K_h c}, \quad pH = 14 + lg[OH^-] \quad (34)$$

Для соли слабого основания и слабой кислоты (например, Al_2S_3):

$$K_h = \frac{K_w}{K_{bn} \cdot K_{am}}, \quad (35)$$

откуда следует, что pH раствора гидролизованной соли зависит от соотношения сил соответствующих слабых электролитов.

Реакции гидролиза иногда мешают проведению анализа. В таких случаях гидролиз подавляют путем сдвига равновесия по принципу Ле Шателье, или изменяя температуру. Например, хлорид сурьмы (III) в воде гидролизуеться с образованием малорастворимого оксохлорида, выпадающего в осадок:



Для подавления гидролиза в этом случае в раствор добавляют соляную кислоту, которая смещает равновесие процесса гидролиза к исходным веществам, что позволяет избежать выпадения осадка.

Задания для самостоятельного решения

1. Какие соли будут подвергаться гидролизу в водном растворе? Напишите уравнение гидролиза.

- а. KNO_2 б. $Al(NO_3)_3$ в. K_2CO_3
г. Na_2HPO_4 д. Na_3AsO_4 е. Na_2SO_4

2. Вычислите степень гидролиза и pH:

- а. 0,1 М раствора CH_3COONa .
б. 0,5 М раствора Na_2SO_3
в. 0,25 н. раствора Na_3PO_4
г. 0,1 н. раствора $ZnCl_2$

2.7. Комплексообразование в растворах

В конце XIX века в немецком журнале неорганической химии появилась статья: «Строение неорганических соединений» под авторством швейцарского химика Вернера, в которой ученый изложил основные положения теории, которую он назвал «**координационной теорией**» и впервые ввел понятие «**комплексного соединения**».

Представления о комплексных соединениях возникли в тот момент, когда было замечено, что состав некоторых соединений не подчиняется общим правилам валентности.

При действии раствором щелочи на раствор соли цинка (например, $ZnCl_2$) выпадает осадок, а при избытке щелочи осадок растворяется, с образованием соединения состава $[Zn(OH)_4]^{2-}$, называемого комплексом.

Согласно Вернеру в подобных соединениях можно различить внутреннюю и внешнюю координационные сферы. Внутренняя сфера состоит из комплексообразователя и связанных с ним координационными связями лигандов (рис. 4). Причиной возникновения координационных связей являются донорно-акцепторные взаимодействия центрального атома с лигандом. Т.о. комплексообразователь является кислотой Льюиса, а лиганд — основанием Льюиса.

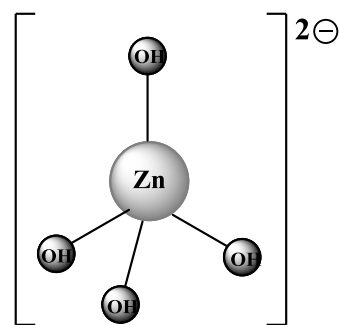
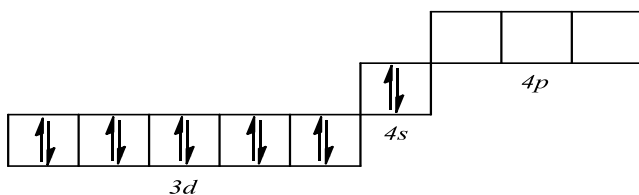
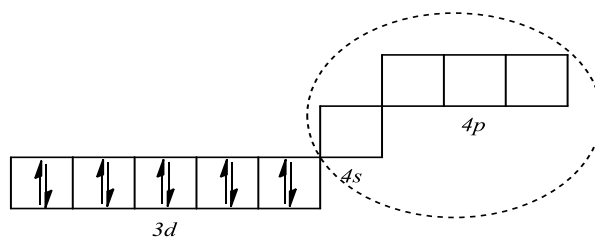


Рисунок 4. Пространственное строение иона $[Zn(OH)_4]^{2-}$

Рассмотрим электронное строение валентной оболочки атома цинка:



Тогда ион Zn^{2+} будет иметь конфигурацию:



У иона Zn^{2+} свободны одна s - и три p -валентные орбитали. Поэтому катион может принимать четыре электронных пары. Ион гидроксидов выступает в качестве донора электронов. В результате донорно-акцепторного взаимодействия иона цинка и ионов гидроксидов образуется растворимый в воде комплексный ион $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Существует две важные характеристики — это *дентатность лиганда* и *координационное число центрального атома*. Дентатность показывает, сколько координационных позиций (связей) вокруг комплексообразователя занимает лиганд, а координационное число — количество лигандов с учетом их дентатности. Лиганды, занимающие в координационной сфере центрального атома одну позицию, называются *монодентатными*, например, OH^- является *монодентатным* лигандом и в комплексе $[Zn(OH)_4]^{2-}$ координационное число цинка равно 4.

Лиганды, занимающие в координационной сфере центрального атома несколько позиций, называются полидентатными. Например, в комплексах металлов с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), последний координируется к металлу через шесть позиций, поэтому координационное число металла в таких комплексах равно 6, несмотря на то, что анион всего один (рис.5).

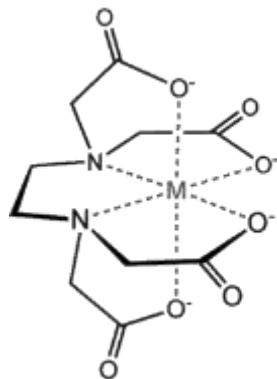
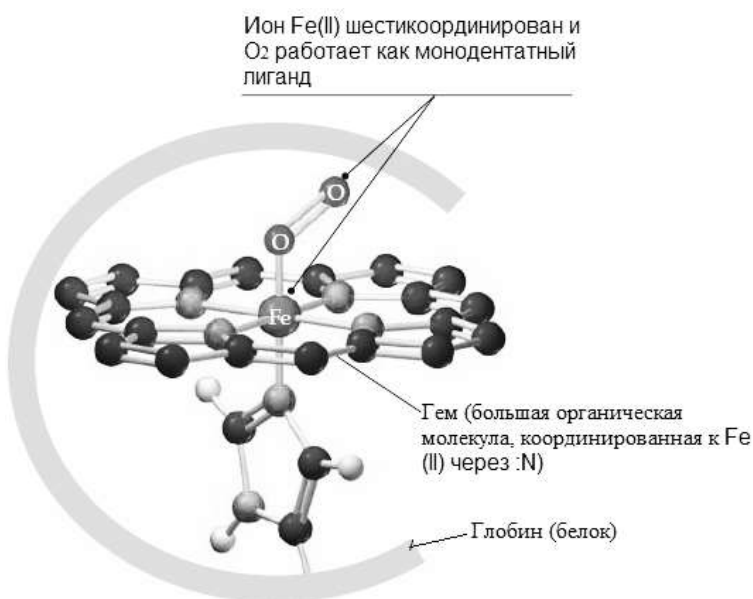


Рисунок 5. Структура комплекса металла с ЭДТА

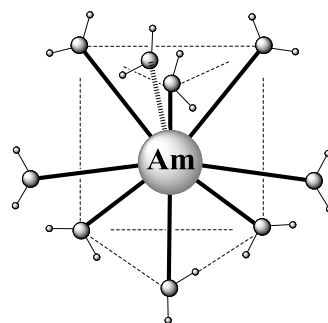
Строение аниона ЭДТА таково, что оно позволяет ему замыкаться на комплексообразователе и образовывать своеобразную структуру повышенной устойчивости. Комплексы такого типа называются *хелаты* (клешневидные соединения). Хелаты достаточно распространены в природе, достаточно хотя бы того, что процесс дыхания осуществляется посредством хелатированного железа (молекула гемоглобина, рис. 6, а).

В зависимости от того, как заряжена внутренняя сфера комплекса, комплексные соединения могут быть катионного, анионного и нейтрального типа. Внутренняя сфера комплексов катионного типа имеет положительный заряд, например: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (рис. 6, б); анионного типа – отрицательный заряд, например $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$; комплексы нейтрального типа заряда не несут $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (рис. 6, в).

а.



б.



в.

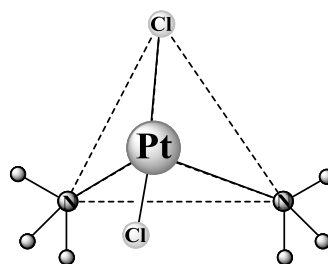


Рисунок 6. а. Схема взаимодействия гемоглобина с кислородом

б. Координация молекул воды вокруг Am^{3+} в $[\text{Am}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

в. Комплекс нейтрального типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

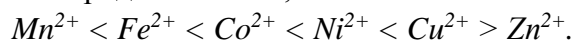
Наряду с моноядерными комплексами существуют и полиядерные, в структуре которых присутствуют два и более центральных атомов-комплексообразователей, к таковым относятся кластерные соединения, где присутствуют связи между центральными атомами.

Поведение комплексных частиц в растворах определяется, прежде всего, их устойчивостью. Как и в случае слабых электролитов, образование и диссоциация некоего комплекса ML_n в растворе всегда проходят ступенчато, полная же константа устойчивости комплекса определяется равновесием:

$$\text{M}^{m+} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{M}^{m+}\text{L}_n, \quad K_{\text{уст.}} = \frac{[\text{M}^{m+}\text{L}_n]}{[\text{M}^{m+}][\text{L}]^n} \quad (36)$$

и равна произведению констант комплексообразования по каждой ступени. Чем больше константа устойчивости, тем прочнее комплекс в растворе, тем полнее ионы металла связываются в комплекс. В ряде случаев удобно использовать понятие константы нестойкости (диссоциации) комплексов. Это величина, обратна константе устойчивости: $K_{\text{нест.}} = 1/K_{\text{уст.}}$.

Экспериментально установлено, что константы устойчивости комплексов различных металлов однотипного состава и строения с лигандами, образующими координационные связи через донорные атомы кислорода или азота, часто изменяются в последовательности:



Для оценки возможности протекания реакций замещения лигандов в комплексных частицах можно использовать спектрохимический ряд, руководствуясь тем, что более сильные лиганды вытесняют из внутренней сферы менее сильные:



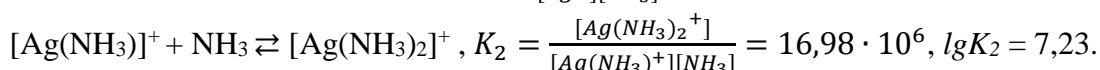
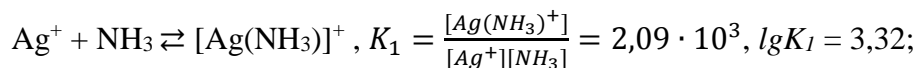
На процессы комплексообразования влияет ряд факторов.

- Изменение pH раствора влияет на процессы комплексообразования, особенно в тех случаях, когда в реакциях образования комплексов или в побочных реакциях лигандов участвуют протоны. Рассмотрим разрушение аммиачного комплекса серебра в кислой среде:



Поэтому довольно часто для полноты связывания ионов металла в комплекс реакции комплексообразования проводят в слабощелочной среде.

- Влияние концентрации лиганда. Чем больше концентрация лиганда, тем полнее металл связывается в комплекс, поскольку равновесие смещается в сторону образования комплекса.
- Влияние посторонних ионов, образующих осадки с металлом-комплексообразователем. Рассмотрим равновесия в растворе комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$:



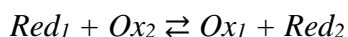
Поскольку K_2 много больше K_1 , то в обычных условиях равновесие сдвинуто в сторону образования $[Ag(NH_3)_2]^+$, однако при введении в раствор иодид-ионов I^- более выгодным становится процесс образования осадка иодида серебра AgI .

В химическом анализе процессы комплексообразования играют огромную роль, поэтому данная тема в дальнейшем будет затрагиваться неоднократно.

2.8. Окислительно-восстановительные реакции

Многие реакции, представляющие интерес для аналитика, являются окислительно-восстановительными и используются как в качественном, так и в количественном анализе.

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, которые протекают с обменом электронами, в результате чего, атомы изменяют свои степени окисления. Вещество, принимающее электроны (акцептор электронов) называется *окислителем*, и наоборот, вещество отдающее электроны (донор электронов) называется *восстановителем*. Потеряв электрон, частица-донор (восстановитель, *Red*) превращается в акцептор, говорят, что произошло окисление и наоборот, окислитель восстанавливается в ходе протекания реакции. Таким образом, окислительно-восстановительная реакция может быть записана в виде:



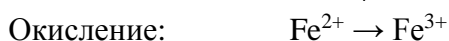
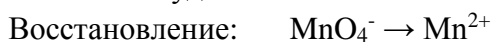
При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций используют понятие «*степень окисления*». Она может иметь положительное или отрицательное значение, может равняться нулю. По сути, означает количество электронов, которое надо прибавить или отнять от рассматриваемой частицы для получения иона с определенным зарядом. Степень окисления – величина условная, которая не соответствует истинному заряду частицы в соединении.

В молекуле $KMnO_4$ марганец имеет степень окисления, равную +7, и как будто бы существует в виде катиона с таким зарядом. Однако катионы с зарядом $5+$ и выше не существуют из-за неблагоприятного влияния соотношения заряд/радиус. Поскольку при увеличении заряда уменьшается радиус, и частицы с большим зарядом и малым радиусом становятся неустойчивыми, поэтому элементы в степени окисления $+5$ образуют кислородсодержащие ионы. Так марганец в степени окисления $+7$, в растворе будет находиться в виде перманганат-иона MnO_4^- . Данные сведения оказываются очень полезными при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций.

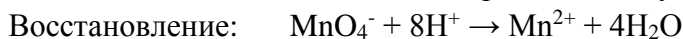
Рассмотрим процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} перманганатом калия в кислой среде:



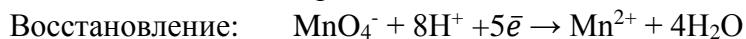
Марганцу в степени окисления $+7$ (MnO_4^-) катастрофически не хватает электронов, поэтому перманганат-ион является типичным окислителем и в ходе реакции будет окислять Fe^{2+} до Fe^{3+} при этом сам будет восстанавливаться до Mn^{2+} :



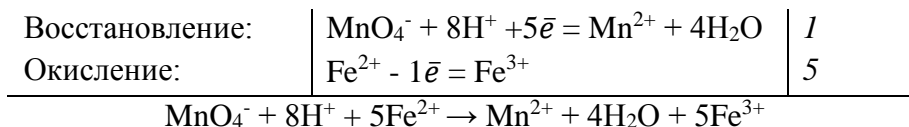
В уравнении полуреакции восстановления марганца для баланса атомов необходимо добавить 8 моль ионов H^+ , чтобы связать атомы кислорода в молекулы воды:



Далее нужно сбалансировать заряды, добавив (для восстановления) или отняв (для окисления) определенное количество электронов:



При выводе общего уравнения надо уравнения полуреакций сложить, предварительно умножив на такие коэффициенты, чтобы число молей приобретенных и потерянных электронов сравнялось:



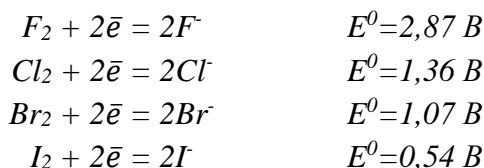
Т.о. для восстановления 1 перманганат-иона до двухвалентного марганца требуется 8 катионов водорода, при этом 5 ионов Fe^{2+} окислятся. Уравнение в молекулярном виде следующее:



Эффективность окислительных или восстановительных свойств вещества зависит от его природы, от условий осуществления реакции и определяется способностью частицы присоединять электроны – величиной электродного потенциала (окислительно-восстановительного потенциала (E), измеряется в вольтах).

Чем выше значение потенциала, тем более сильным окислителем будет являться частица, и наоборот, чем ниже потенциал, тем более сильным восстановителем. Дан-

ную тенденцию можно легко продемонстрировать на примере окислительной способности галогенов:



Поэтому хлор, как более сильный окислитель, чем бром, будет вытеснять его из растворов, содержащих бромид – ионы.

Возможность протекания окислительно-восстановительных реакций можно предсказать, применяя выражение:

$$\Delta E = E^0_{\text{окислителя}} - E^0_{\text{восстановителя}}, \quad (37)$$

где $E^0_{\text{окислителя}}$, $E^0_{\text{восстановителя}}$ – стандартные восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя соответственно; ΔE – разность потенциалов двух полуреакций в окислительно-восстановительном процессе, называемая электродвижущей силой (ЭДС).

Таким образом, критерием протекания окислительно-восстановительного процесса является возрастание ЭДС, $\Delta E > 0$. Отсутствие нуля над обозначением потенциала показывает, что он относится не к стандартным условиям. Стандартный потенциал и нестандартный связаны уравнением Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi c_{\text{Red}}}{\Pi c_{\text{Ox}}}, \quad (38)$$

где R – универсальная постоянная (8,31 Дж/(моль · К)); T – температура в Кельвинах (298,15 К); n – число электронов, принимающих участие в полуреакции; F – число Фарадея (96500 Кл/моль); Πc_{Red} , Πc_{Ox} – произведение концентраций всех восстановленных (окисленных) компонентов.

Подставив в уравнение числовые значения R , T , F получим: $E = E^0 - \frac{0,0257}{n} \ln \frac{\Pi c_{\text{Red}}}{\Pi c_{\text{Ox}}}$.

И переходя к десятичному логарифму: $\ln x \approx 2,3 \lg x$, уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\Pi c_{\text{Red}}}{\Pi c_{\text{Ox}}}. \quad (39)$$

Вышеприведенные рассуждения позволяют сформулировать два правила запрета для существования веществ в водном растворе.

I правило запрета: если полуреакция имеет сильно отрицательное значение восстановительного потенциала, то вещество в восстановленной форме при стандартных условиях в водном растворе существовать в равновесии с водой не может. Оно должно разлагать воду с выделением водорода, при этом переходить в окисленное состояние.

Вот несколько примеров того, что некоторые вещества не должны и не могут существовать в водном растворе при стандартных условиях:

Металлический литий	$E^0 = -3,05 \text{ В}$	Все приведенные металлы будут восстанавливать ион H^+ до молекулярного водорода и переходить в окисленную форму, поскольку они не могут существовать в равновесии с водой.
Металлический натрий	$E^0 = -2,71 \text{ В}$	
Металлический калий	$E^0 = -2,92 \text{ В}$	
Металлический цезий	$E^0 = -2,92 \text{ В}$	

II правило запрета: для всех полуреакций с восстановительным потенциалом, более положительным, чем потенциал окислительного разложения воды +1,229 В, вещества в окисленной форме при стандартных условиях в водных растворах не могут существовать в равновесии с водой.

Au^{3+}	$E^0 = +1,50 \text{ В}$	Они должны разлагать воду с выделением кислорода и переходить в восстановленное состояние.
FeO_4^{2-}	$E^0 = +1,90 \text{ В}$	
F_2	$E^0 = +2,65 \text{ В}$	

Данная логика рассуждений оказывается очень полезной при проведении химического анализа, например, можно предвидеть, что ионы Fe^{3+} в водном растворе в присутствии ионов I^- не могут существовать, поскольку будет протекать окислительно-восстановительная реакция:



Именно поэтому в водном растворе не существует соль FeI_3 . Эта реакция имеет практическое значение при выделении йода из золы морских водорослей.

Теоретические вопросы, выносимые на зачет по теоретическим основам химии

1. Термодинамическое и кинетическое описание химического процесса.
2. Химическое равновесие. Константа равновесия.
3. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.
4. Определение раствора. Механизм растворения. Способы выражения концентрации растворов.
5. Теория электролитической диссоциации. Три класса электролитов: кислоты, основания, соли. Константа и степень диссоциации электролитов. Сильные и слабые электролиты.
6. Закон разбавления Оствальда (с выводом).
7. Как можно уменьшить/увеличить диссоциацию слабого электролита (на примере уксусной кислоты)?
8. Водные растворы электролитов. Автопротолиз воды. Ионное произведение воды.
9. pH и pOH водных растворов. Значения pH и pOH в различных средах.
10. Расчет концентраций ионов H^+ и значений pH в растворах слабой и сильной кислот на примерах уксусной и соляной кислот.
11. Расчет концентраций OH^- и значений pH в растворах слабого и сильного оснований на примерах аммиака и гидроксида натрия.
12. Механизм буферного действия на примерах ацетатной и аммонийной буферных систем. Расчет pH буферного раствора.
13. Буферная емкость. Принцип выбора слабых кислот при приготовлении буферных растворов, обладающих максимальной буферной емкостью. Примеры буферных систем.
14. Определение гидролиза. Гидролиз солей на примерах: NaCl , NaCN , MgCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
15. Константа и степень гидролиза. Оценка pH водных растворов солей.
16. Процессы комплексообразования. Строение комплексной частицы. Понятие комплексообразователь, лиганд и координационное число.
17. Окислительно-восстановительные реакции. Восстановительный потенциал. Критерий протекания окислительно-восстановительной реакции.
18. Правила запрета существования веществ в водных растворах.
19. Гетерогенные процессы в системе осадок – насыщенный раствор. Растворимость. Произведение растворимости.

Расчетные задачи и упражнения

1. В 200 мл воды растворили 32 г CuSO_4 , плотность полученного раствора составила 1,2 г/мл. Найти процентную, молярную и нормальную концентрации раствора.
2. Чему равна массовая доля гидроксида натрия в его 10 н. растворе ($\rho=2$ г/мл)?
3. Определить нормальность раствора трихлорида лантана, если концентрация ионов лантана равна 0,08 моль/л.
4. Определить молярную концентрацию ионов натрия и сульфата находящихся в 0,01 М растворе Na_2SO_4 .
5. Определить величину pOH водного раствора серной кислоты ($\alpha=1$).
6. Найти pH 0,0125 н. раствора ортофосфорной кислоты, если степень диссоциации по первой ступени составляет 80%.
7. Найти pH 0,02 н. раствора уксусной кислоты ($K_{\text{дисс.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
8. Найти pH 0,0001 н. раствора гидроксида бария.
9. Раствор содержит уксусную кислоту концентрацией 0,1 моль/л и ацетат натрия концентрацией 0,5 моль/л. Вычислить значения pH этого раствора.
10. Найти концентрацию (моль/л) ионов бария в системе $\text{BaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = 10^{-7}$).
11. Растворимость PbF_2 составляет 0,64 г/л, чему равно произведение растворимости?
12. Какую массу оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно окислить действием 50 мл 0,2 н. раствора перманганата калия в кислой среде? Уравнение полуреакции окисления оксалат-иона:
$$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2\bar{e} = 2\text{CO}_2$$
13. $\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) =$
14. $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
15. $\text{AlCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} =$
16. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) =$
17. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) =$
18. $\text{Al} + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH} =$

ЧАСТЬ II. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

Глава 3. Основные понятия, используемые в химическом анализе

Химический анализ веществ имеет цель обнаружить, разделить и определить (идентифицировать) химические элементы и их соединения.

Идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси веществ является предметом качественного анализа. Качественный анализ можно проводить двумя путями: с помощью химической реакции и инструментально. В рамках химических взаимодействий выделяют *дробный* и *систематический* анализ.

В дробном анализе состав вещества определяют специфическими реакциями, которые позволяют обнаружить анализируемый ион в присутствии других ионов.

В систематическом анализе сложную смесь ионов сначала разделяют на несколько отдельных групп с помощью групповых реагентов, затем в пределах каждой группы обнаруживают отдельные ионы характерными реакциями.

Вещество, которым действуют на определяемый компонент, называют *аналитическим реагентом*. В качественном химическом анализе находят применение только те реакции, которые сопровождаются каким-либо *внешним эффектом* – это может быть цвет и его изменение (например, образование аммиачного комплекса меди), выделение газообразных продуктов (например, действие сильных кислот на карбонаты), окрашивание пламени (разные металлы окрашивают пламя в разный цвет), образование светящихся (люминесцирующих) соединений, выделение или поглощение тепла, выпадение или растворение осадка. Кроме самого факта выпадения осадка аналитическим сигналом может служить его цвет и характерная форма кристаллов.

Каждая аналитическая реакция характеризуется *чувствительностью* и выражается в том, что реагенты и реакции позволяют обнаруживать определяемое вещество в пробе, если его содержание превышает некоторую минимальную концентрацию (c_{min}), называемую *пределом обнаружения* или *открываемым минимумом*. В настоящее время в качественном анализе используется большое число реагентов и частных реакций с низкими пределами обнаружения; химическим путем можно обнаружить до 10^{-7} г (0,1 мкг) в 1 мл раствора, инструментальным – менее 10^{-15} г.

Глава 4. Аналитические свойства веществ и их связь с положением элементов в периодической системе Д.И. Менделеева

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
s-		d-										p-					
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	...												
f-			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Элементы в ПС располагаются в периодической зависимости от строения их атомов. Периодичность означает повторение свойств через определенные интервалы и определяется строением электронной оболочки атома.

В ПС можно выделить четыре блока элементов, согласно заполнению электронами атомных орбиталей: *s*-, *p*-, *d*-, *f*-. К элементам главных подгрупп (IA-VIIIA) ПС относятся ns^1 - и ns^2 - металлы (1 и 2 группы) и ns^2np^{1-6} – неметаллы (13-18 группы). Эти элементы играют важную роль из-за их большого изобилия в природе и наличия в живых организмах.

В системе Менделеева происходит плавное нарастание неметаллических свойств элемента при движении слева направо по периоду, поэтому в первых двух группах расположены типичные металлы, а в последующих неметаллы. Поскольку такие элементы, как B, Si, Ge, As, Sb, Te – металлоиды, расположены на границе между типичными металлами и типичными неметаллами, они проявляют полуметаллические свойства. Также слева направо по периоду происходит увеличение заряда ядра и рост валентных электронов, в результате электроны более сильно притянуты к ядру, что приводит к уменьшению атомного радиуса и усилению электроотрицательности. Левее расположенные элементы, как правило, теряя валентные электроны образуют катионы, и наоборот, правее стоящие неметаллы, проявляют склонность к принятию дополнительных электронов, что приводит к образованию анионов.

При движении сверху вниз по группе происходит противоположное, рост металлических свойств, рост заряда ядра и ослабление электроотрицательности.

Элементы 2 периода уникальные. Отсутствие свободных *d*- орбиталей, маленький радиус и большая электроотрицательность приводит к тому, что эти элементы не могут иметь всего спектра степеней окисления и не способны образовывать соединений, свойственных нижестоящим элементам по группе.

4.1. s-Элементы: металлы 1 и 2 групп ПС

В свойства металлов 1-ой и 2-ой групп много общего. В сложных соединениях те и другие проявляют максимальное единообразие – предпочтительная степень окисления для металлов 1 группы +1, для 2 группы +2. Для тех и других характерны соединения с ионной связью, но разница состоит в растворимости: большинство соединений металлов 1 группы хорошо растворяются в воде (хлориды, нитраты, сульфаты, карбонаты), что осложняет подбор реагентов для их обнаружения. Металлы 2 группы образуют малорастворимые в воде сульфаты, карбонаты, оксалаты, фосфаты, хроматы, что дает возможность разделения катионов элементов 1 и 2 групп.

В водных растворах катионы M^+ и M^{2+} бесцветны, поскольку они не поглощают кванты света в видимой области спектра. Для перехода из основного в возбужденное состояние атомам требуется небольшая энергия, поэтому при возбуждении их в пламени через доли секунд происходит обратное – переход в основное состояние с выделением избыточной энергии в виде электромагнитных колебаний и пламя становится окрашенным: Li – красный, Na – желтый, K – фиолетовый, Rb – красный, Cs – голубой; Be – не окрашивает, Mg – ослепительно белый, Ca – кирпично-красный, Sr – малиновый, Ba – яблочно-зеленый.

Таблица 4. Качественные реакции катионов металлов 1 и 2 групп ПС

Определяемый ион	Реактив	Наблюдаемые явления	C_{min} , мг/мл
Li^+	Na_2HPO_4	Образование белого осадка Li_3PO_4	0,005
Na^+	$Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$	Образование тетра- или октаэдрических кристаллов $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$	0,002
K^+	16% p-p $Na_3[Co(NO_2)_6]$	Образование желтого кристаллического осадка (pH=4-5)	0,02
	$NaHC_4H_4O_6$	Выпадает белый кристаллический осадок	1,2
Cs^+	$K_3[Fe(CN)_6] + CH_3COO)_2Pb$	Образование кристаллического осадка оранжевого цвета	0,004
Be^{2+}	H_2SO_4	Выпадение белого осадка	0,0001
	p-p $K_2CrO_4 + CH_3COONa$ (pH=4,5)	Образование желтого осадка	0,002
Mg^{2+}	p-p $I_2 + p-p KI + 0,1$ н. KOH	Переход светло-желтого раствора в темно-бурый осадок	0,07
	Na_2HPO_4 (тв.) + 2н. NH_4Cl + 6н. NH_4OH	Образование кристаллического осадка	0,001
Ca^{2+}	2н. H_2SO_4	Образование бесцветного осадка	0,001
	$(NH_4)_2C_2O_4 + Na$ -ЭДТА (в CH_3COOH (pH=4))	Выпадение осадка	0,02
Sr^{2+}	$CaSO_4$	Помутнение раствора	0,1
	KIO_3	Образование кристаллического осадка	0,01
Ba^{2+}	H_2SO_4	Выпадение белого осадка нерастворимого в кислотах	0,0001
	$CH_3COONa + K_2CrO_4$ (в CH_3COOH (pH=4))	Выпадение желтого осадка	0,002

4.2. Элементы 13 группы ПС

Кроме бора все элементы 13 группы – металлы, образующие ионные соединения; теряя s- и p- электроны, атомы превращаются в трехзарядные ионы M^{3+} , которые устойчивы в

растворах. Существуют соединения и со степенью окисления +1, для таллия она становится более-менее устойчивой.

Бор – неметалл, в растворе находится в виде боратов и тетраборатов – анионов борной кислоты (H_3BO_3 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Соединения алюминия амфотерны. При переходе к галлию наблюдается усиление кислотных свойств гидроксидов, а гидроксиды индия и таллия в большей степени проявляют основной характер.

Таблица 5. Качественные реакции на элементы 13 группы ПС

Определяемый ион		Реактив и наблюдаемые явления
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$		Куркуминовая бумажка окрашивается в красно-бурый цвет
		Спирт с серной кислотой. Проба на пламя, пламя окрашивается в зеленый цвет
Al^{3+}		При pH 4,5-10 8-гидроксидинолин образует малорастворимое соединение желтого цвета, флуоресцирующее зеленым светом при УФ-облучении
Ga^{3+}		Эмиссия атомов в пламени дает фиолетовое окрашивание
In^{3+}		Эмиссия атомов в пламени дает синее окрашивание
Tl	Tl^+	10% p-p KI + 2% p-p $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Образование желтого осадка
	Tl^{3+}	Бриллиантовый зеленый в смеси с бензолом образует ярко-зеленый раствор

4.3. p-Элементов: неметаллы 14-17 групп

В 14-ю группу ПС входят C, Si, Ge, Sn, Pb. Все элементы 14-й группы будучи электронными аналогами содержат валентные электроны на ns^2 – и np^2 – подуровнях. Углерод и кремний – типичные неметаллы. При движении сверху вниз по группе идет монотонное увеличение металлических свойств элементов, что приводит к более устойчивой степени окисления +2 у нижестоящих элементов. Соединения Sn(II) проявляют восстановительные свойства, поскольку Sn(IV) наиболее устойчивое состояние окисления олова, а соединения Pb(IV) – окислители из-за того, что Pb(II) является более устойчивым. Углерод, кремний и германий образуют ковалентные соединения, будучи четырехвалентными. Углерод не образует комплексных ионов, тогда как для остальных элементов это возможно, например SiF_6^{2-} , SnCl_6^{2-} , GeCl_6^{2-} , PbCl_6^{2-} .

Таблица 6. Качественные реакции на элементы 14 группы ПС

Определяемый ион	Качественная реакция
CO_3^{2-}	Реагирует с кислотами, сильнее угольной с образованием CO_2 .
SiO_3^{2-}	С кислотами образуется студенистый осадок кремниевой кислоты
GeO_3^{2-}	Желтое окрашивание раствора при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$
Sn^{2+}	Черный осадок при взаимодействии со щелочным раствором BiCl_3
	Выпадение золотисто-желтого осадка при взаимодействии с 2M H_2S в HCl
Sn (IV)	С CsCl образуются белые октаэдрические кристаллы
Pb^{2+}	С раствором KI выпадает интенсивно-окрашенный желтый осадок
	С тиомочевинной выпадают бесцветные кристаллы
	С $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуется желтый осадок

Элементы 15 группы проявляют степени окисления +3 и +5, за исключением висмута, для которого степень окисления +5 мало характерна. В степенях окисления +3 и +5 все элементы 15 группы находятся в оксоанионах. Сурьма и висмут образуют катионы Sb^{3+} и Bi^{3+} , которые в воде легко гидролизуются до оксоанионов SbO^+ и BiO^+ . Они образуют также комплексные ионы (например, BiCl_4^-). Азот в степени окисления -3 образует устойчивый в кислых, но неустойчивый в щелочных растворах, катион аммония NH_4^+ .

Таблица 7. Качественные реакции на элементы 15 группы ПС

Определяемый ион	Качественная реакция
NH_4^+	С реактивом Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) раствор становится красно-бурым
NO_2^-	Со смесью реактивов (2н. $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ н. KI} + \text{крахмал}$) раствор окрашивается в синий цвет
NO_3^-	С металлическим цинком выделяется аммиак
	С раствором дифениламина в серной кислоте наблюдается синее окрашивание
PO_4^{3-}	С молибденовой жидкостью ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$) образуется желтый кристаллический осадок
AsO_3^{3-}	Обесцвечивание раствора йода
	Синее окрашивание раствора KI
As (общий)	Образование черного осадка с SnCl_2 в HCl
Sb^{3+}	С фосфорномолибденовой кислотой $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ при нагревании и дальнейшем извлечении амиловым спиртом дает синее окрашивание
Sb (общая)	С металлическим цинком образуются черные хлопья
Bi^{3+}	С KSCN или тиомочевинной дает желтое окрашивание
	С CsI образует оранжево-красные шестиугольные кристаллы
	С раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в азотной кислоте образуется осадок

В 16 группу входят халькогены и полоний. При движении по группе сверху вниз происходит нарастание металлических свойств. Все элементы, за исключением полония, образуют анионы Э^{2-} . В растворе сера и нижестоящие элементы находятся в степенях окисления +4 и +6 образуя оксоанионы: ЭO_3^{2-} и ЭO_4^{2-} . Для серы характерно образование ряда других оксоанионов, например тиосульфата ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) и персульфата ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Таблица 8. Качественные реакции на элементы 16 группы ПС

Определяемый ион	Качественная реакция
S^{2-}	Бумажка, пропитанная солью свинца, чернеет (образуется PbS)
SO_3^{2-}	Обесцвечивание кислого раствора KMnO_4 при нагревании
SO_4^{2-}	Образование белого осадка при взаимодействии с BaCl_2
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Образование черного осадка при взаимодействии с AgNO_3 или CuSO_4
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Зеленое окрашивание при взаимодействии со смесью $\text{MnCl}_2 + \text{KOH}$
SeO_3^{2-}	При взаимодействии с NH_4CNS раствор окрашивается в красный цвет
SeO_4^{2-}	Образование осадка при взаимодействии с BaCl_2
TeO_4^{2-}	Желтое окрашивание раствора реагента ($\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Элементы группы 17 носят название

галогены. Галогены представляют собой группу очень похожих неметаллов. Галогены образуют соли, присоединяя один электрон и тем самым завершая октет валентных электронов. Это приводит к образованию достаточно стабильных галогенид-анионов Г^- , которые можно обнаружить (табл. 9). За исключением фтора, галогены имеют положительные степени окисления +1, +3, +5, +7 образуют анионы ГО^- , ГО_2^- , ГО_3^- и ГО_4^- соответственно.

Таблица 9. Качественные реакции на галогенид-ионы

Реактив	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (водн.)	PbF_2 белый	PbCl_2 белый	PbBr_2 кремовый	PbI_2 желтый
$\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$	нет реакции	AgCl белый, растворим в NH_3	AgBr желтоватый, растворим в NH_3	AgI желтый, нерастворим в NH_3
Действие света на AgI	не изменяется	чернеет	желтеет	не изменяется

4.4. Переходные элементы

В центральной части ПС (или в побочных подгруппах) располагаются элементы, которые не повторяют характер изменения свойств в предыдущих периодах – это переходные элементы. *Переходными* называют такие элементы, в атомах которых *d*- и *f*-оболочки частично заполнены электронами. Заполнение электронами *d*-подуровня начинается у элементов 3 группы (Sc, Y, La) и формально заканчивается у элементов 11-й группы (Cu, Ag, Au). По характеру заполнения орбиталей переходные элементы можно разделить на *d*-элементы и *f*-элементы.

d-Элементы образуют три переходных ряда по 10 элементов в каждом – в четвертом (3*d*), пятом (4*d*) и шестом (5*d*) периодах. *f*-Элементы объединяют в два семейства по 14 элементов – лантаниды (4*f*) и актиниды (5*f*).

Частично заполненные *d*-орбитали активно участвуют в образовании химических связей, причем, как правило, такие связи имеют преимущественно ковалентный характер. Из-за большой энергии внешнего *s*-подуровня по сравнению с *d*-подуровнем ионизация атомов переходных металлов начинается с потери *s*-электронов и лишь затем электронов с *d*-подуровня.

Переходные элементы, например железо и медь, известны с древности и сыграли важную роль в развитии цивилизации. Также не менее важна роль переходных металлов в живых системах. Железо присутствует в биоорганических молекулах, таких как гемоглобин – переносчик кислорода; кобальт является важным компонентом витаминов; никель и медь – важные компоненты многих ферментов.

Характерными особенностями переходных элементов являются:

- ✓ разнообразие степеней окисления: при переходе Sc → Mn максимальная степень окисления совпадает с номером группы (побочной), затем Fe→Zn монотонно уменьшается. В высоких степенях окисления в растворах находятся в виде оксоанионов (MO_4^{3-} и MO_4^{2-}).
- ✓ магнитные свойства: парамагнетизм (наличие неспаренных электронов) и ферромагнетизм (сильное притяжение магнитным полем: Fe, Co, Ni);
- ✓ образование комплексных ионов: в большинстве случаев во взаимодействиях металл-лиганд атом металла за счет свободных *d*-орбиталей выступает в роли акцептора, а лиганд – в роли донора электронов;
- ✓ образование окрашенных соединений дает возможность фотометрического определения.

Радиусы нейтральных атомов при движении по периоду плавно уменьшаются, а у металлов 11-12 групп радиусы снова увеличиваются.

Гидроксиды переходных металлов осаждают из содержащих ионы металлов растворов, добавление гидроксид-иона. Цвет образующегося осадка можно использовать для идентификации присутствующего металла (табл. 10). Некоторые осадки амфотерны, некоторые образуют растворимые комплексы с аммиаком.

Таблица 10. Обнаружение ионов переходных металлов по цвету гидроксидов

Катион	Осадок	Цвет
Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Серо-зеленый
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Бежевый
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Зеленый
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Ржавый
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{OH})_2$	Розовый
Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Зеленый
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Голубой
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	Бесцветный

В высших степенях окисления пере-

ходные металлы существуют в виде интенсивно окрашенных оксоанионов (табл. 11), которые обладают высокой окислительной активностью и в аналитической химии чаще всего используются как окислители.

Характерной особенностью для переходных металлов является склонность к комплексообразованию, поэтому их катионы в растворе находятся в виде аквакомплексов, имеющих интенсивную окраску. Например, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – розовый, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – зеленый, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ – голубой.

Таблица 11. Наиболее важные оксоанионы металлов первого переходного ряда ПС

Элемент	Название	Форма существования и окраска
V	Ванадил (+4)	VO^{2+} (синяя)
	Ванадат (+5)	VO_3^- , $(\text{VO}_4^{3-})_x$; (оранжевая)
Cr	Хромат \rightleftharpoons бихромат (+6)	$\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ желтая оранжевая
Mn	Манганат (+6)	MnO_4^{2-} (зеленая)
	Перманганат (+7)	MnO_4^- (фиолетовая)

В рядах $4d$ - и $5d$ -элементов валентные возможности атомов увеличиваются вследствие появления валентных $4f$ - и $5f$ -подуровней. Поэтому для Ru и Os проявляются степени окисления, равные номеру группы. Элементы по своим свойствам похожи на p -элементы. Соединения имеют амфотерный характер, проявляют окислительно-восстановительную двойственность. В низших степенях окисления характер связи преимущественно ионный. При движении сверху вниз по группе у d -элементов увеличивается координационное число и строение соединений становится разнообразнее. Ионы MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , TeO_4^{2-} , ReO_4^- не проявляют окислительных свойств, в отличие от CrO_4^{2-} и MnO_4^- . В растворах находятся в виде полимерных оксоионов, например $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$, $\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$.

f -Элементы (заполняется $4f$ -подуровень начинается с Ce) во многом отличаются от d -элементов. Большой радиус атомов и ионов позволяет им иметь большие координационные числа. Лантаниды и актиниды имеют широкий спектр переменных степеней окисления, но небольшое разнообразие устойчивых.

Таблица 12. Окраска водных растворов лантанидов

Ce^{3+}	бесцветный	Tb^{3+}	розовато-желтый
Pr^{3+}	зеленый	Dy^{3+}	зеленоватый
Nd^{3+}	красно-фиолетовый	Ho^{3+}	бежево-желтый
Pm^{3+}	розовый	Er^{3+}	ярко-розовый
Sm^{3+}	желтый	Tm^{3+}	бледно-зеленый
Eu^{3+}	желтоватый	Yb^{3+}	бесцветный
Gd^{3+}	бесцветный	Lu^{3+}	бесцветный

Наличие у большинства лантанидов неспаренных электронов облегчает переходы в рамках f -подуровня, что обуславливает интенсивную окраску их акваионов (табл. 12).

Элементы подгруппы церия обнаруживают в растворе микрокристаллоскопической реакцией с помощью сукцината аммония. Сам Ce^{3+} обнаруживается по желтому окрашиванию раствора с помощью персульфат-ионов, либо по оранжево-красной опалесценции раствора, полученного путем смешения NaCl , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соли церия (III). Элементы подгруппы иттрия можно обнаружить с помощью молочной кислоты, также по характерному строению кристаллических осадков.

Актиний и актиниды не имеют стабильных изотопов, поэтому радиоактивны. Из них только Ac, Th, Pa, U – природные радиоактивные элементы, остальные получены искусственно. Актиний и лоуренсий являются полными электронными аналогами лантана, $5f$ -электроны выполняют в химических реакциях роль, аналогичную роли валентных d -электронов в соединениях переходных d -элементов, в результате химические свойства природных актинидов схожи со свойствами $5d$ -элементов. Наиболее хорошо изученными состо-

нениями окисления в растворе являются соединения урана. В высшей степени окисления +6 уран находится в виде устойчивого иона уранила UO_2^{2+} , который легко обнаруживается с помощью $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по выпадению красно-бурого осадка.

Задания для самостоятельного решения

- Напишите уравнение реакции диссоциации:
 - $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$
 - $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$
 - $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
 - $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- Какие катионы первой аналитической группы окрашивают пламя? Укажите окраску пламени?
- Перечислите аналитические реакции катиона свинца и напишите их уравнения. Какая реакция называется реакцией «золотого дождя»?
- Пользуясь табличными значениями произведения растворимости Ag_2S , Ag_2CrO_4 , AgI , решите вопрос о том, какое из этих веществ имеет наименьшую растворимость в г/л.
- Соотнесите формулу малорастворимой соли с реагентом, который образует с ней растворимые в воде соединения:
 - PbSO_4
 - PbI
 - AgCl
 - CaSO_4
 - конц. NH_4OH
 - нас. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 - конц. NaOH
 - избыток KI
 - избыток K_2CrO_4
 - раствор HCl
- Вычислите предел обнаружения катиона стронция в виде SrC_2O_4 , если реакция получается с 0,1 мл 0,001 М раствора $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.
- Будет ли пригодна соль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ для обнаружения катионов цинка Zn^{2+} . Если такая реакция возможна, напишите уравнение реакции.
- Почему KMnO_4 в кислой среде способен окислить катион Cr^{3+} ? Рассуждения подтвердите расчетами и напишите уравнение реакции.
- Какие катионы пятой и шестой аналитических групп подвергаются гидролизу?
- Катионы Cu^{2+} образуют с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в слабокислой среде красно-коричневый осадок. Будет ли этот осадок растворяться в кислотах? в аммиаке? Укажите уравнения реакций
- Какую окраску имеют аммиачные комплексы катионов шестой аналитической группы?
- Что можно сказать о составе осадка гидроксидов катионов пятой аналитической группы, если он белого цвета?
- Установите соответствие:

1. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	а. бесцветный
2. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	б. желтый
3. $[\text{SnCl}_4]^{2-}$	в. оранжевый
4. $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$	г. красный
5. CrO_4^{2-}	д. синий
6. Ni^{2+}	е. зеленый
7. K^+	

ОСНОВНЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ И ОПЕРАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Работа в химической лаборатории всегда сопряжена с определенным риском. Но при грамотной работе этот риск сводится к минимуму. Таким образом, условия работы в лаборатории таковы, что никогда не следует забывать об осторожности.

Необходимы умения работы с электроприборами, такими как: электронагреватели, магнитные мешалки, электроплитки. Важную роль играют навыки осторожного обращения со стеклянным оборудованием (колбы, переходники, перегонки, воронки и т.п.). Все это предполагает знание и соблюдение правил техники безопасности.

Прежде, чем приступить к эксперименту на вас должен быть надет лабораторный халат (белого цвета). На рабочем столе должен соблюдаться максимальный порядок, помимо необходимого лабораторного оборудования и посуды, должны находиться минимальное количество письменных принадлежностей и лабораторный журнал.

Ведение лабораторного журнала предполагает фиксирование всех происходящих явлений в ходе выполнения лабораторной работы. На каждой странице указывайте дату и подписывайте ее. При описании экспериментов указывайте название работы и ее цели.

ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ

При выполнении различных аналитических операций необходимо правильно выбирать материал, из которого изготавливается посуда. Например, для отбора и хранения проб воды выбор материала для сосудов и емкостей зависит от определяемого показателя

Лабораторная посуда может быть изготовлена из химико-лабораторного и кварцевого стекла, фарфора, фторопласта или полипропилена. Химико-лабораторное стекло обладает высокой устойчивостью к воздействию большинства органических растворителей, растворов минеральных кислот, за исключением фтороводородной (плавиковой) и фосфорной.

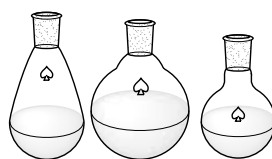
Рисунок 7. Лабораторная посуда, используемая при проведении лабораторных работ



Химический
стакан



Бюксы



Круглодонные колбы



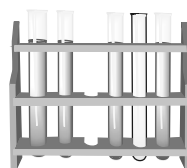
Плоскодонная колба



Колба Бунзена



Мерная колба



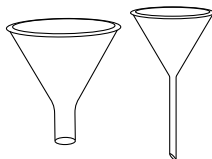
Штатив с пробирка-
ми



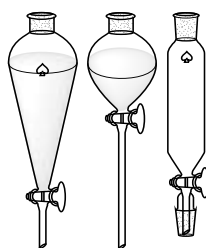
Чашка Петри



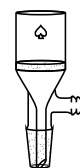
Кювета



Воронки лабораторные



Делительные воронки



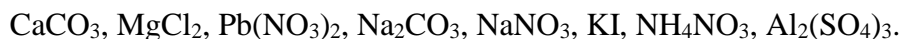
Фильтр Шотта

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Задание 1. В пробирках без этикеток находятся растворы следующих катионов по отдельности: Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Определить катионы в каждой склянке путем внесения порций анализируемых растворов в пламя спиртовки. Оформить результаты проведенного анализа в виде таблицы:

№ пробирки	Цвет пламени	Обнаруженный ион

Задание 2. В пронумерованных пробирках находятся смеси, состоящие из двух солей, взятых из следующего набора веществ:



Пользуясь имеющимися веществами, а также реагентами: водой, растворами гидроксида натрия, серной кислоты, нитрата серебра, фенолфталеина, определите состав каждой пробирки. Запишите уравнения химических реакций.

Задание 3. В пяти пронумерованных пробирках находятся неизвестные окрашенные растворы ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_3 , I_2+KI , CuSO_4 , KMnO_4). Идентифицируйте дающие окраску ионы, используя H_2SO_4 , KOH , $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, KI , Na_2SO_3 . Запишите уравнения проведенных реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ И СХЕМЫ АНАЛИЗА КАТИОНОВ

Для анализа сложных многокомпонентных смесей используют метод последовательного отделения с помощью групповых реагентов небольших групп ионов. Дальнейший анализ этих групп проводят дробным методом, а при необходимости используют дополнительное разделение в каждой группе. Строгую последовательность отделения групп с использованием групповых реагентов называют *систематическим ходом анализа*. Последовательно отделяемые в систематическом ходе анализа группы ионов называют *аналитическими группами*. Они лежат в основе аналитической классификации ионов. На сегодняшний день существует колоссальное количество аналитических групп. Это разнообразие зависит от используемых групповых реагентов и условий осаждения.

Наиболее полно вошли в обиход сероводородная, сульфидно-основная, кислотно-основная и аммиачно-фосфатная схемы качественного анализа катионов.

Классическая сероводородная схема анализа была предложена еще в 1871 году Н.А. Меншуткиным и с тех пор многократно дорабатывалась и совершенствовалась благодаря использованию новых реагентов и методик проведения эксперимента (сульфидно-уротропиновая, сульфидно-основная схемы). Данная схема предполагает деление всех катионов на пять аналитических групп. Исторически сложилось так, что в отечественной аналитической химии порядок нумерации групп соответствует последовательности их изучения студентами в лабораторных практикумах. За рубежом нумерация групп соответствует последовательности их отделения в ходе систематического анализа. В приведенной современной сероводородной схеме сохранена исторически сложившаяся в отечественной литературе нумерация групп, соответствующая порядку их изучения.

I группа: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} – группового реагента нет, поэтому эти катионы остаются в растворе после отделения других групп.

II группа: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} – групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буферном растворе – при нагревании осаждает карбонаты этих катионов.

III группа: Be^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , лантаниды и актиниды – групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – осаждает гидроксиды Al^{3+} и Cr^{3+} и сульфиды остальных катионов.

IV группа: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , AsO_4^{3-} , SbO_4^{3-} – групповой реагент H_2S при $\text{pH} \approx 0,5$ осаждает сульфиды этих катионов.

V группа: Ag^+ , Pb^{2+} и Hg_2^{2+} – групповой реагент HCl – осаждает хлориды этих катионов. Основное неудобство в сероводородной схеме заключается в том, что приходится работать с сульфидами, поэтому неизбежно выделение токсичного сероводорода.

Аммиачно-фосфатный метод анализа катионов основывается на использовании различной растворимости фосфатов в воде, щелочах и кислотах и насчитывает пять групп. Метод имеет ряд недостатков: необходимость открытия большого числа ионов дробными методами, требуется перевод солянокислых растворов в азотнокислые и обратно. Единственное преимущество данной схемы заключается в отсутствии сероводорода и относительно высокой четкости разделения.

Другое дело кислотно-основная схема: простота, легкость в усвоении, реализация принципов систематического анализа. В основе метода лежит различная растворимость хлоридов, сульфатов и гидроксидов, амфотерность некоторых гидроксидов, а также образование растворимых аммиачных комплексов (табл. 13).

Таблица 13. Классификация катионов по кислотно-основной схеме

№ группы	Катионы	Групповой реагент	Состав и свойства осадка и раствора
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Отсутствует	Катионы находятся в растворе
II	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	H_2SO_4 (в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 Осадки нерастворимы в кислотах и щелочах. Ca^{2+} частично остается в растворе
III	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl	AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 Осадки нерастворимы в разбавленных кислотах. Pb^{2+} частично остается в растворе
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cr(VI) , Sn^{2+} , Sn(II) , Sn(IV)	NaOH (избыток) + H_2O_2	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, CrO_4^{2-} , $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$, SnO_3^{2-} , AsO_4^{3-} Находятся в растворе в присутствии избытка NaOH
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , BiO^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb(III) , Sb(V)	NaOH (избыток) + H_2O_2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$ Осадки нерастворимы в избытке NaOH и аммиака.
VI	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	NH_3 (избыток) + H_2O_2	Аммиачные комплексы типа: $[\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{1+}$ ($n=2-6$). Находятся в растворе в присутствии избытка NH_3

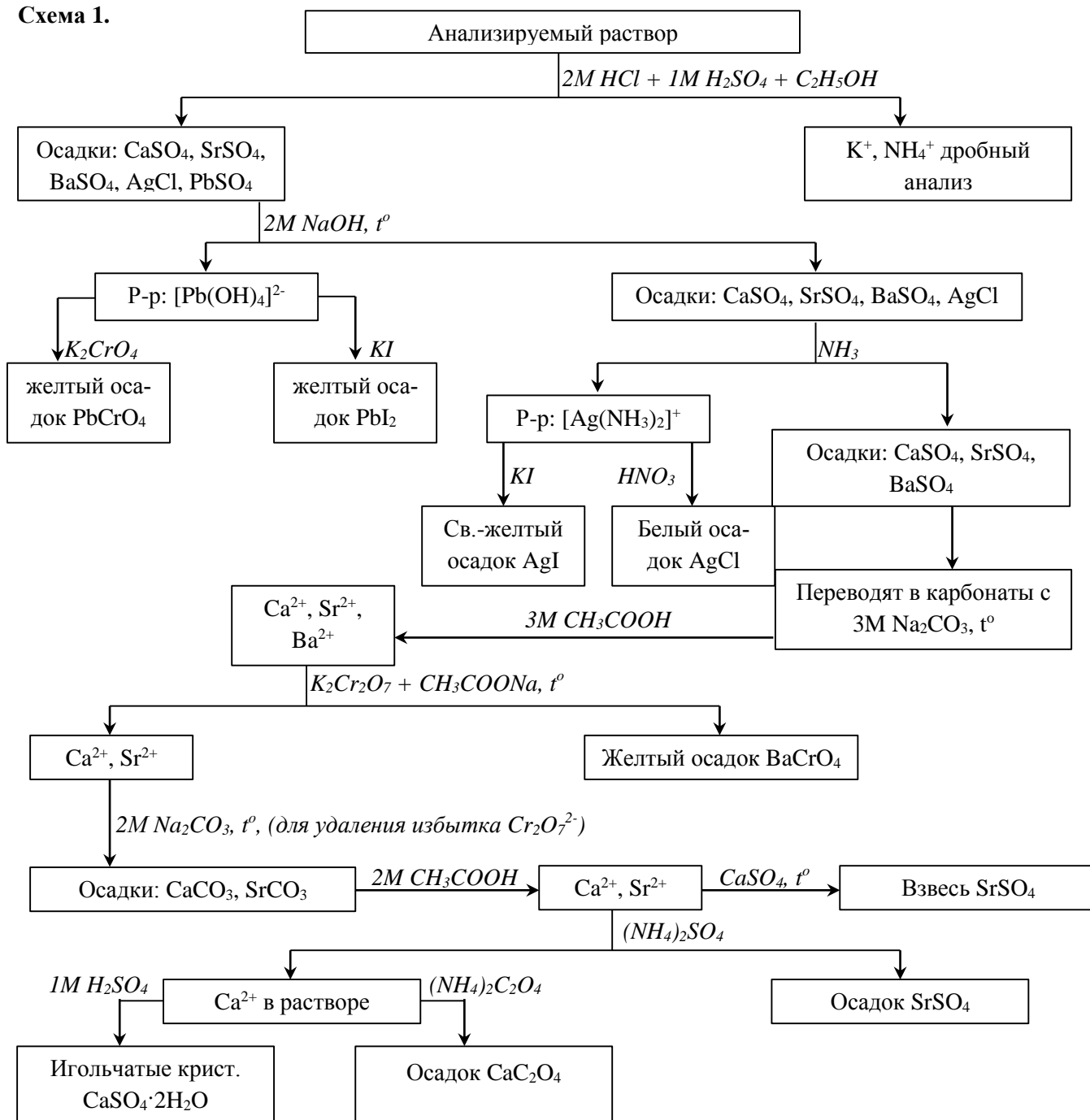
Целью лабораторной работы является разделение катионов согласно кислотно-основной схеме и осуществление качественных реакций для обнаружения каждого отдельного катиона.

МЕТОДИКА

Разделение катионов I-III аналитических групп.

Получите у преподавателя анализируемый раствор №1, содержащий катионы I-III аналитических групп K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} в эквивалентных количествах. Осуществите анализ согласно схеме 1:

Схема 1.

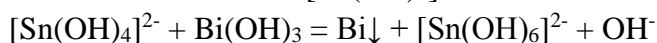
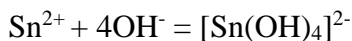


Разделение катионов IV-VI аналитических групп.

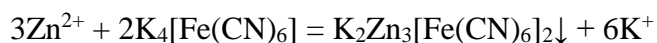
Получите у преподавателя анализируемый раствор №2, содержащий катионы Sn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi(III) , Zn^{2+} , Cr(III, VI) , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} в эквивалентных количествах. К порции полученного раствора №2 добавляют 2М NaOH и 2-3 капли 3% H_2O_2 и нагревают на водяной бане. В результате происходит осаждение гидроксидов: Fe(OH)_3 , Bi(OH)_3 , MnO(OH)_2 , Co(OH)_3 , Cu(OH)_2 , Ni(OH)_2 , Mg(OH)_2 , а все остальные катионы переходят в раствор в виде оксо- и гидроксоформ. *Запишите происходящие явления.*

Обнаружение ионов Sn^{2+} ; Zn^{2+} ; Al^{3+} , CrO_4^{2-} , присутствующих в растворе над осадками гидроксидов, проводят с помощью избирательных реагентов.

Sn^{2+} обнаруживают восстановлением солей Bi(III) до металлического висмута в щелочной среде:



Zn^{2+} реагирует с $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ с образованием осадка:



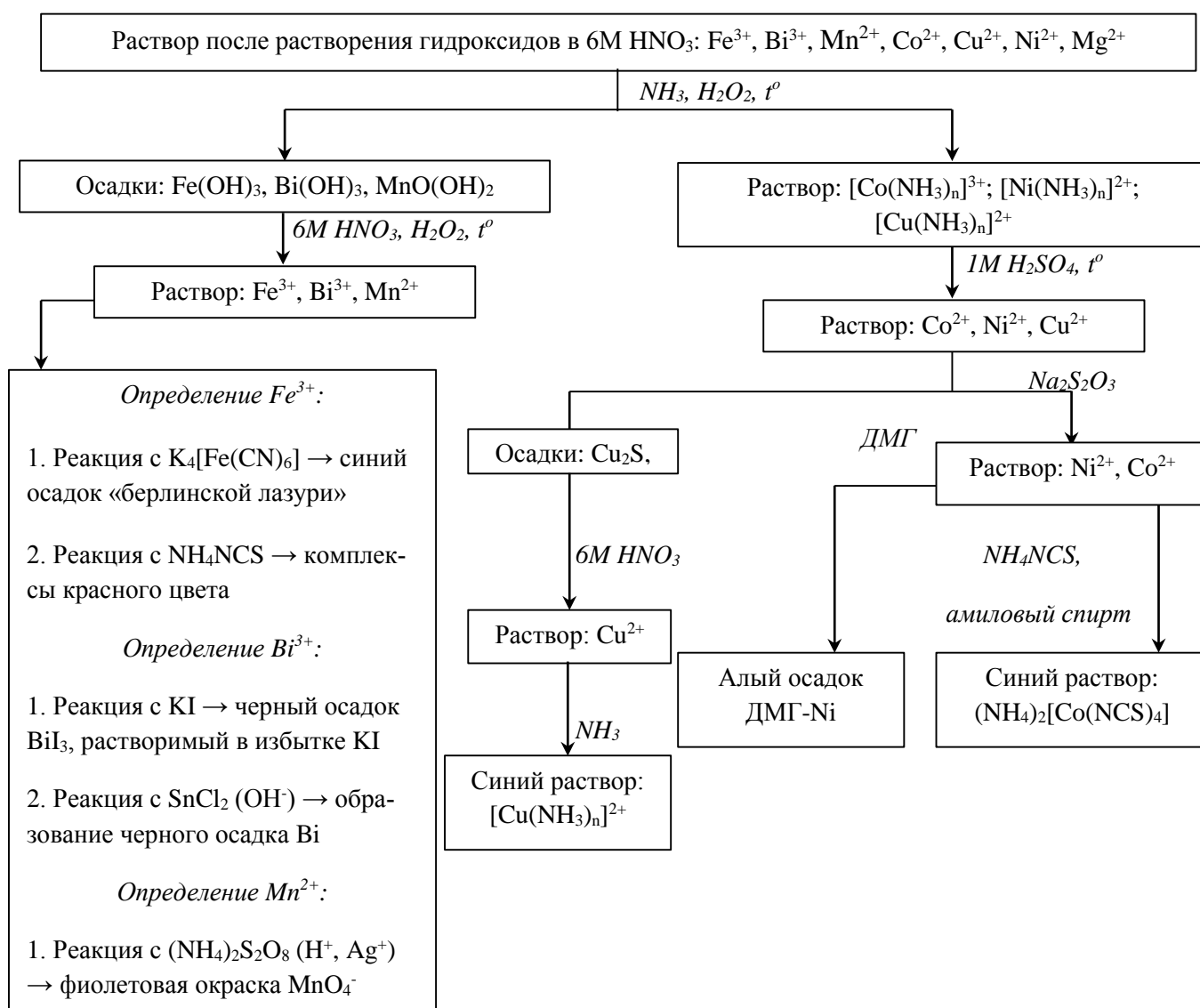
Al^{3+} в слабощелочной среде образует с ализарином S осадок комплекса ярко-красного цвета. Для маскирования ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} используют $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Реакцию выполняют следующим образом: на фильтровальную бумагу наносят каплю маскирующего раствора, затем в центр влажного пятна наносят каплю анализируемого раствора, затем каплю ализарина S и обрабатывают пятно газообразным аммиаком, помещая бумагу над отверстием склянки с концентрированным раствором аммиака. При этом образуется фиолетовое пятно комплекса ализарина S с алюминием.

О присутствии в растворе ионов CrO_4^{2-} можно судить по его желтой окраске. В кислой среде хромат - ионы CrO_4^{2-} переходят в бихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. При действии на подкисленный раствор, содержащий хромат- или бихромат-ионы, перекисью водорода, образуется надхромовая кислота H_2CrO_6 , вследствие чего раствор окрашивается в синий цвет. Поскольку в водном растворе H_2CrO_6 неустойчива, через какое-то время она разлагается с образованием ионов хрома (III) и синяя окраска переходит в зеленую.

Запишите уравнения всех проделанных реакций в ионном виде с указанием окраски растворов и осадков.

Осадки гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ отделяют от раствора и растворяют в 6 М HNO_3 с добавлением H_2O_2 при нагревании на водяной бане, затем проводят анализ полученного раствора согласно схеме 2:

Схема 2.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ АНИОНОВ

Аналитическая классификация анионов по группам, в отличие от аналитической классификации катионов, разработана не столь подробно. Существуют различные классификации анионов, чаще всего деление анионов на группы основано на различной растворимости их солей с ионами серебра и бария, а также их окислительно-восстановительных свойствах в водных растворах. Кроме катионов серебра и бария, для группового разделения анионов используют осаждение катионами Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . Во всех схемах удастся логически разделить на группы только часть анионов, так что любая классификация ограничена и не охватывает все анионы.

Рассмотрим классификацию наиболее распространенных анионов, основываясь на образовании малорастворимых соединений бария и серебра. В рамках такой классификации удастся выделить три аналитические группы анионов (табл. 14).

Таблица 14. Разделение анионов на три аналитические группы

№ группы	Анионы	Групповой реагент	Состав и свойства осадка и раствора
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	BaCl_2 в нейтральной или слабощелочной среде	Образование нерастворимых в воде солей бария. BaSO_4 – нерастворим в кислотах
II	S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , SCN^-	AgNO_3 в 2М HNO_3	Образование нерастворимых в воде и азотной кислоте солей серебра
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Отсутствует	

BaCl_2 с анионами I группы образует неокрашенные малорастворимые соединения – BaSO_3 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaSO_4 и т. д. Первые три из них легко растворяются в HCl и даже в CH_3COOH (объясните почему?), а BaSO_4 не растворяется даже в HCl .

Целью лабораторной работы является обнаружение анионов согласно схеме, основанной на образовании малорастворимых соединений бария и серебра.

Задание 1. У преподавателя получают раствор задачи и исследуют на наличие следующих анионов: фосфата, сульфата, сульфита, сульфида и карбоната. Объясните сущность процессов и явлений, которые могут быть при этом использованы. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Задание 2. В шести выданных пробирках находятся удобрения. Пользуясь имеющимися реактивами установите присутствие каждого из веществ в пробирках:

1. Кальциевая селитра – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
2. Натриевая селитра – NaNO_3
3. Преципитат – CaHPO_4
4. Нитрофос – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$
5. Нитрофоска – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3$
6. Аммофоска – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KCl}$
7. Мочевина – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
8. Тиомочевина – $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$

Реагенты: H_2O , HCl , AgNO_3 , HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaOH , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, фенолфталеин.

Возможные варианты заданий: 1+2+3+4+7+8; 2+3+4+5+7+8; 3+4+5+6+7+8.

Глава 4. Титриметрические методы анализа

4.1. Основные понятия титриметрии

Титрование — это процесс постепенного добавления небольшими порциями стандартного раствора реагента (рабочего раствора) к раствору определяемого вещества.

Количественные определения, осуществляемые титрованием, объединяются под общим названием *титриметрический анализ* или сокращенно — *титриметрия*.

В ходе титрования определяемое вещество взаимодействует с реагентом, добавляемым из специальной тонкой градуированной трубки, называемой *бюреткой* (рис. 8), в виде раствора с известной концентрацией. Такой раствор реагента называется стандартным раствором, а сам реагент – титрантом. В процессе титрования измеряют объем раствора титранта, требуемый для полного взаимодействия с аналитом.

Количество оттитрованного аналита рассчитывают из количества добавленного титранта с учетом стехиометрических соотношений, в которых они взаимодействуют, отсюда вытекают требования к титриметрическим реакциям:



Рисунок 8. Титрование раствора кислоты

- I. Взаимодействие аналита с титрантом должно протекать в соответствии с известным уравнением реакции.
- II. Реакция должна протекать быстро.
- III. Должны отсутствовать побочные взаимодействия.
- IV. В момент завершения реакции в системе должно наблюдаться резкое изменение какого-либо свойства: изменение окраски раствора или изменение физических параметров.
- V. Точка, в которой к титруемому веществу добавлено эквивалентное количество титранта называется точкой эквивалентности. Точка, в которой титрование завершают называется конечной точкой титрования. Объемы титранта в конечной точке титрования и точке эквивалентности должны совпадать в пределах требуемой точности результатов.
- VI. Реакция должна протекать количественно, т.е. равновесие должно быть смещено в сторону конечных продуктов.

Если эти условия хорошо выполняются, то титриметрические методы будут характеризоваться высокой точностью, высокой скоростью определений, простотой и низкой стоимостью.

Стандартный или *рабочий* раствор — это раствор с точно известной концентрацией вещества или с точно известным титром. Стандартный раствор, приготавливаемый растворением точной навески чистого вещества точно соответствующего химической формуле с последующим разбавлением в мерной колбе до точного значения объема, называется *первичным стандартом*. К первичным стандартам относят, например карбонат натрия, тетраборат

натрия, оксалат натрия, йодат калия, бифталат калия, щавелевая кислота, сульфат магния, хлорид натрия.

При растворении навески первичного стандарта в мерной колбе вместимостью V_k можно вычислить любую из концентраций растворенного вещества (X):

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_k}, \left[\frac{\text{г}}{\text{мл}} \right]$$

$$c(X) = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot V_k}, \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$$

$$c(f_{\text{экв}} X) = \frac{m(X) \cdot 1000}{M_{\text{экв.}}(X) \cdot V_k}, \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right]$$

Для облегчения работы промышленность выпускает *стандарт-титры (фиксаналы)*, представляющие собой запаянную ампулу, содержащую точно отмеренное количество вещества. Чаще всего это количество соответствует 0,1 моль эквивалентов вещества. Растворение содержимого такой ампулы в мерной колбе вместимостью 1 л позволяет быстро приготовить 0,1 н. раствор вещества.

Если же чистота вещества оставляет желать лучшего, либо концентрация реактива несет малодостоверные сведения, то готовят раствор с приблизительной концентрацией, а затем этот раствор *стандартизируют* – устанавливают точное значение концентрации. Полученный таким образом раствор называют *вторичным стандартом*. Для стандартизации растворов в этих случаях применяют два способа: титрование *отдельных навесок* и *способ пипетирования*.

Способ отдельных навесок заключается в том, что берут серию близких навесок первичного стандарта с точностью $\pm 0,0002$ г, переносят их количественно в колбы для титрования, растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и титруют стандартизуемым раствором.

Способ пипетирования состоит в том, что точную навеску первичного стандарта переносят в мерную колбу, растворяют и доводят до метки. Затем дозируют полученный раствор в коническую колбу с помощью мерной пипетки. Порцию раствора, содержащую долю растворенной навески называют *аликвотой*. Всего отбирают 3-4 аликвоты и титруют их. В ряде случаев стандартизацию титранта проводят по другому стандартному раствору.

4.2. Расчеты в титриметрии

Для расчетов в титриметрии мы будем использовать главным образом величины молярностей. Рассмотрим в общем виде реакцию



где A – аналит, T – титрант, взаимодействующие в молярном отношении a/t с образованием продуктов P . Отсюда следует, что

$$n_A = n_T \cdot \frac{a}{t}$$

$$n_A = c_T \cdot V_T \cdot \frac{a}{t}$$

$$m_A = n_A \cdot M_A$$

$$m_A = c_T \cdot V_T \cdot \frac{a}{t} \cdot M_A$$

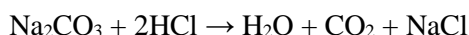
Чтобы рассчитать количество аналита, количество титранта надо умножить на отношение a/t . И наоборот, если необходимо рассчитать количество титранта по известному количеству аналита, последнее необходимо умножить на t/a .

Общее выражение для расчета массовой доли аналита А в образце:

$$\omega_A(\%) = \frac{m_{\text{аналита}}(\text{мг})}{m_{\text{пробы}}(\text{мг})} \cdot 100\% = \frac{n_{\text{аналита}}(\text{ммоль}) \cdot a/t \cdot M_{\text{аналита}}\left(\frac{\text{мг}}{\text{ммоль}}\right)}{m_{\text{пробы}}(\text{мг})} \cdot 100\%$$

$$= \frac{c_{\text{титранта}}(\text{ммоль/мл}) \cdot V_{\text{титранта}}(\text{мл}) \cdot a/t \cdot M_{\text{аналита}}\left(\frac{\text{мг}}{\text{ммоль}}\right)}{m_{\text{пробы}}(\text{мг})} \cdot 100\%$$

Пример 1. Для определения содержания карбоната натрия в технической соде ее навеску массой 0,2740 г оттитровали 0,14 М стандартным раствором соляной кислоты. На титрование израсходовано 35,0 мл этого раствора. Нужно узнать массовую долю карбоната натрия в образце. Уравнение реакции имеет вид



Поскольку карбонат натрия взаимодействует с соляной кислотой в соотношении 1:2, то $a/t = 1/2$. Отсюда следует

$$n_{\text{HCl}} = 0,14 \frac{\text{ммоль}}{\text{мл}} \cdot 35,0 \text{ мл} = 4,9 \text{ ммоль}$$

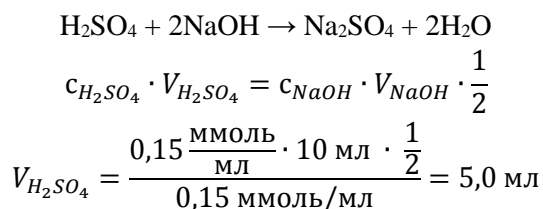
$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 4,9 \text{ ммоль} \cdot 1/2 = 2,45 \text{ ммоль}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2,45 \text{ ммоль} \cdot 105,99 \frac{\text{мг}}{\text{ммоль}} = 259,7 \text{ мг}$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\%) = \frac{259,7 \text{ мг}}{274,0 \text{ мг}} \cdot 100\% = 94,8\%$$

Пример 2. Какой объем (мл) 0,15 М раствора серной кислоты понадобится для взаимодействия с 10 мл 0,15 М раствора гидроксида натрия?

Уравнение реакции имеет вид



4.3. Классификация титриметрических методов

В зависимости от того, какой тип реакции лежит в основе титрования, титриметрические методы можно разделить на четыре группы:

- I. Кислотно-основное титрование: в основе лежит реакция нейтрализации.
- II. Комплексометрическое титрование: в основе лежит образование комплекса.
- III. Окислительно-восстановительное титрование: в основе лежит окислительно-восстановительная реакция.
- IV. Осадительно титрование: в основе лежит реакция, протекающая с образованием осадка.

По принципу выполнения операций титриметрические методы разделяются на четыре способа.

- 1) Способ прямого титрования состоит в непосредственном титровании раствора аналита стандартным раствором титранта.
- 2) Способ реверсивного титрования заключается в титровании стандартного рабочего раствора раствором аналита.

- 3) Обратное титрование – добавление к пробе точно известного количества первого стандартного раствора. Затем непрореагировавший избыток первого стандартного раствора оттитровывают вторым стандартным раствором.
- 4) Способ титрования заместителя состоит в титровании продукта реакции аналита с избытком какого-либо реагента стандартным раствором титранта.

4.4. Кислотно-основное титрования

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция кислоты с эквивалентным количеством основания – нейтрализация:



Метод пригоден только для определения содержания веществ, обладающих кислотными или основными свойствами. В качестве стандартных растворов титрантов используют растворы сильных оснований или кислот (растворы гидроксидов натрия или калия; растворы соляной или серной кислот).

Поскольку в процессе титрования изменяется pH раствора, поэтому удобно изображать график зависимости pH раствора от объема раствора титранта – *кривая титрования* (рис. 9).

Чтобы построить кривую титрования, необходимо рассчитать pH в зависимости от состава раствора на разных стадиях титрования. При расчете концентрации частиц нужно обя-

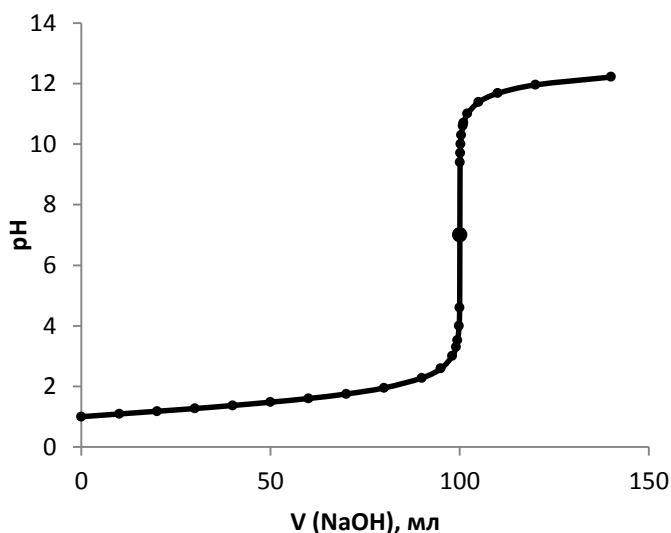


Рисунок 9. Кривая титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH

$\frac{0,1 \text{ М} \cdot 10\%}{100\%} = 0,01 \text{ М}$, тогда $\text{pH} = -\lg 0,01 = 2$. По мере приближения к моменту, когда число эквивалентов добавляемого титранта равно числу эквивалентов аналита – *точке эквивалентности* концентрация H^+ резко уменьшится, что свидетельствует о завершении нейтрализации кислоты, тогда $\text{pH} = 7$, на рис. наблюдается скачок pH. При добавлении еще одной капли NaOH концентрация OH^- резко возрастет. Такой резкий скачок pH позволяет определить окончание реакции.

Т.о. до точки эквивалентности, когда в растворе находится избыток кислоты, справедливо выражение

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{кислоты}} \cdot V_{\text{кислоты}} - c_{\text{основания}} \cdot V_{\text{основания}}}{V_{\text{общий}}} \quad (40)$$

После точки эквивалентности, когда в растворе находится избыток основания, справедливо выражение

$$[H^+] = \frac{c_{\text{основания}} \cdot V_{\text{основания}} - c_{\text{кислоты}} \cdot V_{\text{кислоты}}}{V_{\text{общий}}} \quad (41)$$

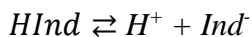
Величина скачка на кривой титрования будет зависеть от концентрации как кислоты, так и основания.

4.4.1. Индикаторы

Момент окончания титрования можно установить при помощи химической реакции или по изменению некоторого физико-химического свойства раствора. В классических вариантах титриметрии чаще всего используют индикаторы — органические красители.

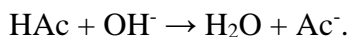
Индикаторами называют вещества, которые при изменении концентрации титранта изменяют свою окраску, степень люминесценции или образуют осадок вблизи точки эквивалентности. Если титрант сам по себе окрашен, специальный индикатор может не потребоваться.

В кислотно-основном титровании индикаторами являются интенсивно окрашенные слабые органические кислоты или слабые основания, работающие по следующему механизму:



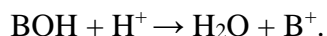
Неионизированная молекула ($HInd$) окрашена в один цвет, а ионизированная (Ind^-) окрашивается в другой цвет. Поскольку диссоциация — это процесс равновесный, то преобладание окрашенной или неокрашенной форм будет зависеть от pH. Для правильного выбора индикатора (табл. 15) необходимо проследить характер кривой титрования, величину скачка титрования и установить pH, соответствующее точке эквивалентности.

1. При титровании сильных кислот и оснований (рис. 10) можно применять любой индикатор с pH интервала перехода в пределах 3,3–10,7 (от метилового оранжевого до фенолфталеина).
2. При титровании слабой кислоты сильным основанием (рис. 11) ситуация осложняется. Уравнение реакции титрования следующее:



В начале титрования образуется буферная система слабая кислота+соль слабой кислоты, поэтому конец титрования наблюдается в интервале pH = 7,74–10. В этих случаях можно использовать, например, индикаторы: феноловый красный, тимоловый голубой, фенолфталеин, тимолфталеин.

3. При титровании слабого основания сильной кислотой (рис. 12):



Тоже образуется буферная система слабое основание+соль слабого основания и конец титрования наблюдается в интервале pH = 4–6,3. В этих случаях можно применять, например, индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый.

4. При титровании многоосновных кислот или многокислотных оснований на кривой титрования (рис. 13) будет несколько скачков с образованием буферных систем, поэтому нужно рассчитывать значения pH для каждой точки эквивалентности и подбирать соответствующий индикатор.

5. Если имеется смесь кислот или оснований, то титрование возможно только при значительной разнице констант их диссоциации. Так, например можно оттитровать соляную ($K_a=10^6$) в смеси с уксусной ($K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$) (рис. 14–15), но нельзя оттитровать смесь уксусной и пропионовой ($K_a=1,3 \cdot 10^{-5}$) кислот, поскольку у последних наблюдается один скачок на кривой титрования из-за близости значений K_a .

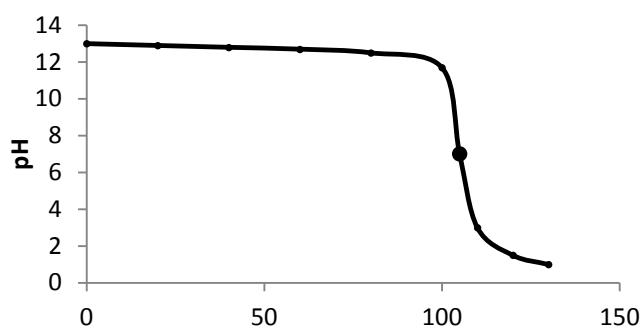


Рисунок 10. Кривая титрования 0,1 М раствора NaOH 0,1 М раствором HCl

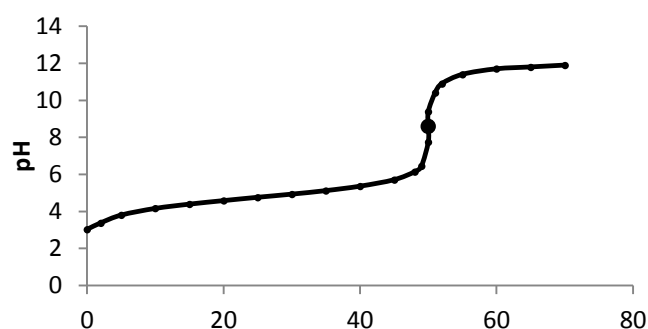


Рисунок 11. Кривая титрования раствора CH_3COOH раствором NaOH

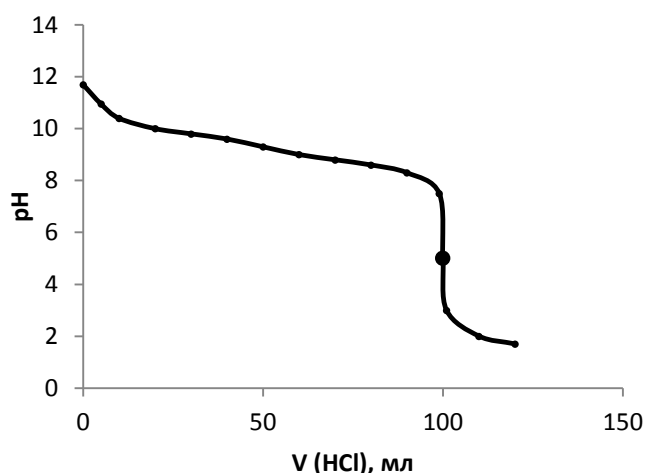


Рисунок 12 Кривая титрования 0,1 М раствора NH_3 0,1 М раствором HCl

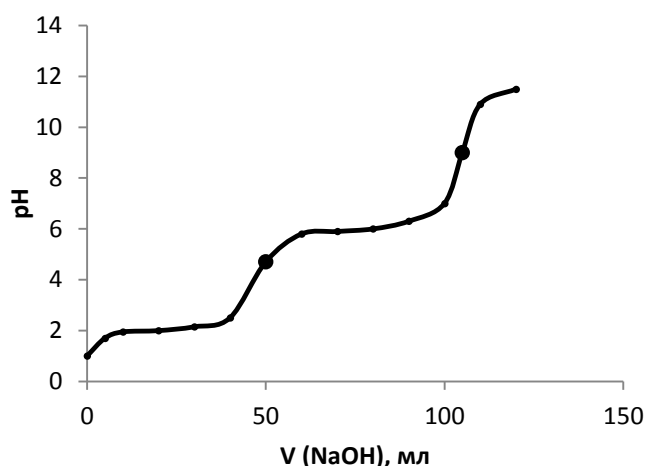


Рисунок 13. Кривая титрования двухосновной кислоты гидроксидом натрия

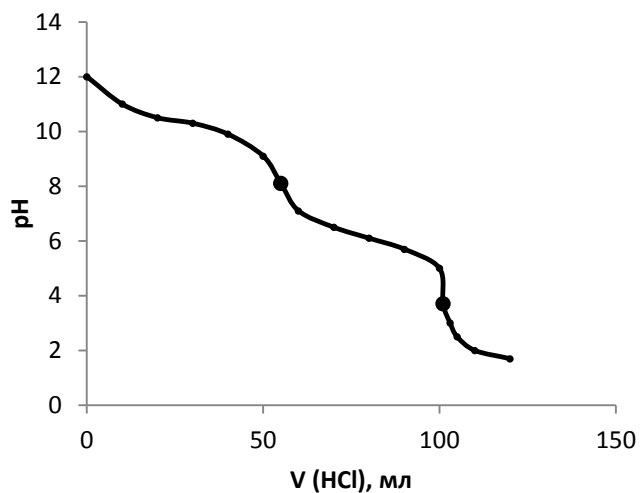


Рисунок 14. Кривая титрования 0,1 М раствора Na_2CO_3 0,1 М раствором HCl

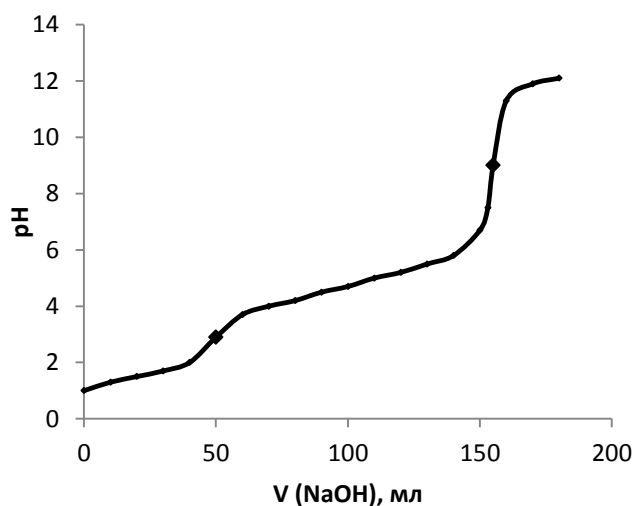


Рисунок 15. Кривая титрования смеси HCl и CH_3COOH 0,1 М раствором NaOH

Таблица 15. Наиболее часто используемые кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Цвет при pH_1	Интервал перехода цвета $pH_1 \div pH_2$	Цвет при pH_2
Метиловый фиолетовый	желтый	0,1–1,5	синий
	синий	1,5–3,2	фиолетовый
Крезоловый красный	красный	0,2–1,8	желтый
	желтый	7,2–8,8	красный
Тимоловый синий	красный	1,2–2,8	желтый
	желтый	8,0–9,6	Синий
Диметиловый желтый	красный	2,9–4,0	желтый
Бромфеноловый синий	желтый	3,0–4,6	синий
Метиловый оранжевый	красный	3,1–4,4	желтый
Ализарин S	желтый	3,7–5,2	фиолетовый
Бромкрезоловый зеленый	желтый	3,8–5,4	синий
Метиловый красный	красный	4,4–6,2	желтый
<i>n</i> -Нитрофенол	бесцветный	4,7–7,9	желтый
Бромтимоловый синий	желтый	6,0–7,6	синий
Феноловый красный	желтый	6,4–8,2	красный
Нейтральный красный	красный	6,8–8,0	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	8,2–10,0	красный
Тимолфталеин	бесцветный	9,4–10,6	синий
Ализариновый желтый	желтый	10,0–12,0	красный
Лакмус	красный	5–8	синий

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТЫ ИЛИ ОСНОВАНИЯ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

МЕТОДИКА

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе и тщательно перемешивают. В зависимости от выданной задачи в качестве титранта используют раствор щелочи (NaOH) или кислоты (HCl).

Растворы кислот и щелочей готовят путём разбавления дистиллированной водой более концентрированных растворов.

Проведение анализа

В колбы для титрования отбирают три аликвоты анализируемого раствора кислоты (основания), добавляют 3 капли соответствующего индикатора (табл. 15).

Исследуемый раствор титруют раствором кислоты или щёлочи известной концентрации до изменения окраски индикатора. Результаты оформляют в виде таблицы:

№ измерения	$V_{\text{титранта}}$	$C_{\text{титранта}}$	$V_{\text{аликвоты}}$

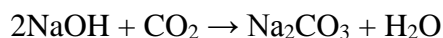
По результатам трёх параллельных определений рассчитывают содержание кислоты (основания) в объёме мерной колбы (в граммах) по формуле:

$$m_X = \frac{V_K}{V_X} \cdot M \cdot f \cdot C_T \cdot V_T, \quad (42)$$

где m_X – масса аналита в объёме колбы, г; V_K – объём используемой мерной колбы, л; V_X – объём аликвоты раствора аналита, л; M – молярная масса аналита, г/моль; f – фактор эквивалентности аналита; C_T – молярная концентрация эквивалента раствора титранта, М; V_T – объём раствора титранта, пошедший на титрование аликвоты раствора аналита, л.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ И КАРБОНАТА НАТРИЯ ПРИ ИХ СОВМЕСТИМНОМ ПРИСУТСТВИИ

Гидроксид натрия на воздухе поглощает диоксид углерода и частично превращается в карбонат:

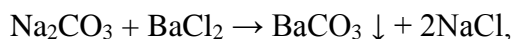


Поэтому гидроксид натрия, как в твердом состоянии, так и в растворе, содержит примеси карбоната натрия. Определение содержания гидроксида и карбоната натрия в смеси можно провести двумя способами:

- 1) фиксированием двух точек эквивалентности (обладает невысокой точностью из-за трудности фиксирования точки эквивалентности);
- 2) с применением осаждения карбонат-ионов.

Способ с применением осаждения карбонат-ионов

При титровании смеси гидроксида и карбоната натрия кислотой в присутствии метилового оранжевого, устанавливают объем кислоты, эквивалентный содержанию обоих компонентов. Если анализируемый раствор обработать небольшим избытком хлорида бария, карбонат-ион осаждается:



а оставшуюся в растворе щелочь можно оттитровать кислотой, не отфильтровывая осадка BaCO_3 . При этом нельзя использовать индикаторы, имеющие интервал перехода окраски при $\text{pH} < 7$, так как если заканчивать титрование в кислой среде, не только нейтрализуется щелочь, но и растворяется карбонат бария. Поэтому в качестве индикатора необходимо использовать фенолфталеин.

МЕТОДИКА

Анализируемый раствор, содержащий смесь NaOH и Na_2CO_3 , доводят до метки предварительно прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой в мерной колбе.

Аликвоту анализируемого раствора помещают в колбу для титрования, прибавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором кислоты до перехода окраски из желтой в оранжевую.

Вновь отбирают аликвоту анализируемого раствора, прибавляют к ней 10 мл 10 %-ного раствора хлорида бария, 3 капли раствора фенолфталеина и, не фильтруя, сразу же титруют раствором кислоты до исчезновения малиновой окраски.

Проводят три параллельных определения. По данным титрования вычисляют содержание гидроксида натрия и карбоната натрия в анализируемом растворе в граммах:

$$m_{\text{NaOH}}(\text{г}) = \frac{V_{T_2} \cdot C_T \cdot M_{\text{NaOH}} \cdot V_K}{V_A \cdot 1000};$$
$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(\text{г}) = \frac{(V_{T_2} - V_{T_1}) \cdot C_T \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_K}{V_A \cdot 1000},$$

где V_{T_1} , V_{T_2} – объемы пошедшей на титрование кислоты до осаждения и после осаждения карбоната соответственно, мл; C_T – концентрация кислоты, моль/л; V_K , V_A – объем колбы и аликвоты соответственно, мл.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Кислотная реакция молока обусловлена присутствием казеина, кислых солей фосфорной и лимонной кислот, углекислого газа. Под влиянием молочнокислых бактерий в молоке

образуется молочная кислота. Кислотность молочных продуктов определяется по объему (мл) 0,1М раствора гидроксида натрия, необходимого для нейтрализации кислот в 100 мл молока; кислотность выражается в градусах Тернера ($^{\circ}T$). Кислотность свежего молока - около 16-18 $^{\circ}T$; если кислотность достигает 27-30 $^{\circ}T$, то при кипячении молоко свертывается.

Иногда кислотность молока и молочных продуктов выражают содержанием молочной кислоты ($M_r=90$; % по массе); 1 мл 0,1М раствора NaOH соответствует 0,009 г молочной кислоты. Если, например, кислотность равна 20 $^{\circ}T$, значит в 100 г молока содержание кислот в пересчете на молочную кислоту составляет $20 \cdot 0,009 = 0,18$ г или 0,18 %.

МЕТОДИКА

Для определения кислотности молока в колбу для титрования помещают пипеткой 10 мл молока, доливают 20 мл воды, 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH. Сначала добавляют 1 мл раствора NaOH, затем титрант прибавляют по каплям при перемешивании до появления устойчивой розовой окраски.

Кислотность (K , $^{\circ}T$) вычисляют по формуле:

$$K = \frac{V_T \cdot C_T}{V_A} \cdot \frac{V_K}{0,1} \quad (43)$$

где V_T – объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование молока, мл; C_T – концентрация раствора NaOH, моль/л; V_A – объем молока, взятый для титрования, мл; V_K – объем мерной колбы, мл; 0,1 – коэффициент пересчета кислотности молока на объем 0,1 моль/л раствора NaOH.

Для определения кислотности простокваши и кефира анализируемый продукт гомогенизируют, отбирают пипеткой 10 мл и переносят в колбу для титрования. Пипетку промывают 20 мл дистиллированной воды, промывные воды помещают в ту же колбу, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют при помешивании раствором NaOH до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Кислотность анализируемого продукта вычисляют по формуле (43). Более точные результаты получают при отборе пробы простокваши или кефира на аналитических весах.

При определении кислотности мороженого на аналитических весах в колбе для титрования взвешивают 5 г анализируемого продукта, добавляют 30 мл воды, 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором NaOH до устойчивой розовой окраски. Если мороженое имеет собственную окраску, то титруют до появления иной окраски по сравнению с контрольной пробой, для приготовления которого 5 г мороженого растворяют в 30 мл воды.

Кислотность мороженого вычисляют по формуле:

$$K = \frac{V_T \cdot C_T}{m_A} \cdot \frac{1000}{0,1},$$

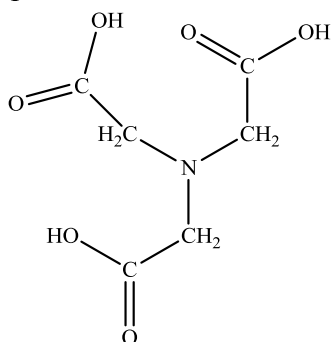
где V_T - объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование, мл; C_T - концентрация раствора NaOH, моль/л; m_A – масса навески мороженого, г; 0,1 - коэффициент пересчета кислотности молока на объем 0,1 моль/л раствора NaOH.

4.5. Метод комплексонометрического титрования

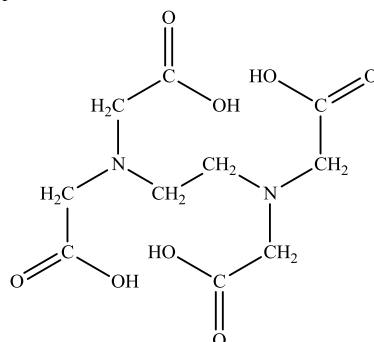
Комплексометрия – метод количественного титриметрического анализа, основанный на различных реакция образования комплексных соединений. Простые комплексообразующие реагенты, например, аммиак, используют редко ввиду трудности индикации конечных точек титрования. Чаще всего в комплексонометрическом титровании используют *комплексоны* – полидентатные реагенты, имеющие в своем составе основные и кислотные группы (до-

норы и акцепторы), благодаря чему с ионами металлов они образуют *хелаты*. Титрование хелатообразующим реагентом называют *комплексометрией*.

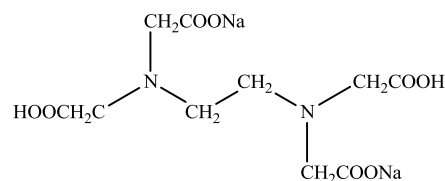
Синтезировано большое число различных комплексонов, однако наиболее распространенными титрантами являются аминополикарбоновые кислоты и их соли (рис. 16), например, соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.



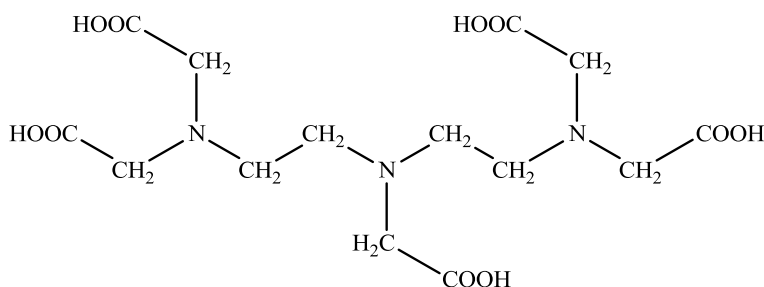
(1) Нитрилотриуксусная кислота (НТУ, трилон А), H_3Y , комплексон I



(2) Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ), H_4Y , комплексон II



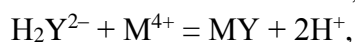
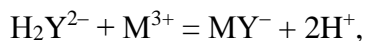
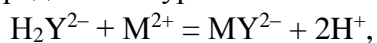
(3) Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б), Na_2H_2Y , комплексон III



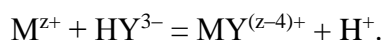
(4) Диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА, трилон С)

Рисунок 16. Формулы комплексонов

Хорошая растворимость ЭДТА (11 г на 100 мл воды) сделала применяемой это соединение более чем в 90% анализов. С ионами металлов, заряд которых +2 и выше, ЭДТА образует хелаты. Схематические реакции комплексона III с ионами металлов разного заряда в кислой среде ($pH = 4-5$) можно представить уравнениями:



а в щелочных растворах:



Из приведенных уравнений следует, что ЭДТА с ионами металлов всегда реагирует в молярном отношении 1 : 1, т.е. на 1 моль катиона металла требуется 1 моль ЭДТА. При этом в зависимости от pH раствора титрант преимущественно находится в формах:

pH	<1,9	1,9-2,7	2,7-6,2	6,2-10,3	>10,3
форма	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}

Для обеспечения полноты протекания реакции ионы водорода связывают буферным раствором, который предварительно добавляют к титруемому раствору. При титровании в кислых средах обычно используют ацетатный, а при титровании в щелочных средах — аммиачный буферный раствор. Комплексонометрия является основным методом количественного определения почти всех ионов металлов. Из рис. 17 следует, что четырех- и трехзаряд-

ные ионы металлов можно титровать при рН 1-3, двухзарядные ионы при рН 5-6, а щелочноземельные металлы при рН>8.

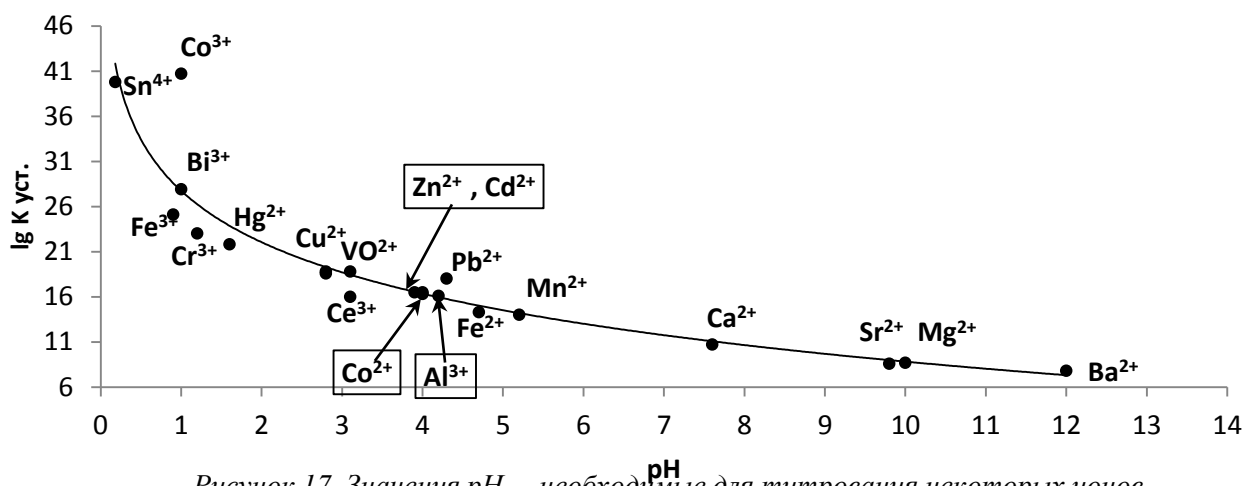


Рисунок 17. Значения pH_{min} необходимые для титрования некоторых ионов металлов раствором ЭДТА
[Юрист И.М., Талмуд М.М. Селективное комплексонометрическое титрование М.: Наука, 1993]

Ход комплексонометрического титрования описывается кривой титрования, построенной в координатах $pM = -\lg [M]$ как функция от объёма раствора титранта (рис. 18). Конечную точку титрования регистрируют по изменению окраски индикатора, добавленного после введения буферного раствора.

Для регистрации конца титрования в комплексонометрии используют металлохромные индикаторы — органические красители, образующие с ионами металла интенсивно окрашенные комплексные соединения. Окраска большинства комплексонометрических металлоиндикаторов зависит от рН раствора (табл. 16). Выбрав оптимальный состав буферного раствора, подбирают индикатор так, чтобы константа устойчивости его комплекса с металлом была несколько меньше, чем трилонатного комплекса металла в этих условиях.

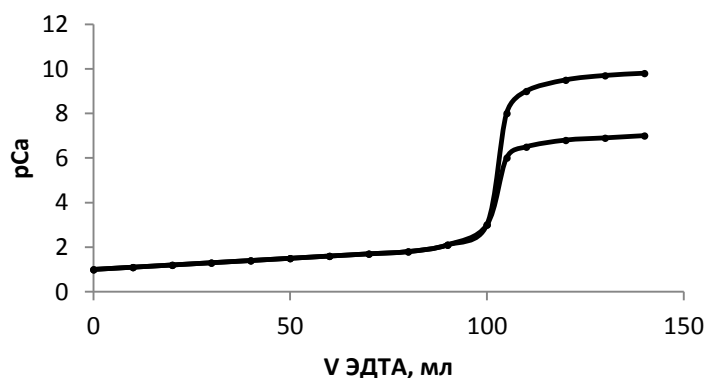


Рисунок 18. Кривые титрования 0,1 М раствора Ca^{2+} 0,1 М раствором $Na_2H_2Y_2$ при рН 7 и 10

Таблица 16. Распространенные металлохромные индикаторы

Индикатор	Определяемые ионы	рН	Изменение окраски $MInd/Ind$
Ализариновый красный S	Sc^{3+}	2	Красная/зеленая
	Th^{4+}, Y^{3+}	4-6	Розовая/желтая
Ализаринкомплексон	$Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	4	Красная/желтая
	$Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$	10	Синяя/красная
Алюминон	Al^{3+}	4,4	Красная/сине-фиолетовая

Индикатор	Определяемые ионы	pH	Изменение окраски MInd/Ind
Алюминон	Fe ³⁺	1-2	Фиолетовая/бесцветная
Арсеназо	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	10	Фиолетовая/красно-оранжевая
	Актиниды (Th, U, Pu)		
Ксиленоловый оранжевый	Bi ³⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Sc ³⁺ , Tl ³⁺ , Zn ²⁺	1-6	Розово-красная/желтая
	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺	10	Сине-фиолетовая/серая
Мурексид	Ag ⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	8-12	Желтая/пурпурно-фиолетовая
Эриохромовый черный Т	Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Ca ²⁺	8-10	Винно-красная/сине-голубая

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

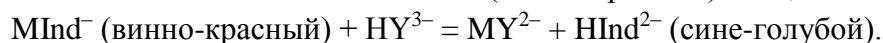
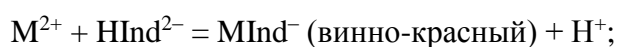
Жёсткость воды — совокупность свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей, так называемых «солей жёсткости», главным образом, солей кальция и магния (гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов). Вода с большим содержанием (>10 ммоль/л) таких солей называется *жёсткой*, с малым содержанием (<2 ммоль/л) — *мягкой*. Различают *временную (карбонатную) жёсткость*, обусловленную гидрокарбонатами кальция и магния (Ca(HCO₃)₂; Mg(HCO₃)₂), и *постоянную (некарбонатную) жёсткость*, вызванную присутствием других солей, не выделяющихся при кипячении воды: в основном, *сульфатов и хлоридов*.

Термин «жёсткая» по отношению к воде исторически сложился из-за свойств тканей после их стирки с использованием мыла на основе жирных кислот. Ткань, постиранная в жёсткой воде, более жёсткая на ощупь. Этот феномен объясняется, с одной стороны, сорбцией тканью кальциевых и магниевых солей жирных кислот, образующихся в процессе стирки. С другой стороны, волокна ткани обладают ионообменными свойствами, и, как следствие, свойством сорбировать многовалентные катионы. Жёсткая вода при умывании сушит кожу, в ней плохо образуется пена при использовании мыла. Использование жёсткой воды вызывает появление осадка (накипи) на стенках чайников, в трубах и т. п. В то же время, использование слишком мягкой воды может приводить к коррозии труб.

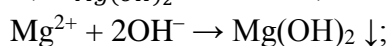
Общую жесткость воды определяют прямым титрованием пробы стандартным раствором комплексона III в среде аммично-хлоридного буфера (pH=10).

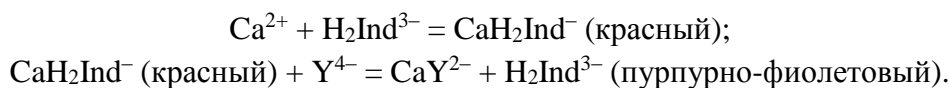
Задание: рассчитайте соотношение концентраций NH₄Cl и NH₄OH, которые содержатся в 1 л буфера имеющего pH=10.

В конечной точке титрования происходит разрушение окрашенных комплексов кальция и магния с хромом черным (или эриохромом черным Т), который используется в качестве металлоиндикатора:



Затем определяют содержание ионов кальция, титруя вторую порцию пробы в сильно-щелочной среде (pH > 12) с индикатором мурексидом (H₂Ind³⁻). Ионы магния в этих условиях осаждаются в виде гидроксида (PР_{Mg(OH)₂} = 6 · 10⁻¹⁰) и с титрантом не взаимодействуют:





МЕТОДИКА

Анализируемый раствор разбавляют до метки дистиллированной водой в колбе и тщательно перемешивают. В коническую колбу для титрования отбирают аликвоту 25 мл, добавляют 10 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора ($\text{pH} = 10$) и 3 капли индикатора хрома черного. Раствор приобретает винно-красный цвет. Титруют раствором комплексона III при интенсивном перемешивании до перехода окраски раствора в синеватую.

Затем в колбу для титрования отбирают аликвоту 25 мл, прибавляют 10 мл 2 М раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя индикатора мурексида. Титруют раствором комплексона III при тщательном перемешивании до перехода окраски из красной в пурпурно-фиолетовую.

Проводят три параллельных определения. По данным титрования вычисляют содержание ионов кальция и магния (z) в объеме мерной колбы и общую жесткость воды $\mathcal{J}_{\text{общ}}$ (ммоль/л):

$$m_{\text{Ca}^{2+}}(\text{г}) = \frac{V_{T_2} \cdot C_T \cdot M_{\text{экв. Ca}^{2+}} \cdot V_K}{V_A \cdot 1000},$$

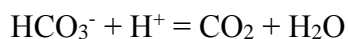
$$m_{\text{Mg}^{2+}}(\text{г}) = \frac{(V_{T_1} - V_{T_2}) \cdot C_T \cdot M_{\text{экв. Mg}^{2+}} \cdot V_K}{V_A \cdot 1000},$$

где V_{T_1} - объем ЭДТА, пошедший на титрование с эриохромовым черным Т, мл; V_{T_2} - объем ЭДТА, пошедший на титрование с мурексидом, мл; C_T - концентрация ЭДТА, моль/л; $M_{\text{экв.}}$ - молярная масса эквивалента, г/моль; V_K - объем колбы, мл; V_A - объем аликвоты, мл.

$$\mathcal{J}_{\text{общ. ммоль/л}} = f \cdot (C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Mg}^{2+}}) \quad (44)$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ И НЕКАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

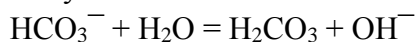
Карбонатную жесткость воды определяют титрованием исследуемой воды раствором соляной кислоты. При этом растворенные в воде гидрокарбонаты количественно реагируют с соляной кислотой по уравнению:



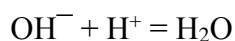
МЕТОДИКА

В две конические колбы помещают по 25 мл анализируемой воды. Добавляют к исследуемой воде 2-3 капли раствора индикатора метилового оранжевого. Метилоранжевый изменяет свою окраску от красной при $\text{pH} < 3$ до желтой при $\text{pH} > 4$. В точке перехода метилоранжевый имеет оранжевую окраску.

Анион HCO_3^- в воде гидролизуеться:



Поэтому вода, содержащая гидрокарбонаты кальция и магния, имеет щелочную среду. Индикатор метилоранжевый, добавленный к исследуемой воде, окрашивает ее в желтый цвет. При титровании исследуемой воды раствором соляной кислоты протекает реакция нейтрализации:



Количество ионов OH^- эквивалентно концентрации ионов HCO_3^- , следовательно, и концентрации гидрокарбонатов кальция и магния.

Оттитруйте подготовленную пробу раствором соляной кислоты известной концентрации при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не приобретет оранжевую окраску (но не розовую!).

Карбонатную или временную жесткость воды (ммоль/л) рассчитайте, используя закон эквивалентов:

$$J_{\text{карб. ммоль/л}} = 1000 \cdot \frac{V_T \cdot C_T}{V_A}, \quad (45)$$

где V_A – объем анализируемой воды, мл; V_T – объем раствора соляной кислоты, мл; C_T – концентрация раствора HCl , моль/л; 1000 – коэффициент перевода моль/л в ммоль/л.

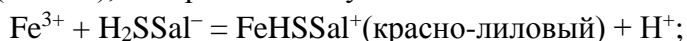
Некарбонатную жесткость воды ($J_{\text{НК}}$) определяют по разности:

$$J_{\text{НК}} = J_{\text{общ.}} - J_{\text{карб.}} \quad (46)$$

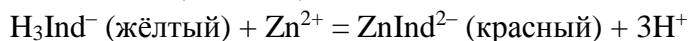
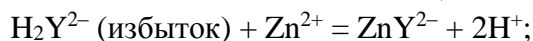
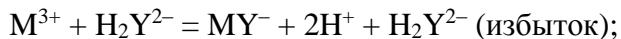
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) И АЛЮМИНИЯ

Определения ионов железа (III) и алюминия осуществляют в два этапа.

На первом этапе определяют содержание ионов железа (III) прямым титрованием стандартным раствором комплексона III в кислой среде ($\text{pH} = 1,7 \pm 0,1$). При этом в конечной точке титрования происходит разрушение окрашенных комплексов железа (III) с сульфосалициловой кислотой (H_2SSal), которая используется в качестве металлоиндикатора:



На втором этапе определяют суммарное содержание ионов железа (III) и алюминия обратным титрованием. Для этого к пробе добавляют в стандартный раствор комплексона III, избыток которого оттитровывают стандартным раствором ацетата цинка в присутствии уротропина ($\text{pH} = 5-6$). В конечной точке титрования происходит образование окрашенного комплекса ионов цинка с металлоиндикатором ксиленоловым оранжевым (H_3Ind^-):



Содержание ионов алюминия определяют по разности двух определений: 1) суммы ионов железа (III) и алюминия и 2) ионов железа (III).

МЕТОДИКА

Анализируемый раствор доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе и тщательно перемешивают.

На первом этапе проводят *определение содержания ионов железа (III)* в пробе. В три колбы для титрования отбирают три аликвоты анализируемого раствора по 10 мл, в каждую колбу, добавляют 3 мл 20 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты. При этом образуются окрашенные сульфосалицилатные комплексы железа (III) преимущественно состава 1:1. Раствор имеет красно-лиловую окраску, его осторожно нейтрализуют раствором аммиака (1:1) до появления красно-бурого оттенка ($\text{pH} = 2-2,5$). Затем добавляют ещё 3 мл сульфосалициловой кислоты. Раствор снова должен стать красно-лиловым. При этом устанавливается необходимое для титрования раствора ионов железа (III) значение $\text{pH} = 1,7 \pm 0,1$.

Приготовленные растворы нагревают приблизительно до 50°C и медленно титруют раствором комплексона III до появления жёлтой или слабо-жёлтой окраски комплексоната железа (III). При титровании более горячих растворов возможна погрешность за счёт взаимодействия ионов алюминия с комплексом III. При малых концентрациях ионов железа

для титрования используют 0,01 М раствор комплексона III. Результаты параллельных титрований должны различаться не более чем на 0,1 мл.

$$m_{Fe}(г) = \frac{V_T \cdot C_T \cdot M_{Fe} \cdot f \cdot V_K}{V_A}$$

Далее выбирают оптимальный объём аликвоты пробы для определения суммарного содержания ионов железа (III) и алюминия. Для этого в колбу для титрования отбирают аликвоту анализируемого раствора объёмом 5–10 мл, добавляют 20–25–30 мл 0,025 М раствора комплексона III и нагревают раствор почти до кипения. Затем анализируемый раствор охлаждают под струей холодной водопроводной воды, добавляют 1 каплю раствора метилового оранжевого и по каплям приливают 2 М раствор аммиака до перехода окраски из розово-оранжевой в оранжевую (но не в жёлтую!), что соответствует pH около 4. Раствор кипятят ещё 2–3 мин для полного перехода металлов в комплексонаты, охлаждают водопроводной водой и добавляют 5 мл 20 %-ного раствора уротропинового буфера с pH 5,5 и на кончике шпателя — ксиленоловый оранжевый. Окраска раствора должна быть жёлтой, характерной для свободного металлоиндикатора. При этом комплексон III полностью связывает ионы алюминия и железа (III). Розово-красная окраска раствора, характерная для комплексов металлов с металлоиндикатором, означает, что объём аликвотной пробы был выбран неправильно и прибавленного раствора комплексона III недостаточно для связывания ионов алюминия и железа (III) в комплексонаты. В этом случае следует уменьшить объём аликвотной порции пробы и/или увеличить объём добавляемого раствора комплексона III и повторить вышеописанные операции.

Титруют приготовленный раствор, содержащий избыток комплексона III, стандартным раствором ацетата цинка до появления в растворе розово-красной окраски, характерной для комплекса ионов цинка с металлоиндикатором (при обратном титровании аналитическим сигналом служит начало перехода окраски металлоиндикатора). На титрование должно расходоваться не менее 10 мл раствора ацетата цинка. Если на титрование идет меньший объём раствора титранта, то в этом случае следует также увеличить объём добавляемого комплексона III или уменьшить объём аликвоты пробы.

Если объём аликвотной порции пробы был выбран правильно, то в колбы для титрования отбирают три аликвоты пробы и проводят *определение суммарного содержания ионов алюминия и железа (III)* по вышеописанной методике с учётом выбранных условий анализа.

По результатам титрования рассчитывают содержание ионов железа (III) и алюминия в объёме мерной колбы.

$$m_{Fe+Al}(г) = \frac{(V_{T_1} - V_{T_2}) \cdot C_T \cdot M_{Al+Fe} \cdot f \cdot V_K}{V_A}$$

4.6. Окислительно-восстановительное титрование

Окислительно-восстановительным титрованием называют количественное определение веществ титрованием стандартными растворами окислителей или восстановителей.

В основе метода лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования.

Поскольку элементы могут находиться в растворе в разных степенях окисления, поэтому до начала титрования нужно количественно перевести определяемое вещество в одну степень окисления, подходящую для взаимодействия с титрантом. Для этого используют

окислители или восстановители более сильные, чем определяемые вещества, при этом избыток этих вспомогательных реагентов должен быть удален из раствора полностью и быстро.

Кривые титрования строят в координатах $E_{Ox/Red} = f(V_{титранта})$, исходя из уравнения Нернста:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\Pi c_{Red}}{\Pi c_{Ox}},$$

общий вид кривой окислительно-восстановительного титрования представлен на рис. 19.

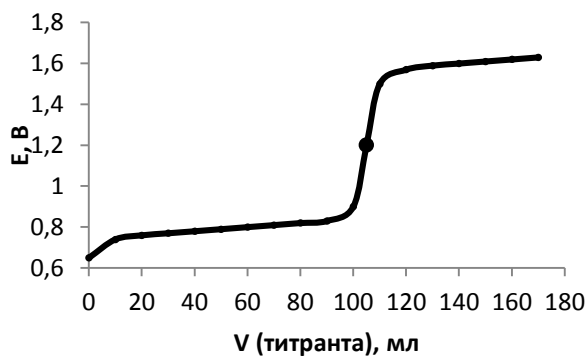


Рисунок 19. Кривая окислительно-восстановительного титрования

Для определения точки эквивалентности используют:

- 1) окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы), изменяющие цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала системы;
- 2) специфические индикаторы, изменяющие свой цвет при появлении избытка титранта или исчезновении определяемого вещества;
- 3) инструментальные методы (потенциометрическое титрование).

Крахмал – специфический индикатор, реагирующий на присутствие свободного йода, вернее трийодидионов I_3^- , при комнатной температуре синее. Появление синей окраски крахмала связано с адсорбцией I_3^- на амилазе, входящей в состав крахмала.

Иногда в качестве индикатора используют *тиоцианат аммония* – при титровании солей железа(III). В точке эквивалентности титруемый раствор из красного становится бесцветным.

При титровании раствором *перманганата калия* сам титрант играет роль индикатора. При малейшем избытке $KMnO_4$ раствор окрашивается в розовый цвет.

Редокс-индикаторы делятся на: *обратимые* и *необратимые*. *Обратимые индикаторы* – обратимо изменяют свой цвет при изменении потенциала системы (например ферроин). *Необратимые индикаторы* – подвергаются необратимому окислению или восстановлению, в результате чего цвет индикатора изменяется необратимо (например метиловый оранжевый).

4.6.1. ДИХРОМАТОМЕТРИЯ

В дихроматометрии рабочим раствором является дихромат калия $K_2Cr_2O_7$. Достоинством метода является то, что рабочий готовят по точной навеске чистого препарата дихромата калия, приготовленные растворы устойчивы при хранении длительное время. Дихроматометрию используют для определения железа и органических компонентов воды или почвы. Индикатором обычно служат редокс-индикаторы — дифениламин и его производные.

В основе метода лежит реакция восстановления в кислой среде дихромат-иона до иона трехвалентного хрома:

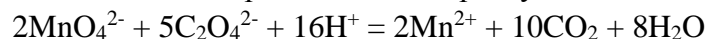


4.6.2. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

В перманганатометрии в качестве рабочего раствора применяют титрованный раствор перманганата калия $KMnO_4$. Твердый перманганат калия всегда загрязнен диоксидом марганца и поэтому приготовить стандартный раствор перманганата по точной навеске нельзя.

Водные растворы перманганата неустойчивы из-за способности перманганат-иона окислять воду и примеси органических веществ, находящихся в ней. Разложение его ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот и оснований, диоксида марганца, ионов марганца (II). В отсутствии этих факторов раствор перманганата сохраняется довольно хорошо.

Раствор готовится следующим образом: техническую навеску перманганата калия, взятую из расчета получения 0,05 М ($\frac{1}{5}$ KMnO₄) раствора, растворяют в необходимом количестве дистиллированной воды и дают отстояться в течение недели. Отстоявшийся раствор аккуратно сливают с осадка диоксида марганца и стандартизуют оксалатом натрия:



Перманганатометрия — один из лучших способов определения железа в разных объектах; также можно определять ионы, образующие малорастворимые оксалаты (Ca, Mg, Zn, Ba, Pb, Ag, Sr, Co, Th) способом обратного титрования или титрования заместителя. В основе метода лежит реакция восстанавливается перманганат-ионов в кислой среде до иона Mn²⁺:



Существуют некоторые сложности в применении перманганат-иона в присутствии хлорид-ионов, поскольку при комнатной температуре перманганат окисляет хлорид-ион до хлора, поэтому на практике добавляют смесь (смесь Циммермана – Рейнгардта), содержащую марганец (II), для уменьшения окислительного потенциала перманганата, и фосфорную кислоту, для связывания железа (III) в комплекс.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ Fe²⁺ В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ПЕРМАНГАНОМЕТРИИ

В основе перманганатометрического метода определения двухвалентного железа лежит реакция:



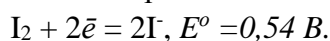
Полученный для анализа раствор разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до метки, перемешивают и отбирают аликвоту 25 мл, добавляют 10 мл 2 М серной кислоты и титруют раствором перманганата калия до устойчивой розовой окраски.

Титрование повторяют 2-3 раза и далее рассчитывают массу железа в исследуемом растворе:

$$m_{\text{Fe}^{2+}}(\text{г}) = \frac{V_T \cdot C_T \cdot M_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_K}{V_A \cdot 1000}$$

4.6.3. ЙОДОМЕТРИЯ

Йодометрические методы основаны на реакции:



Йод является окислителем средней силы и поэтому данную систему используют как для определения окислителей, так и для определения восстановителей. Реализуют способы обратного титрования и титрования заместителя: к раствору определяемого восстановителя добавляют избыток раствора йода в иодиде калия (в воде растворимость йода не превышает 0,001 М):

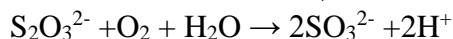
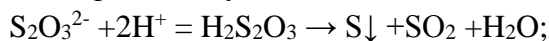


или к раствору определяемого окислителя добавляют избыток раствора иодида калия. В любом случае йодометрическое определение заканчивают титрованием находящегося в растворе йода стандартным раствором тиосульфата натрия.

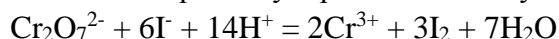
Йодометрия — лучший и самый точный метод определения сравнительно больших количеств меди (в сплавах и рудах): $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI}\downarrow + \text{I}_2$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11. СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ПО ДИХРОМАТУ КАЛИЯ

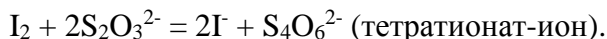
Тиосульфат натрия не является первичным стандартным веществом, так как его исходный препарат загрязнен сульфатом натрия. Растворы тиосульфата натрия не устойчивы при подкислении и окисляются кислородом воздуха:



Титровать тиосульфат непосредственно дихроматом калия нельзя, поскольку он реагирует со всеми сильными окислителями нестехиометрично. В связи с этим применяют метод замещения, сначала проводя стехиометрическую реакцию между дихроматом и йодидом:



Йод, выделившийся в количестве, эквивалентном дихромату, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата:



Конечную точку титрования фиксируют с помощью крахмала.

МЕТОДИКА

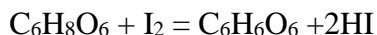
В коническую колбу для титрования вносят 10 мл серной кислоты, 10 мл раствора йодида калия (раствор должен оставаться бесцветным) и пипеткой 10,0 мл раствора дихромата калия. Оставляют стоять 3-5 мин. Затем в колбу добавляют 100 мл воды и быстро титруют раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора. Добавляют 1-2 мл раствора крахмала и продолжают медленно титровать при энергичном перемешивании до обесцвечивания синей окраски раствора.

Цепочка расчетных уравнений:

$$\frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$
$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} = \frac{C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 6}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ФРУКТОВЫХ СОКАХ МЕТОДОМ ЙОДОМЕТРИИ

Определение аскорбиновой кислоты – пример косвенного (обратного) титрования восстановителей:



Непрореагировавший йод (избыток) титруют раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

МЕТОДИКА

В две колбы для титрования помещают соответственно 20 мл дистиллированной воды и 20 мл фруктового сока, подкисляют 4 мл серной кислоты и вводят пипеткой по 2 мл стандартного раствора йода. Через 3-5 минут обе пробы титруют раствором тиосульфата натрия. Крахмал добавляют в конце титрования, когда титруемый раствор приобретает бледно-желтую окраску, продолжают титровать до исчезновения синего окрашивания раствора. В принятых условиях другие восстановители (например, глюкоза) не реагируют с йодом.

Содержание (g) аскорбиновой кислоты ($M=176,1 \text{ г/моль}$) во взятом объеме сока вычисляют по формуле:

$$m(\text{г}) = (V_1 - V_2) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 0,176 \cdot 1/2$$

где V_1 и V_2 – объемы раствора тиосульфата натрия, израсходованные на титрование контрольной пробы и сока соответственно; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/л; 0,176 – масса 1 ммоль аскорбиновой кислоты, г; $1/2$ – фактор эквивалентности аскорбиновой кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ВИНКЛЕРА

Растворённый кислород – один из важнейших показателей качества воды. Контроль его содержания проводится как в природных незагрязнённых водах, так и в водах прошедших очистку. Прежде всего, растворённый кислород в водоёмах важен для живых организмов, обитающих в водной среде. В воде водоемов в любой период года концентрация растворенного кислорода должна быть не менее 4 мг/л. Изменение концентрации может привести к изменениям в локальной экосистеме.

Растворимость кислорода в большинстве жидкостей, включая воду, приближенно описывается законами растворения идеального газа. При достаточно малых парциальных давлениях кислорода молярная доля растворенного кислорода в равновесных условиях прямо пропорциональна его давлению над раствором и описываются законом Генри:

$$C = K \cdot p \quad (47)$$

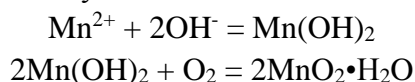
где C – концентрация газа в насыщенном растворе; p – парциальное давление газа; K – коэффициент пропорциональности (константа Генри).

Поэтому при растворении кислорода при температуре 20°C и давлении 760 мм. рт.ст. в одном литре воды растворяется 31 мл кислорода. При растворении воздуха в тех же условиях (содержание кислорода в котором составляет 21%, а парциальное давление – 0,21) в одном литре воды растворится $31 \cdot 0,21 = 6,51$ мл кислорода.

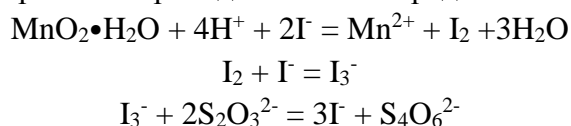
Все методы химического определения кислорода основываются либо на свойствах воды, изменяющихся с изменением концентрации кислорода в ней, либо на свойствах растворённого кислорода. Существует большое количество методов определения концентрации растворённого кислорода в воде. Самым старым, но до сих пор не потерявшим своей актуальности, остается химический метод Винклера.

В этом методе растворенный кислород количественно реагирует со свежесажженным гидроксидом марганца (II). При подкислении соединения марганца более высокой степени окисления высвобождает йод из раствора иодида в эквивалентных кислороду количествах.

Стадию фиксации кислорода осуществляют в щелочной среде:



Йодометрическое титрование проводят в кислой среде:



Предел обнаружения растворенного кислорода по этому методу составляет 0,05 мг/л.

Для отбора проб на определение растворенного кислорода используют батометр, к краю которого прикреплен резиновая трубка. Наполнение склянок из батометра осуществляют сифоном через резиновую трубку, опущенную до дна склянки. Наполнение продолжают до тех пор, пока не выльется около 100 мл воды, т.е. пока не вытеснится вода, соприкасавшаяся с находившимся в склянке воздухом. Трубку вынимают из склянки, не прекращая тока воды

из батометра. Аналогично проводят заполнение склянки из бутылки с анализируемой водой либо бутылки из батометра. Сразу после заполнения склянки производят фиксацию кислорода.

Фиксацию кислорода в пробе осуществляют следующим образом. Вводят в склянку 1 мл раствора соли марганца, затем 1 мл раствора йодида калия и 1–2 капли раствора сульфаминовой кислоты, после чего закрывают склянку пробкой и перемешивают. Дают отстояться образующемуся осадку. После отстаивания открывают пробку и прибавляют, опуская пипетку на $\frac{1}{4}$ верхней части склянки и не взмучивая осадок, 1 мл концентрированной фосфорной или 2 мл разбавленной серной кислоты. Закрывают пробкой и перемешивают, а затем проводят титрование.

МЕТОДИКА

Пробу переносят в коническую колбу (200–250 мл) и титруют раствором тиосульфата натрия до слабо-желтого цвета. Затем добавляют 0,5 мл крахмала и титруют до полного обесцвечивания посиневшего раствора. Затем частью пробы споласкивают склянку и дотитровывают.

$$C_{O_2} \left(\frac{\text{мг}}{\text{л}} \right) = \frac{V_T \cdot C_T \cdot M_{\text{экв. } O_2} \cdot 1000}{V - V_1},$$

где V_T , C_T – объем (мл) и концентрация (моль/л) раствора тиосульфата соответственно; $M_{\text{экв. } O_2}$ – молярная масса эквивалентов кислорода, г/моль; 1000 – коэффициент пересчета из г/л в мг/л; V – внутренний объем кислородной склянки, мл; V_1 – суммарный объем растворов хлорида марганца и йодида калия, добавленных в склянку при фиксации растворенного кислорода.

4.7. Методы осадительного титрования

Мудрость аналитика гласит, все, что не компонент раствора, – компонент осадка, отсюда *осадительное титрование* – титрование, основанное на реакциях осаждения.

В качестве методов осадительного титрования широко практикуется аргентометрия (титрант – раствор AgNO_3), реже применяются роданидометрия (титранты – растворы KSCN или NH_4SCN).

В данных методах титранты готовят по точным навескам препаратов. Хлорид натрия – первичный стандарт, его раствор готовят по точной навеске, раствор может храниться достаточно долго. Раствор нитрата серебра можно приготовить по точной навеске, однако вследствие изменения титра при хранении, его периодически проверяют по стандартному раствору хлорида натрия. Титр растворов роданидов устанавливают по стандартизованному раствору нитрата серебра.

Осадительное титрование имеет ограниченное применение, что связано с не количественным и нестехиометрическим протеканием многих реакций.

Кривые титрования (рис.20) строят в координатах $p\Gamma - V_{\text{титранта}}$, где $\Gamma = \text{Cl}^-$, Br^- или I^- ; $p\Gamma = -\lg[\Gamma]$.

В методе аргентометрии используют как безиндикаторные, так и индикаторные способы фиксирования конечной точки титрования.

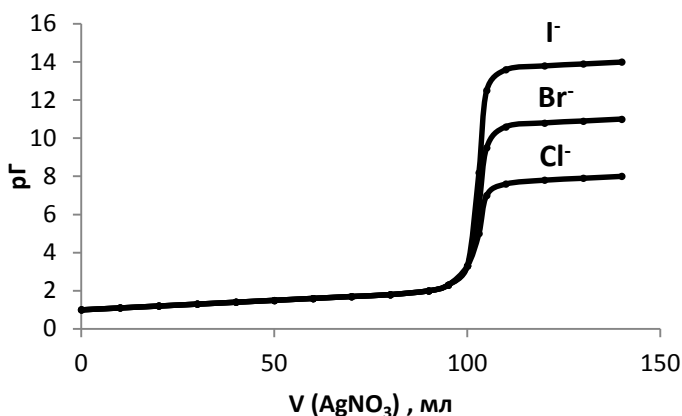


Рисунок 20. Кривая осадительного титрования растворов Cl^- , Br^- , I^- - ионов раствором AgNO_3

Безиндикаторные способы. Хлорид-ионы определяют по способу равного помутнения (метод Гей-Люссака). При этом анализируемый раствор титруют стандартным раствором нитрата серебра, конец титрования определяют путем отбора двух проб титруемого раствора в две пробирки вблизи конечной точки титрования: в одну из них прибавляют каплю стандартного раствора AgNO_3 , в другую – каплю стандартного раствора NaCl такой же концентрации.

В недотитрованном растворе появляется помутнение в пробирке с нитратом серебра, в перетитрованном – в пробирке с хлоридом натрия. В конечной точке титрования раствор в обеих пробирках имеет одинаковое помутнение.

Индикаторные способы. В зависимости от применяемого индикатора в аргентометрии различают следующие методы:

- ✓ метод Мора. Индикатором служит хромат-ион, который образует красно-кирпичный осадок Ag_2CrO_4 , более растворимый, чем галогениды серебра.
- ✓ метод Фольгарда (тиоцианатометрия), основанный на реакции между ионами серебра и тиоцианат-ионами в присутствии ионов железа (III) в качестве индикатора. После оттитрования ионов Ag избыток титранта дает с ионами Fe^{3+} красный комплекс.
- ✓ метод Фаянса - Ходакова основан на применении адсорбционных индикаторов (ализариновый красный, бромфеноловый синий, флуоресцеин и пр.): реакции протекает на поверхности осадка AgA , где A — анион.

Задания для самостоятельного решения

1. Из водного раствора объемом 100 мл, содержащего смесь гидроксида и карбоната натрия, отобрали аликвоту 20 мл для определения щелочи и карбоната при их совместном присутствии. Титрование проводили 0,1 М раствором HCl в присутствии двух индикаторов: вначале – фенолфталеин, затем – метиловый оранжевый. Рассчитайте концентрацию и массу NaOH и Na_2CO_3 в исходном растворе, если на титрование аликвоты затрачено вначале 18 мл, а затем 22 мл титранта.
2. Точка перехода фенолфталеина при $\text{pH} = 8,5$. При $\text{pH} > 8,5$ он малиновый, при $\text{pH} < 8,5$ – бесцветный. Сколько грамм-эквивалентов NH_4Cl надо прибавить к 50 мл 0,1 н. NH_4OH ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$), чтобы в присутствии фенолфталеина раствор был окрашен?
3. Анализируемый раствор NaOH объемом 20 мл и концентрацией 0,1 моль/л оттитровали стандартным раствором HCl с концентрацией 0,01 моль/л. Определите объем кислоты пошедшей на титрование. Какой индикатор можно использовать для данного определения NaOH ?
4. Рассчитайте молярную массу эквивалента H_3PO_4 в реакциях с NaOH с образованием NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 .
5. Раствор NaOH объемом 20 мл с концентрацией 0,1 моль/л оттитровали стандартным раствором HCl такой же концентрации. Рассчитайте pH титруемого раствора при добавлении 20 мл кислоты.

6. Рассчитайте молярную массу эквивалента бромата калия KBrO_3 и мышьяка (III) в ОВР между BrO_3^- и AsO_3^{3-} в кислой среде.
7. При йодиметрическом определении содержания анальгина в препарате приготовили 25 мл раствора, содержащего массу растворенного препарата анальгина, равную 0,2015 г. На титрование этого раствора израсходовано 12 мл раствора йода с титриметрическим фактором пересчета по анальгину, равным 0,01667 г/мл. Титриметрический фактор пересчета – это масса определяемого вещества, реагирующая с 1 мл титранта. Определите массу анальгина в исходной навеске и массовую долю анальгина в препарате.
8. Рассчитайте молярную массу эквивалента перманганата калия в реакции с FeSO_4 в кислой среде.
9. Найдите массу навески дихромата калия для приготовления 250 мл раствора с нормальностью 0,05 моль/л.
10. Рассчитайте молярную массу эквивалента $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в реакции с тиоцианат-ионами SCN^- при их определении методом комплексиметрического меркуриметрического титрования.
11. Для комплексонометрического анализа препарата нитрата висмута (III) приготовили 200 мл раствора. На титрование этого раствора израсходовано 7,55 мл раствора ЭДТА с концентрацией 0,1 моль/л. Рассчитайте массу Bi^{3+} в исходном растворе.

Глава 5. Гравиметрический анализ

Гравиметрический анализ основан на измерении массы вещества известного состава, химически связанного с определяемым компонентом (*аналитом*). Обычно определяемый компонент вступает в химическую реакцию с реагентом, называемым *осадителем*. Образующийся при этом малорастворимый продукт реакции (*осаждаемая форма*) переносят из раствора на фильтр, промывают, высушивают или прокаливают, после чего взвешивают осадок известного химического состава (*взвешиваемая форма*).

Гравиметрическое определение строится на основании следующих стадий.

1. *Подготовка раствора* – отделение мешающих компонентов и создание условий.
2. *Осаждение* – создание условий низкой растворимости осадка: осаждение проводят из горячих растворов, раствор осадителя добавляют медленно при перемешивании. В первый момент образуются чрезвычайно мелкие зародышевые кристаллы, которые не могут еще выпасть в осадок, в дальнейшем кристаллы укрупняются. Если выпадение преимущественно идет на поверхности зародышей кристаллов и последние постепенно растут, то возникает кристаллический осадок. Если же зародышевые кристаллы соединяются в более крупные агрегаты и оседают на дно, то образуется аморфный осадок.
3. *Старение осадка* – процесс перекристаллизации, оседание мелких кристаллов на крупных. Поскольку осадок может захватывать из раствора частицы посторонних веществ, то может происходить соосаждение, что приводит к загрязнению осадка. Вследствие перекристаллизации осадок становится чище.
4. *Промывание и фильтрование*. В гравиметрии используют бумажные фильтры разной плотности. Фильтры быстрой фильтрации имеют маркировку черная лента; средней – белая, желтая и красная; медленной – зеленая и синяя лента. Фильтры «синяя лента» применяют для фильтрования мелкодисперсных кристаллических осадков (BaSO_4 , PbSO_4 , ZnS , NiS).
5. *Высушивание или прокаливание*.
6. *Взвешивание* на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г.
7. *Расчет содержания аналита* производится следующим образом:

$$m_X = m(X_n A_m) \cdot \frac{M_X \cdot n}{M(X_n A_m)}, \quad (48)$$

где $m(X)$ — масса аналита, г; $m(X_n A_m)$ — масса формы взвешивания, г; $M(X)$ — молярная масса аналита, г/моль; $M(X_n A_m)$ — молярная масса формы взвешивания, г/моль.

Отношение: $\frac{M_X \cdot n}{M(X_n A_m)} = F$, называется гравиметрическим фактором. (49)

Вопрос	Тестовые задания			
	Варианты ответов			
	а	б	в	г
1. Закончить определение: титрантом называется раствор,	который титруют	титр которого устанавливают	которым титруют	с неизвестным титром
2. Титр (г/мл) 0,02 моль/л раствора уксусной кислоты равен	0,0012	0,0006	0,0120	0,0060
3. Для приготовления стандартного раствора по точной навеске применяется:	уксусная кислота	молочная кислота	гидроксид натрия	тетраборат натрия
4. Точность взвешивания (г) на аналитических весах составляет:	$\pm 0,002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,001$	$\pm 0,0001$
5. Точность отсчета объема (мл) титранта по бюретке равна:	$\pm 0,05$	$\pm 0,5$	$\pm 0,01$	$\pm 0,1$
6. Для приготовления растворов точной концентрации применяются:	технические весы, мерная колба	аналитические весы, мерный цилиндр	технические весы, мерный цилиндр	аналитические весы, мерная колба
7. Кривую титрования строят в координатах:	pH – объем титранта	концентрация аналита – объем титранта	концентрация титранта – объем титранта	$[H^+]$ – объем титранта
8. Азотной кислотой ($E^\circ(NO_3^- \rightarrow HNO_2) = +0,95\text{ В}$) окисляется ион...	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$, $E^\circ = +1,33\text{ В}$	$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$, $E^\circ = +1,51\text{ В}$	$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$, $E^\circ = +1,96\text{ В}$	$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, $E^\circ = +0,77\text{ В}$
9. Для приготовления стандартного раствора применяется:	щавелевая кислота	тиосульфат натрия	йодид калия	перманганат калия
10. На титрование 20 мл 0,1 М раствора $H_2C_2O_4$ расходуется 25 мл $KMnO_4$. Концентрация титранта равна:	0,064	0,020	0,032	0,010
11. К реакциям в методах осадительного титрования предъявляются следующие требования:	осадок нерастворим и выпадает быстро, допустимо соосаждение	осадок нерастворим и выпадает медленно, допустимо соосаждение	осадок частично растворим и выпадает быстро, соосаждение недопустимо	осадок нерастворим и выпадает быстро, соосаждение недопустимо
12. Для комплексонометрического определения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} необходима среда:	щелочная	нейтральная	сильнокислая	слабокислая
13. Гравиметрия основана на ...	измерении объемов растворов	измерении массы определяемого компонента	измерении объема раствора, пошедшего на реакцию	измерении массы анализируемого объекта

ЧАСТЬ IV. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физико-химические методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы. Аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. Физико-химические методы анализа могут включать химические превращения определяемого соединения. В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в физико-химические методы анализа в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и т.д.

При проведении физико-химического анализа используют специальную, иногда довольно сложную, измерительную аппаратуру, в связи с чем эти методы часто называют *инструментальными*.

Почти во всех физико-химических методах применяют два основных приема: методы прямых измерений и титрование. В прямых методах используют зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Зависимость сигнала от природы вещества – основа качественного анализа. В количественном анализе используют зависимость интенсивности сигнала от концентрации вещества. Чаще всего она имеет вид:

$$I = a + bc \quad (50)$$

где I – интенсивность сигнала; c – концентрация; a и b – постоянные, причем во многих случаях $a=0$.

Численные значения констант в уравнении связи определяют экспериментально с помощью стандартных образцов. Наибольшее распространение в практике получили следующие методы определения констант в уравнении связи (50):

- I. Метод градуировочного графика. Измеряют интенсивность аналитического сигнала нескольких стандартных образцов (растворов) и строят градуировочный график в координатах $I = f(c)$ или $I = f(lgc)$, где c – концентрация компонента в стандартном растворе или стандартном образце. В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному графику находят концентрацию.
- II. Метод одного эталона применяют в тех случаях, когда уравнение связи соблюдается достаточно строго. Измеряют аналитический сигнал у нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывают *коэффициенты*. В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы, а затем рассчитывают концентрацию.
- III. Метод добавок. Измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы, а затем интенсивность сигнала пробы с известной добавкой стандартного раствора.

Физико-химические методы анализа часто используют при определении низких содержаний (порядка $10^{-3}\%$ и менее), где классические химические методы анализа обычно неприменимы. В области средних и высоких концентраций химические и физико-химические методы анализа успешно конкурируют между собой, взаимно дополняя друг друга.

Глава 6. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на проявлении веществами характеристических свойств в процессе переноса электрических зарядов. Аналитическим сигналом служит электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией определяемого компонента раствора и поддающийся правильному измерению.

Начало развития электрохимических методов связывают с возникновением классического электрогравиметрического метода (*Гиббс, 1864 г.*). Открытие Фарадеем в 1834 году законов электролиза легло в основу метода кулонометрии, а в 1922 году *Гейровский* открыл полярографию. В конце 50-х годов работы *Кемули* и *Кублика* положили начало методу инверсионной вольтамперометрии.

Согласно общей классификации, предложенной ИЮПАК, электрохимические методы подразделяются на:

- ✓ методы, в которых возбуждаемый электрический сигнал постоянен или равен нулю;
- ✓ методы, в которых возбуждаемый сигнал меняется во времени.

Электрохимические методы занимают достойное место среди методов контроля состояния окружающей среды, поскольку способны обеспечить определение большого числа неорганических и органических экологически опасных веществ.

Для измерения электрических сигналов, связанных с концентрацией вещества в растворе, необходимы *электрохимические ячейки* – специальные устройства, состоящие из двух или более электродов и анализируемого раствора.

Устройство, на основе электрохимических ячеек, которое преобразует информацию о составе контактирующей с ним среды в электрический сигнал, называется *электрохимическим сенсором*.

Электрод – система, состоящая из двух или более ионо- и электропроводящих фаз, на границах которых происходит переход от электронной проводимости к ионной, или наоборот. Электрод, который реагирует на изменение концентрации аналита, называют *индикаторным*. Другой электрод в измерительной ячейке – *электрод сравнения*, который имеет постоянный во времени потенциал и служит для измерения разности потенциалов между ним и индикаторным электродом. Характер изменения потенциала индикаторного электрода описывается уравнением Нернста (*уравнение 38*).

Отсюда появляется первое направление в использовании электрохимических процессов для аналитических целей – установление закономерностей изменения равновесных электродных потенциалов как функции состава электролита $E = f(C_x)$. Методы анализа, основанные на измерении равновесных электродных потенциалов при нулевом токе, называются *равновесными или потенциометрическими*. Аналитическим сигналом в равновесных методах является потенциал индикаторного электрода.

Второй общий случай использования электрохимических процессов для получения аналитической информации соответствует условиям, когда через электрохимическую цепь пропускают электрический ток от внешнего источника. В этом случае речь уже идет о *неравновесных процессах* и, соответственно, о *неравновесных методах*: *кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия*.

6.1. Потенциометрия. Основы метода и аналитические возможности

Потенциометрия – метод количественного анализа, основанный на измерении зависимости равновесного потенциала электрода от концентрации определяемого иона

$$\Delta E = f(\lg C).$$

Для регистрации аналитического сигнала используют *гальванические ячейки* – преобразователи химической работы в электрическую. Гальваническая ячейка составлена из индикаторного электрода и электрода сравнения.

Гальванические ячейки бывают *химические* и *концентрационные*, те и другие – *с переносом* и *без переноса* (т.е. с жидкостным соединением и без него).

В зависимости от природы реакции на индикаторном электроде в рамках потенциометрических методов выделяют: *ионометрию* и *редоксиметрию*. В том и другом случае потенциометрические методы подразделяют на *прямые* и *косвенные*.

В *прямой потенциометрии* аналитическим сигналом служит потенциал индикаторного электрода. В *косвенной потенциометрии (потенциометрическом титровании)* измеряемый потенциал индикаторного электрода позволяет отслеживать изменение концентрации аналита или титранта и фиксировать конечную точку титрования, а в результате определять аналитический сигнал в размерности объема титранта.

Основными трудностями в потенциометрии является подбор электродов для выполнения конкретной задачи, поскольку необходимо учитывать множество факторов.

6.1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

1. *Электроды нулевого рода (редокс-электроды)* – система, состоящая из материала с электронной проводимостью (платина, золото, графит), химически инертного по отношению к раствору.
2. *Электроды первого рода* – простые вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии. Один компонент находится в растворе, второй – твердый. Это ион-металлические и газовые электроды (например, водородный).

Проблема аналитического применения электродов 1-го рода в том, что для металлических электродов практически невозможно обеспечить выполнения основного условия – *установления равновесия*. Поэтому электроды первого рода, как правило, не привлекательны ни как индикаторные, ни как электроды сравнения. Из общего правила есть два исключения: серебряный и водородный электрод.

Водородный электрод выбран в качестве точки отсчета значений потенциалов и представляет собой тонкостенную платиновую трубку, покрытую снаружи губчатой платиной. Внутри трубки поддерживается давление водорода 1 атм. Известно, что водород имеет высокую растворимость в платине. Кроме того, платина является катализатором, ускоряющим диссоциацию молекулы водорода на атомы

3. *Электроды второго рода* – равновесные трехфазные системы: металл, твердая малорастворимая соль этого металла, насыщенный раствор данной соли в растворе хорошо растворимой соли (или кислоты), содержащем в избытке анионы данной соли. Потенциалоопределяющими являются анионы, входящие в состав малорастворимой соли. Классический пример – *хлоридсеребряный электрод* Ag/AgCl , который состоит из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра и погруженной в раствор хлорида калия. При постоянстве концентрации в растворе иона Cl^- обеспечивается постоянное значение потенциала, поэтому электроды 2-го рода наиболее привлекательны в качестве электродов сравнения. Но извест-

ны примеры применения электродов 2-го рода и в качестве индикаторных для определения концентрации хлорид-ионов.

В потенциометрии к индикаторным электродам относятся *мембранные (ионселективные) и металлические*.

Ионселективные электроды – сенсоры, потенциалы которых линейно зависят от логарифма концентрации определяемого иона в растворе. Ионселективный электрод состоит из внутреннего электрода сравнения, внутреннего раствора и мембраны. Такие электроды бывают четырех типов: *твердые (стеклянные и кристаллические), жидкие (пластифицированные), газочувствительные и ферментные*.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С ТВЕРДЫМИ МЕМБРАНАМИ

Стеклянные мембраны изготавливают из силикатного стекла с добавками оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Все стеклянные электроды являются *катионселективными*.

Первым ионселективным электродом был *стеклянный электрод* для измерения рН. Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная в воде мембрана. В результате вымачивания образуется очень тонкий слой гидратированного геля на обеих сторонах мембраны и все пустоты между атомами кремния и кислорода занимают ионы водорода, вытесняя находившиеся там ионы натрия:

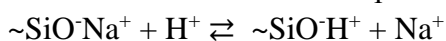


Рисунок 21. Стеклянные электроды

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ МЕМБРАНАМИ

Возможности выбора материала мембран этого класса достаточно ограничены и в значительной степени исчерпаны. Наиболее удачные решения с помощью кристаллических мембран найдены для ионометрического определения ионов в интервале концентраций от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_3^- , NO_2^- .

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С ЖИДКИМИ (ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫМИ) МЕМБРАНАМИ

Обычно жидким электродноактивным материалом пропитывается подложка из набухающего в этой жидкости полимера. Отсюда название – *пластифицированные мембраны*. Мембраны этого типа существенно менее удобны для практического использования, т.к. происходит испарение жидкости с подложки. Поэтому время жизни пластифицированных мембран существенно меньше, чем твердотельных. Но есть и одно важное преимущество – значительно большее число вариантов выбора материалов, отвечающих критериям селективности и ионной проводимости. В частности, на основе пластифицированных мембран решаются такие актуальные проблемы, как определение нитратов, ионов аммония, калия и кальция.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ (СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ)

– датчики, объединяющие индикаторный электрод и электрод сравнения и имеющие газопроницаемую мембрану или воздушный зазор для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного раствора, например рН, что и

фиксирует ионоселективный электрод. В основном с помощью таких электродов определяют CO_2 , NH_3 , SO_2 , HF , H_2S .

ФЕРМЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

– датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию субстрата с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Селективность таких электродов очень высока, поскольку каждый фермент катализирует только определенную реакцию. Используют, например, для определения пенициллина, мочевины, муравьиной кислоты, глюкозы.

6.1.2. ПРЯМАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Метод основан на установлении зависимости потенциала измерительного электрода от концентрации раствора (построение калибровочного графика или настройка измерительного прибора) и последующим ее использованием для анализа растворов неизвестной концентрации.

Прямая потенциометрия нашла применение в двух вариантах: для измерения pH (*pH-метрия*) и для определения концентрации ионов в растворе (*ионометрия*). Точность метода зависит, в первую очередь, от типа измерительного электрода, так для pH-электродов достижима точность 0,01 pH.

Для определения pH потенциометрическим методом составляют ячейку из *стеклянного индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения*, которые погружают в один и тот же испытуемый раствор и подключают к вольтметру.

В наши дни для определения pH чаще используют *комбинированный электрод*, который представляет собой индикаторный электрод и электрод сравнения в одном корпусе и связаны между собой солевым мостиком. Для измерения величины pH электрод должен быть откалиброван с помощью буферных растворов, к которым предъявляются чрезвычайно высокие требования. Этим требованиям удовлетворяют несколько буферных растворов (табл. 17).

Таблица 17. Состав и pH первичных стандартных буферных растворов при 25 °C

Название буферного раствора	Состав буферного раствора, моль/кг	pH
Тетраоксалатный	0,05 $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8$	1,68
Тартратный	0,05 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	3,56
Цитратный	0,05 $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	3,78
Бифталатный	0,05 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	4,01
Фосфатный	0,025 : 0,025 Na_2HPO_4 : KH_2PO_4	6,87
	0,030 : 0,009 Na_2HPO_4 : KH_2PO_4	7,41
Боратный	0,01 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	9,18
Карбонатный	0,025 : 0,025 NaHCO_3 : Na_2CO_3	10,01
Гидроксид кальция	насыщ. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	12,45

На практике для установления связи между потенциалом индикаторного электрода (ЭДС гальванической цепи) и концентрацией ионов в растворе используют два приема: *метод градуировочного графика* и *метод добавок*.

МЕТОД ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

В анализируемый раствор обычно вводят избыток фонового электролита. В этих условиях можно использовать графическую зависимость $E - pC_X$. теоретически тангенс угла наклона градуировочного графика должен составлять $\pm \frac{0,059}{z_X}$, где z_X – заряд анализируемого иона.

МЕТОД ДОБАВОК

Оптимальным в случае анализа растворов сложного состава является метод добавок, основанный на измерении потенциала электрода в анализируемом растворе (E_1) и после введения стандартного раствора (E_2). Метод добавок автоматически учитывает влияние третьих компонентов и позволяет находить концентрацию очень разбавленных растворов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №14. ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ИССЛЕДУЕМОГО РАСТВОРА

Работу проводят на pH-метре с комбинированным электродом и температурным зондом и на иономере с подключенными индикаторным электродом и электродом сравнения. Результаты измерений можно регистрировать в единицах pH и в милливольтках (мВ).

Перед измерением pH электроды выдерживают в 0,1М растворе HCl. Перед погружением электрода в анализируемый раствор его необходимо промыть дистиллированной водой и удалить избыток воды фильтровальной бумагой. По окончании работы электрод должен оставаться в растворе для хранения (3,5 М KCl) или 0,1М HCl. Перед выполнением работы необходимо провести настройку прибора по буферным растворам.

Буферные растворы готовятся из реактивов квалификации «для pH-метрии». Реактивы для «pH-метрии» выпускаются в виде стандарт - титров, рассчитанных на приготовление 1 л буферного раствора каждого наименования. Для приготовления буферных растворов применяют дистиллированную воду, предварительно прокипячённую в течение 30-40 минут для удаления растворённого углекислого газа.

Настройку pH-метра для работы в растворах с постоянной температурой производят по буферным растворам, имеющим эту же температуру.

МЕТОДИКА

Промойте и высушите электроды прибора. Нажмите кнопку «pH» на панели прибора и погрузите электроды в первый буферный раствор с pH₁ и, с помощью специальной отвертки, вращая болт настройки 1, установите на индикаторе значение, соответствующее pH₁.

Промойте электроды дистиллированной водой, осушите фильтровальной бумагой и погрузите во второй буферный раствор с pH₂, и установите на индикаторе значение, соответствующее pH₂.

Промойте электроды дистиллированной водой и погрузите в измеряемые растворы. В качестве измеряемых растворов использовать выданные преподавателем растворы. Сравните полученные значения pH с двух приборов со значениями pH, определенных с помощью индикаторов. Результаты оформите в виде таблицы:

№ раствора	Состав раствора	Измеренное приборное значение pH	Определенное значение pH с помощью индикаторов	Рассчитанное значение pH раствора

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №15. ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ В РАСТВОРЕ

Работа включает построение градуировочной зависимости $E = f(pC_X)$ на основе последовательного измерения ЭДС в серии градуировочных растворов и определение концентрации галогенид-иона в заданном растворе. График зависимости потенциала от концентрации можно строить в ручную на миллиметровой бумаге, либо с применением компьютера (программы Microsoft Excel или Origin).

МЕТОДИКА

Измерительную ячейку заполняют дистиллированной водой и помещают якорь магнитной мешалки, опускают электроды и промывают их при перемешивании в течении 10 мин.

В мерной колбе готовят раствор фонового электролита. Его состав: ацетатный буферный раствор 10^{-2} моль/л с $\text{pH}=5$ и 0,1 М раствор хлорида (фторида, бромиды, йодида) натрия.

Аликвоту фонового электролита помещают в измерительную ячейку, опускают в нее якорь магнитной мешалки и электроды; на приборе нажимают клавишу « mV », устанавливают нужный рабочий диапазон измерений и через 10 минут фиксируют установившееся значение ЭДС.

Градуированной пипеткой к раствору в ячейке добавляют 0,5-1,5 мл стандартного раствора 10^{-4} М галогенида щелочного металла (NaF – для определения фторидов; NaCl – для определения хлоридов; NaI – для определения йодидов). Через 3 минуты фиксируется установившееся значение ЭДС.

Концентрацию галогенид-иона (C_x , моль/л) рассчитывают по формуле:

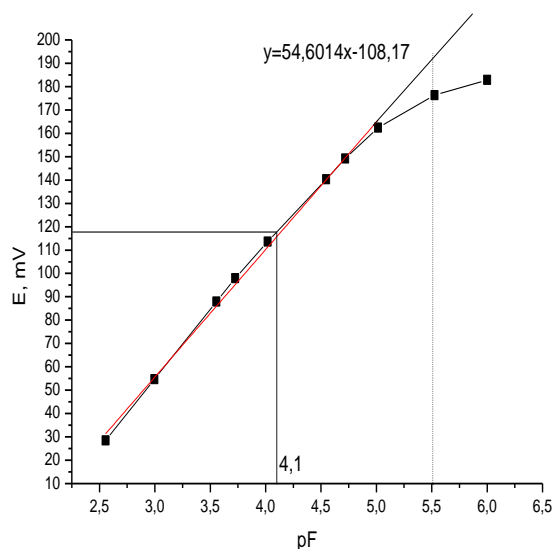
$$C_x = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2},$$

где C_1 и V_1 – концентрация и объем раствора в ячейке соответственно, мл; C_2 и V_2 – концентрация и объем стандартного раствора, мл.

В ячейку с полученным раствором добавляют 1 мл 10^{-4} М стандартного раствора и через 3 минуты записывают установленное значение ЭДС. Рассчитывают концентрацию галогенид-иона в этом растворе. И так далее, добавляя порции стандартных растворов концентраций 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} моль/л, получают серию градуировочных растворов и строят градуировочную зависимость в диапазоне исследованных концентраций, например рис. 22.

По окончании измерений отключают перемешивание, поднимают электроды, ополаскивают их и ячейку дистиллированной водой, заполняют ячейку оставшимся в мерной колбе раствором фонового электролита и промывают электроды в течение 15 минут при перемешивании.

В мерную колбу помещают раствор задачи, создают в ней концентрацию фонового электролита (такую же, как при построении градуировки), доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают и переносят раствор в сухую измерительную ячейку.



Измеряют ЭДС приготовленного раствора задачи при перемешивании и по градуировочному графику определяют концентрацию галогенид-иона в анализируемом растворе. Рассчитывают его содержания (мл) в мерной колбе. Измерения проводят два раза. После каждого измерения электроды промывают дистиллированной водой.

Рисунок 22. Примерный вид градуировочной зависимости

Результаты измерений представляют в виде таблицы, например:

№ точки	$V_{доб}$, мл	$C_{ст.р-ра}$, моль/л	C_F , моль/л	Общий объем, мл	pF	E , мВ
0	0	-	Фон	50	-	188,4
1	0,50	10^{-4}	10^{-6}	50,5	6	182,9
2 ...	1	10^{-4}	$2,92 \cdot 10^{-6}$	51,5	5,525	176,3
...7	0,5	10^{-2}	$1,88 \cdot 10^{-4}$	53,71	3,726	97,9
8	0,5	10^{-2}	$2,79 \cdot 10^{-4}$	54,21	3,555	87,9
9	0,4	10^{-1}	$1,01 \cdot 10^{-3}$	54,61	2,996	54,7
10	1	10^{-1}	$2,79 \cdot 10^{-3}$	55,61	2,555	28,4

6.1.3. КОСВЕННАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ (ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ)

Метод существует во множестве вариантов. Он основан на проведении специфической химической реакции под контролем ионоселективного или редокс-электрода. Могут применяться точно такие же реакции, как и в классическом титровании.

Калибровка электрода обычно не требуется, он служит только для установления точки эквивалентности. Расчет концентрации анализируемого вещества производится на основании объемов и концентраций, участвующих в реакции растворов. Титрование позволяет определять вещества, на которые не существует ионоселективных электродов (косвенное определение). От применяемого электрода не требуется высокой линейности и стабильности характеристики. Правильный подбор реактивов позволяет проводить анализ в присутствии мешающих ионов. К недостаткам метода следует отнести невозможность его применения для непрерывного контроля, а также то, что в ряде случаев им нельзя определять малые концентрации.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №16. КОСВЕННОЕ ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРЕ

Поскольку Al^{3+} образует с F^- ряд комплексов, которые достаточно устойчивы, то представляется возможным определение содержания алюминия в растворе с помощью фторидселективного электрода.

Формула комплекса	Константа устойчивости, $K_{уст}$
AlF^{2+}	$1,26 \cdot 10^7$
AlF_2^+	$9,55 \cdot 10^{11}$
AlF_3	$6,76 \cdot 10^{15}$
AlF_4^-	$3,55 \cdot 10^{18}$

МЕТОДИКА

В мерную колбу пипеткой помещают 25 мл стандартного раствора 10^{-3} моль/л NaF и аликвотную порцию раствора задачи (25 мл). После перемешивания добавляют 25 мл ацетатного буферного раствора (pH=5) и 25 мл 1 М раствора NaCl. Полученный объем доводят до метки дистиллированной водой.

В сухую измерительную ячейку помещают произвольное количество анализируемого раствора, опускают электроды и через 10 мин фиксируют установившееся значение ЭДС. Электрод промывают водой 5-10 мин и снова повторяют измерение.

По градуировочному графику (*предыдущая работа*) определяют соответствующую этому значению равновесную концентрацию фторид-иона в анализируемом растворе. Зная $[F^-]$, рассчитывают доли форм (α) фторидных комплексов алюминия:

$$\alpha_{AlF_i} = \frac{[AlF_i]}{C_{Al^{3+}}} = \frac{K_{i,уст.}}{1 + K_{i,уст.}}$$

Содержание алюминия (мг) в растворе задачи вычисляют с учетом сделанных разбавлений:

$$m = A \cdot C_{Al^{3+}} \cdot V_{м.к.} \cdot \frac{100}{10}$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №17. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СМЕСИ СОЛЯНОЙ И БОРНОЙ КИСЛОТ В РАСТВОРЕ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Метод кислотно-основного титрования используют для определения содержания в растворе сильных и слабых кислот или оснований. Для решения этой задачи аналитику необходимо иметь растворы титрантов с точно известной молярной концентрацией. В качестве титрантов обычно используют соляную кислоту и гидроксид натрия.

Потенциометрический метод позволяет осуществить титрование смеси слабых кислот либо многоосновных кислот, если произведение констант диссоциации превышает значение 10^4 . Однако применяя титрование в неводных или водно-органических растворителях можно провести дифференцированное потенциометрическое определение не только многоосновных кислот и смесей кислот, но и смеси некоторых сильных кислот из-за дифференцирующих свойств различных растворителей.

МЕТОДИКА

Потенциометр приводится в рабочее состояние согласно прилагаемой к прибору инструкции. Полученный от преподавателя в мерной колбе анализируемый раствор разбавляют до метки дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

В чистый стакан емкостью 100-150 мл, в котором будет проводиться титрование, переносят пипеткой аликвоту равную 20 мл. Стакан с раствором помещают в центре магнитной мешалки и опускают якорь. Электроды промывают дистиллированной водой и помещают их в стакан с анализируемым раствором.

Бюретку наполняют стандартным раствором титранта NaOH, которым ее предварительно промывают. Следят, чтобы в кончике бюретки не оставались пузырьки воздуха. Уровень раствора устанавливают на нулевом делении бюретки, а кончик ее опускают в стакан на некотором расстоянии от поверхности титруемого раствора. Включают мешалку и дают раствору хорошо перемешаться. Необходимо проследить за тем, чтобы при вращении мешалка не задевала электроды и не разбрызгивала раствор.

На pH-метре определяют начальное значение pH.

Проводят титрование для нахождения объема NaOH, отвечающего конечной точке титрования. Для этой цели из бюретки прибавляют титрант и после каждой операции измеряют pH. По резкому изменению pH находят первый скачок, отвечающий израсходованию HCl.

Затем к раствору прибавляют 15 мл глицерина и продолжают титрование до обнаружения второго скачка, соответствующего концу титрования борноглицериновой кислоты.

Результаты эксперимента оформляют в виде таблицы:

V (NaOH), мл	pH исследуемого раствора
--------------	--------------------------

Содержание соляной кислоты находят по первому скачку pH, соответствующую объему титранта (V_1), борной – вычитая из общего расхода титранта (V_2), отвечающего содержанию обеих кислот, например:

по графику зависимости (рис. 23) определены объемы щелочи, пошедшей на титрование смеси кислот:

$$V_1 = 17,6 \text{ мл}$$

$$V_2 = 28 \text{ мл}$$

Тогда масса соляной кислоты:

$$\begin{aligned} m_{HCl} &= \frac{C_T V_T}{V_A} \cdot \frac{V_K M_{HCl}}{1000} = \\ &= \frac{0,1 \cdot 17,6 \cdot 250 \cdot 36,5}{20 \cdot 1000} = \\ &= 0,80 \text{ г} \end{aligned}$$

Расчет массы борной кислоты:

$$\begin{aligned} m_{H_3BO_3} &= \frac{C_T (V_{T_2} - V_{T_1})}{V_A} \cdot \frac{V_K M_{H_3BO_3}}{1000} = \\ &= \frac{0,1 \cdot (28 - 17,6) \cdot 250 \cdot 61,8}{20 \cdot 1000} = 0,77 \text{ г} \end{aligned}$$

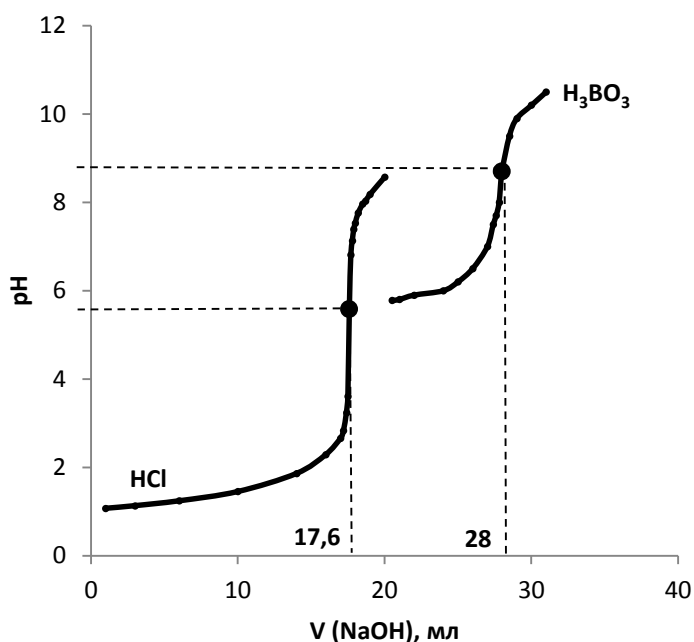


Рисунок 23. Потенциометрическое титрование смеси соляной и борной кислот 0,1 М раствором NaOH

Тестовые задания				
Вопрос	Варианты ответов			
	а	б	в	г
1. Заменить многоточие в формулировке: уравнение нернста имеет вид $E = E^o + 0,058lgc_{H^+}$ для ... электрода:	каломельного	pH-стеклянного	хингидронного	хлоридсеребряного
2. Для определения концентрации ионов методом прямой потенциометрии применяется:	стандартный электродный потенциал	кривая титрования	градуировочный график	амперметр
3. На титрование молочной кислоты $CH_3CH(OH)COOH$ в препарате массой 1 г расходуется 14 мл 0,1 М раствора NaOH. Содержание (% мас.) молочной кислоты в препарате равно:	12,6	6,2	1,26	16,2
4. Преимущество потенциометрического метода состоит в возможности	определения нескольких веществ в смеси	применение двух разных электродов	титрование только одного компонента смеси	применение различных потенциометров
5. К электродам второго рода относятся:	хлоридсеребряный, каломельный	хингидронный, водородный	стеклянный, водородный	платиновый, серебряный
6. При кислотно-основном потенциометрическом титровании применяются следующие электроды:	платиновый и хлоридсеребряный	серебряный и хлоридсеребряный	два платиновых	хингидронный и хлоридсеребряный
7. На кривой титрования многоосновных кислот или оснований	все скачки одинаковы по величине	первый и последний скачки одинаковы	первый скачок наибольший, последний - наименьший	последний скачок максимальный, первый - минимальный
8. Какие методы наиболее оптимальны при систематическом определении Cl^- , F^- , NO_3^- в минеральной воде, если предполагаемый диапазон концентраций этих ионов $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л?	осадительное титрование	ионометрия с применением ионоселективных электродов	гравиметрия	титрование с применением стеклянного электрода
9. К ионоселективным электродам относятся:	стеклянные	с твердыми ионитовыми мембранами	на основе жидких ионитовых мембран	все перечисленные
10. На потенциометрическое титрование сока до точки стехиометричности затрачивают 14 мл 0,05 М раствора NaOH. Масса (мг) яблочной кислоты $HOOC-CH(OH)-CH_2-COOH$ в анализируемом соке равна:	93,8	0,469	46,9	49,6
11. На титрование 20 мл раствора винной кислоты затрачивают 15,2 мл 0,1235 М раствора КОН. Содержание (г/л) винной кислоты в анализе равно:	7,4	7,04	4,70	4,07

Глава 7. Методы элементного спектрального анализа

7.1. Электромагнитное излучение

Одним из наиболее эффективных способов проявления характеристических свойств веществ являются энергетические воздействия, вызывающие *электромагнитные излучения (ЭМИ)* или являющиеся следствием их взаимодействия с ЭМИ.

ЭМИ – волны, возбуждаемые различными объектами, – заряженными частицами, атомами, молекулами.

Электромагнитное излучение (свет) может быть описано двумя способами. Первый отражает волновую природу света и наиболее удобен для объяснения таких оптических явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, процессов интерференции, дифракции и преломления световых лучей. Второй способ учитывает корпускулярную природу света и объясняет процессы поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами.

Для характеристики электромагнитного излучения применяется несколько параметров.

Частота (ν) — число колебаний в единицу времени. Для измерения частоты используют единицу системы СИ — герц ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$) или кратные единицы — мегагерц ($1 \text{ МГц} = 1 \cdot 10^6 \text{ Гц}$), гигагерц ($1 \text{ ГГц} = 1 \cdot 10^9 \text{ Гц}$) и т.д.

Скорость распространения света в вакууме (c) равна $2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}$, в других средах — несколько меньше.

Длина волны (λ) — расстояние, проходимое электромагнитной волной за время одного полного колебания. Для измерения длины волны используют единицу системы СИ — метр (м) или подходящие для данного диапазона кратные единицы: нанометр ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$), микрометр ($1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$) и т.д. Внесистемная единица — *ангстрем* ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$). Длина волны электромагнитного излучения связана с его частотой соотношением:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (51)$$

Волновое число ($\bar{\nu}$) – число длин волн, укладывающихся в единицу длины:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (52)$$

Электромагнитное излучение обладает энергией. Энергия кванта излучения, называемого *фотоном*, связана с частотой или длиной волны и описывается *уравнением Планка*:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (53)$$

где ΔE – изменение энергии системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией $h\nu$ ($h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – постоянная Планка), Дж ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с}^2$), или электрон-вольтах ($1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$).

В зависимости от длины волны можно выделить различные излучения (рис. 24). Отсюда следует, что чем меньше длина волны или больше частота, тем выше энергия. Вот почему УФ-излучение нас обжигает!

Принципиальных отличий между отдельными излучениями нет, но принято выделять гамма-излучение, рентгеновские лучи (*X-rays*), ультрафиолетовые лучи (*УФ*), *видимый свет*, инфракрасные лучи (*ИК*) и радиоволны.

УФ область охватывает диапазон длин волн от 10 до 380 нм, но для аналитика наибольшее значение имеет интервал от 200 до 380 нм, называемый ближней областью УФ.

Область ИК излучения простирается от 780 нм до 300000 нм (300 мкм). Для анализа чаще всего используют диапазон от 2,5 до 15 мкм. Диапазон от 0,8 до 2,5 мкм называется ближней ИК-областью, диапазон от 2,6 до 16 мкм – средней ИК-областью, а более длинные волны – дальняя ИК-область.

	<i>Радиоволны</i>	<i>Микроволны</i>	<i>ИК</i>	<i>Видимое излучение</i>	<i>УФ</i>	<i>Рентген</i>	<i>γ – Излучение</i>
λ (м)	10^2	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-14}
ν (Гц)	10^6	10^{10}	10^{12}	10^{14}	10^{15}	10^{18}	10^{22}
							

Рисунок 24. Шкала электромагнитных излучений

Любое электромагнитное излучение – есть волна, порождаемая заряженными частицами.

Излучения различной длины волны отличаются друг от друга по способу их получения, методам регистрации и взаимодействию с веществом.

В зависимости от того, с какими частицами вещества: атомами или молекулами взаимодействует ЭМИ или какие из этих частиц излучают его, в аналитической химии различают *атомную и молекулярную спектроскопию*.

К *атомной спектроскопии* относятся методы, основанные на регистрации спектров, отражающих состояния валентных электронов и электронов на внутренних орбиталях атомов. Методы атомной спектроскопии по определению направлены на решение задач элементного анализа.

7.2. Природа атомных спектров. Основное и возбужденное состояние атома

Согласно квантовой теории, атом может находиться только в определенных стационарных состояниях, характеризующих совокупностью различных физических признаков – распределением электронной плотности и др. Этим состояниям отвечает некоторая дискретная последовательность энергий E – *энергетических уровней*. Состояние с минимальной энергией называется *основным*, а все остальные состояния – *возбужденными*. Частица находится в возбужденном состоянии 10^{-7} с, затем возвращается обратно в основное. Переходы частиц из одних стационарных состояний в другие сопровождаются отдачей или получением энергии. Такие переходы бывают двух видов – *излучательные*, когда частица испускает или поглощает квант ЭМИ – фотон, и *безызлучательные*, при которых происходит непосредственный обмен энергией данной частицы с другими за счет столкновений.

Каждому такому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия. Ее частота и длина волны определяются согласно уравнению Планка. Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее *спектр*.

Если спектр обусловлен переходами с верхних уровней на нижние, то его называют *спектром испускания*, или *эмиссионным*. Если же с нижних уровней на верхние, – то *спектром поглощения*, или *абсорбционным*.

Регистрация *спектров испускания* основана на непосредственном измерении энергии разложенного на монохроматические компоненты излучения, испускаемого возбужденными

частицами. Спектры испускания изображают в виде графиков зависимости интенсивности от частоты $I=f(\nu)$ или длины волны $I=f(\lambda)$.

Спектры поглощения получают при пропускании пучка лучей, имеющего сплошной спектр, через слой исследуемого вещества. В этом случае регистрация спектра поглощения сводится к измерению мощностей, падающих на слой вещества и выходящих из него монохроматических лучистых потоков.

Рассмотрим (рис. 25) поглощение монохроматического лучистого потока слоем вещества толщиной ℓ . Уменьшение мощности лучистого потока в результате поглощения $-dI$ пропорционально мощности этого потока I , концентрации вещества c и толщине слоя $d\ell$:

$$-dI = k \cdot I \cdot c \quad (54)$$

где k – коэффициент пропорциональности, зависящий от длины волны и природы вещества.

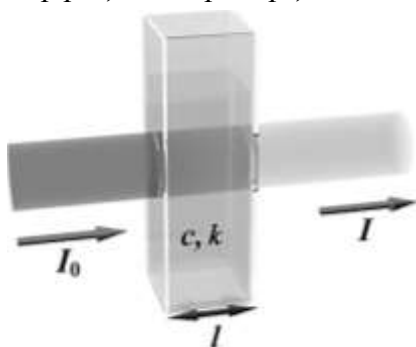


Рисунок 25. Иллюстрация закона Бугера-Ламберта-Бера

Обозначим интенсивность света, падающего на слой вещества I_0 , а интенсивность прошедшего света I .

Тогда после преобразований получим:

$$I = I_0 \cdot e^{-k\ell c}, \quad (55)$$

Выражение (55) – это основной закон поглощения ЭМИ (закон Бугера-Ламберта-Бера); k – коэффициент поглощения.

При регистрации спектров поглощения измеряют *пропускание* $T[\%]$:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-k\ell c} \quad (56)$$

или *оптическую плотность* A :

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k\ell c \quad (57)$$

Если концентрация выражена в *моль/л*, а толщина слоя в *см*, то коэффициент поглощения называют молярным коэффициентом поглощения и обозначают ε .

Значения T , A , ε служат мерой поглощательной способности вещества и обычно откладываются на оси ординат при построении спектров поглощения.

Таким образом, суммируя, можно заключить, что спектральные методы анализа основаны на взаимодействии вещества с ЭМИ. Атомы и молекулы вещества способны испускать, поглощать и рассеивать это излучение. ЭМИ имеет двойственную природу: это и поток частиц – фотонов, и волна. Преломление – волновая природа, поглощение и испускание – корпускулярная природа. Совокупность ЭМИ, которое вещество поглощает или испускает, представляет собой спектр данного вещества.

Для атомов характерны дискретные спектры, состоящие из отдельных спектральных линий – линейчатые спектры, каждой линии соответствует определенный переход, но на практике имеет место уширение спектральных линий.

- ✓ Ударное уширение (эффект Лоренца): атомы движутся и при этом сталкиваются и происходит обмен энергией (безызлучательный переход). В этом случае время жизни возбужденных состояний ограничено временем между столкно-

вениями частиц, т.к. последнее может быть очень малым, то уширение оказывается весьма значительным.

- ✓ Доплеровское уширение (эффект Доплера): при движении излучающей частицы к наблюдателю частота излучения увеличивается, а при движении от него – уменьшается.

Наиболее простыми атомными спектрами обладают атом водорода и водородоподобные ионы, которые состоят из закономерно расположенных спектральных линий, образующих *спектральные серии*.

В зависимости от диапазона ЭМИ методы атомной спектроскопии классифицируются на две группы: *оптические* и *рентгеновские*.

7.3. Оптические атомные спектральные методы

Методы атомной спектроскопии основаны на переходах валентных или внутренних электронов атомов из одного энергетического состояния в другое, сопровождающихся испусканием или поглощением электромагнитного излучения. В случае переходов внутренних электронов возможно также испускание одного или нескольких электронов. Соответственно в методах атомной спектроскопии используется регистрация как электромагнитных, так и электронных спектров.

Особенности оптических атомных спектров элементов связаны с их положением в Периодической системе.

Ввиду того, что строение уровней валентных электронов для свободных атомов и молекул, содержащих аналогичные атомы, совершенно различно, для получения атомных спектров в оптическом диапазоне необходима предварительная атомизация пробы, т.е. перевод ее в газообразное атомарное состояние. Атомизаторами могут выступать:

- ✓ высокотемпературное пламя (смеси воздух-ацетилен, $t \approx 2000^\circ\text{C}$; N_2O -ацетилен, $t \approx 3000^\circ\text{C}$) – для легко атомизируемых элементов (Ca, Sr, Ba);
- ✓ электрическая дуга и искра – пара электродов, между которыми пропускают электрический разряд, дает возможность возбудить многие элементы, кроме галогенов;
- ✓ индуктивно-связанная плазма (ИСП) – плазменная горелка особой конструкции: три кварцевые трубки, в которые подают потоки чистого аргона. Внутренний поток – для впрыскивания пробы, средний – плазмообразующий, внешний – для охлаждения плазмы, температура 6-10 тыс. $^\circ\text{C}$, возбуждает практически все элементы.

Среди оптических атомных спектральных методов выделяются следующие методы.

- 1) *Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС)* – метод элементного анализа, основанный на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Возбуждение атомов происходит под действием тепловой энергии. Задача метода – отыскать линии определяемого элемента в спектре пробы (качественный анализ) и связь между интенсивностью линии и концентрацией элемента (количественный анализ). Метод применяется для определения содержания элементов в самых разнообразных природных и синтетических материалах. Позволяет анализировать твердые, жидкие и газообразные объекты (от щелочных металлов до инертных газов). Современные приборы позволяют определять одновременно до 30 элементов с пределом обнаружения $10^{-7} - 10^{-9}$ г.
- 2) *Эмиссионная пламенная фотометрия*. Основой метода является возбуждение в пламени спектра атомов определяемых элементов. Излучение определяемого атома эле-

мента выделяется с помощью светофильтра или монохроматора. Определяют в основном щелочные и щелочноземельные металлы. Возможен количественный анализ, основанный на функциональной зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации элемента. Средний предел обнаружения составляет $10^{-4}\%$.

- 3) *Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) – метод количественного одноэлементного анализа, основанный на регистрации поглощения ЭМИ атомами анализируемого вещества.* Для каждого элемента нужен свой источник излучения, поэтому ААС непригоден для качественного анализа. Количественный анализ проводят путем градуировки, можно обнаружить до 10^{-6} мас. %.
- 4) *Атомно-флуоресцентная спектрометрия (АФС) – метод количественного элементного анализа по атомным спектрам флуоресценции.* Источник возбуждения – ЭМИ. Часть возбужденных атомов излучает свет – аналитический сигнал, регистрируемый спектрофотометрами. Методом можно определять около 65 элементов; пределы обнаружения достигают 10^{-8} - 10^{-6} % (в порошках) и 10^{-12} г/мл (в растворах).

7.4. Рентгеноспектральные методы анализа

В современной аналитической химии рентгеноспектральные методы (РСА) определения химического состава вещества относятся к наиболее динамично развивающимся.

Рентгеновские спектры возникают при бомбардировке поверхности анализируемого вещества пучками частиц высокой энергии — электронов, рентгеновских квантов, протонов, ионов.

Рентгеновское излучение — электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением, что соответствует длинам волн от 10^{-12} до 10^{-8} м.

Энергетические диапазоны рентгеновского излучения и гамма-излучения перекрываются в широкой области энергий. Оба типа излучения являются электромагнитным излучением и при одинаковой энергии фотонов — эквивалентны. Терминологическое различие лежит в способе возникновения — рентгеновские лучи испускаются при участии электронов (либо связанных, либо свободных) в то время как гамма-излучение испускается в процессах девозбуждения атомов.

Рентгеновские кванты при поглощении в веществе способны ионизовать внутренние электронные оболочки. Это явление носит название фотоэффекта. В результате электрон покидает атом, а избыток энергии выделяется в виде рентгеновского кванта. Получаемое вторичное рентгеновское излучение называется флуоресцентным.

Разность энергий электронных уровней атома индивидуальна для любого элемента, поэтому по положению рентгеновских линий в спектре можно выполнять качественный анализ. Связь длины волны (энергии) рентгеновской линии с атомным числом элемента описывается законом Мозли. Согласно Закону Мозли, корень квадратный из частоты ν спектральной линии характеристического излучения элемента есть линейная функция его порядкового номера.

Особые трудности для методов РСА представляет область легких элементов, вследствие малой интенсивности их спектров.

Анализируемые пробы могут быть монолитными, порошковыми, жидкими. Возможен прямой анализ пленок, паст, покрытий. Во многих случаях подготовка проб к анализу крайне проста (иногда ее не требуется вовсе).

Среди рентгеноспектральных методов можно выделить следующие.

- 1) *Рентгеноэмиссионный анализ (РЭА) – метод, изучающий спектры испускания рентгеновского излучения. Возбуждение проводят с помощью потоков электронов. Метод позволяет определять валентные состояния ионов.*
- 2) *Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – неразрушающий метод элементного анализа, позволяющий обнаруживать элементы от бериллия до урана. Метод основан на сборе и анализе спектра, полученного путем воздействия на исследуемый материал рентгеновским излучением. При облучении атом переходит в возбужденное состояние, затем возвращается в стационарное с испусканием излишка энергии в виде фотона. Метод нашел широкое применение практически в любой сфере (экологии, геологии, металлургии, пищевой промышленности, археологии, искусстве).*
- 3) *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – количественный метод исследования элементного состава, химического и электронного состояния атомов, присутствующих в материале. Пробу облучают пучком рентгеновских лучей и получают спектр зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии.*
- 4) *Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) – метод электронной спектроскопии, основанный на анализе распределения электронов по энергиям, возбуждение проводят потоками электронов.*

Глава 8. Молекулярная спектрометрия

Молекулярные спектральные методы, как и атомные, основаны на том, что каждое индивидуальное анализируемое соединение способно поглощать или испускать характеристическое электромагнитное излучение.

В молекулярной спектроскопии исследуют спектры поглощения, испускания и отражения волн, а также спектры люминесценции.

8.1. Молекулярные спектры

Каким образом вещество поглощает излучение? Ответ на этот вопрос можно получить, рассматривая поглощение видимого света.

Мы видим объекты окрашенными, потому что они пропускают или отражают только часть видимого света. Когда белый свет проходит через объект, последний поглощает излучение определенных длин волн и пропускает остальное. Это прошедшее через объект излучение и воспринимается как цвет (табл. 18).

Таблица 18. Цвета и интервалы длин волн в спектре

Поглощаемая длина волны, нм	Поглощаемый цвет	Пропускаемый цвет
380-450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450-495	Голубой	Желтый
495-570	Зеленый	Фиолетовый
570-590	Желтый	Голубой
590-620	Оранжевый	Зеленовато-голубой
620-750	Красный	Сине-зеленый

Например, раствор перманганата калия поглощает зеленый свет с максимумом около 525 нм, а мы видим его фиолетовым.

Спектры молекул в различных диапазонах имеют различную структуру. В радиочастотном диапазоне и дальней зоне ИК области имеют линейчатый характер, а в средней и ближней зонах ИК, УФ и видимой областях – полосатые спектры. Для простых молекул характерны дискретные полосатые спектры, состоящие из относительно узких полос со слож-

ной линейчатой структурой. У сложных молекул наблюдаются широкие сплошные полосы, не обладающие линейчатой структурой.

Появление полос в молекулярных спектрах связано с существованием в молекуле трех видов движения: вращательного, колебательного и электронного.

Во-первых, молекула вращается вокруг своей оси, находясь на определенном уровне вращательной энергии, молекула может за счет поглощения излучения перейти на более высокий уровень вращательной энергии. Это – *вращательные переходы*. Во-вторых, атомы или группы атомов в молекуле колеблются относительно друг друга. Молекула поглощает определенное количество энергии и переходит на уровень с более высокой колебательной энергией. Это – *колебательные переходы*. В третьих, электроны молекулы могут переходить на более высокие уровни электронной энергии. Это – *электронные переходы*.

При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии, и вместо электронных наблюдаются электронно-колебательно-вращательные переходы. Частоты спектральных линий, отвечающие этим переходам, определяются суммой частот движений. Поскольку число спектральных линий велико, то электронно-колебательно-вращательный спектр принимает вид широких перекрывающихся полос.

Частоты переходов между электронными, колебательными и вращательными уровнями молекулы лежат преимущественно в оптической области электромагнитных волн: инфракрасной (ИК), видимой (ВО) и ультрафиолетовой (УФ). В частности, вращательные переходы лежат в дальней ИК, колебательные (колебательно-вращательные) — в средней и ближней ИК, а электронные (электронно-колебательно-вращательные) — в ВО- и УФ-областях.

Переходы молекулы из одного состояния в другое сопровождаются перераспределением электронной плотности. Электроны в молекуле можно классифицировать по четырем типам:

1. Электроны заполненных оболочек, которые не участвуют в связывании. Энергии их возбуждения очень высоки, и они не вносят вклада в поглощение в ВО- и УФ- области.
2. Электроны ковалентных одинарных связей (σ -связей). Их энергии тоже велики, чтобы давать вклад в поглощение в ВО- и УФ-области.
3. Валентные электроны (n -электроны). Эти электроны могут возбуждаться под действием видимого и УФ-излучения.
4. π – Электроны (двойные и тройные связи) возбуждаются легче всего.

Электронные переходы обычно обозначают символами, соответствующими исходному и конечному состояниям (например, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ метан, этан, непредельные углеводороды; $n \rightarrow \sigma^*$ спирты, эфиры, хлорорганические соединения; $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ арены и соединения с сопряженными связями).

Электронные полосы поглощения, обусловленные переходами $\sigma \rightarrow \sigma^*$, находятся в дальней УФ-области; $n \rightarrow \pi^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ - в средней УФ- области. Полосы $d \rightarrow d^*$ - переходов, характерные для комплексов металлов, лежат в видимой области.

В органической химии принято использовать понятие хромофор — часть молекулы, обуславливающая ее поглощение в видимой или ультрафиолетовой области, тем самым можно проводить функциональный анализ, т.е. по спектру судить о присутствии представителя того или иного класса органических веществ, поскольку длины волн разных хромофоров различны.

8.2. Фотометрические методы анализа: общие сведения

Фотометрические методы анализа основаны на способности определяемого вещества поглощать ЭМИ оптического диапазона (190 – 1000 нм). Фотометрические методы – методы анализа и исследования. Фотометрический анализ относится к молекулярному абсорбционному анализу, т.е. анализу, основанному на поглощении света молекулами в УФ, видимой и ИК – областях. Отсюда можно выделить *спектрофотометрию* и *фотоколориметрию*.

Спектрофотометрия – анализ, который основывается на поглощении монохроматического излучения, т.е. излучения с одной длиной волны в видимой и УФ областях спектра; возможно определить до $10^{-5}\%$.

Фотоколориметрия – анализ, основывающийся на поглощении полихроматического излучения, т.е. пучка лучей с близкими длинами волн в видимой области спектра; возможно определить до $10^{-4}\%$.

В фотометрическом анализе концентрацию вещества определяется по светопоглощению его окрашенного раствора (закон Бугера-Ламберта-Бера). В зависимости от типа химической реакции, применяемой для образования светопоглощающего соединения определяемого элемента, фотометрические методы подразделяют на *прямые* и *косвенные*.

В *прямых* методах определяемый ион М с помощью реагента R переводят в окрашенное соединение MR, а затем измеряют светопоглощение раствора этого соединения.

Косвенные методы, основанные на разрушении окрашенных соединений, применяют в основном для определения галогенид- и сульфат-ионов и некоторых других анионов. Основными затруднениями при косвенных определениях являются ограниченная селективность и различные побочные процессы.

Фотометрические методы определения концентрации веществ в растворах основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартными и исследуемыми растворами. Степень поглощения света фотометрируемых раствором измеряют с помощью фотоэлектроколориметров и спектрофотометров. Измерение оптической плотности производят по отношению к раствору сравнения (нулевого раствора). В качестве раствора сравнения чаще всего используют растворитель.

Независимо от области спектра приборы для измерения пропускания или поглощения света раствором состоят из пяти основных узлов. Источника излучения, монохроматора, устройства, которое позволяет выделить ограниченную область длин волн, кювет с исследуемым раствором и раствором сравнения, преобразователя, который превращает энергию излучения в электрический сигнал (фотоэлемент), индикатора сигнала (регистрирующее устройство).

В **фотоколориметрии** используют фотоэлектроколориметры, предназначенные для измерения пропускания или оптической плотности растворов в диапазоне 315— 630 нм.

Фотоколориметры снабжены набором узкополосных светофильтров – окрашенные пленки или стекла, которые поглощают большую часть излучения и пропускают ограниченный участок длин волн. Перед началом проведения измерений необходимо выбрать светофильтр. Выбор светофильтра (табл. 19) основывается

Таблица 19. Выбор светофильтра

Цвет раствора	Область максимального светопоглощения (нм)	Цвет светофильтра
Желто-зеленый	400 - 450	Фиолетовый
Желтый	450 - 480	Синий
Оранжевый	480 - 490	Зелено-синий
Красный	490 - 500	Сине-зеленый
Пурпурный	500 - 560	Зеленый
Синий	575 - 590	Желтый
Зелено-синий	590 - 625	Оранжевый

на двух принципах.

1) Если добавляемый реагент не поглощает в выбранной области спектра, то выбирают светофильтр, соответствующий максимуму в спектре поглощения фотометрируемого соединения.

2) Если применяемый для образования аналитической формы реагент окрашен, то для работы следует выбрать область длин волн, в которой наблюдается максимальное различие в спектрах поглощения раствора аналитической формы определяемого вещества и раствора реагента. В этом случае раствором сравнения будет служить раствор реагента.

Все измерения в фотоколориметрии проводят с использованием двух стеклянных кювет, в одну помещают раствор определяемого вещества, в другую – раствор сравнения. Раствор сравнения (холостой раствор) должен содержать все компоненты анализируемого раствора, кроме самого определяемого вещества.

Концентрацию (C) индивидуальных веществ находят по градуировочному графику. Записывают спектр поглощения раствора вещества и находят длину волны, соответствующую максимуму поглощения. Затем готовят серию стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряют их оптическую плотность (A) при выбранной длине волны и толщине слоя. Необходимо, чтобы выбранный интервал концентрации соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов. Строят градуировочный график в координатах $A - C$. В случае выполнения закона Бугера — Ламберта — Бера и при измерении оптической плотности относительно растворителя, график представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора A_x и по графику находят концентрацию C_x вещества в растворе. Точность измерения составляет $\pm 3\%$.

В спектрофотометрии применяются спектрофотометры, предназначенные для измерения пропускания или оптической плотности в диапазоне 190—1100 нм. Источником УФ излучения служат водородная или дейтериевая лампа. Для измерения оптической плотности или пропускания в УФ области спектра требуются кюветы из кварцевого стекла, т. к. обычное стекло сильно поглощает это излучение. Спектрофотометрический метод, с применением математических методов обработки, можно использовать для определения смеси веществ.

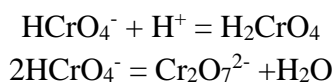
Чувствительность и погрешность фотометрического определения зависит от выбранного интервала длин волн поглощаемого излучения. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера наибольшее значение молярный коэффициент поглощения имеет при максимальной длине волны, для которой наблюдается максимальное поглощение. Следовательно, если проводить определение вещества, при максимальной длине волны мы достигнем большей чувствительности.

Также можно применять метод фотометрического титрования. Суть состоит в том, что через анализируемый раствор постоянно проходит свет и к раствора прикапывают раствор титранта. После каждой порции титранта измеряют оптическую плотность. Метод малочувствительный, погрешность $\pm 5\%$, используется из-за простоты и дешевизны.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №18. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (VI) ПО СОБСТВЕННОЙ ОКРАСКЕ

В щелочном растворе хром (VI) находится в виде желтого хромат-иона CrO_4^{2-} . По мере понижения pH раствора он переходит в дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ оранжевого цвета. Это превращение включает протонирование хромат-иона с последующей димеризацией:





Фотометрический метод определения хрома основан на измерении светопоглощения дихромат-иона.

МЕТОДИКА

Выбирают светофильтр (табл. 19), а затем оптимальную толщину кюветы. Раствором сравнения служит дистиллированная вода.

В шесть мерных колб вместимостью 50 мл градуированной пипеткой вводят 0,5; 0,1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора хрома (VI) концентрации 1 мг/мл, приливают по 5 мл серной кислоты (1:1), доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность каждого раствора при выбранных светофильтре и толщине кюветы. Оптическую плотность определяют дважды и берут среднее значение. Полученные данные представляют в виде таблицы:

Объем стандартного раствора, мл	Содержание хрома (VI), мг/мл	Оптическая плотность, A
0,5
...

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание хрома (VI), а по оси ординат – оптическую плотность.

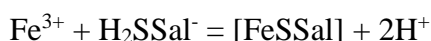
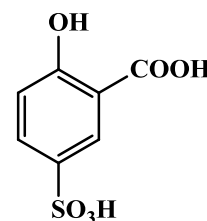
После этого получают раствор задачи в мерной колбе и доводят его до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В две мерные колбы вместимостью 50 мл помещают по 10 мл анализируемого раствора, приливают по 5 мл серной кислоты (1:1), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов. Определяют содержание хрома (VI) в растворе (в мг) с помощью градуировочного графика. Учитывают разбавление раствора.

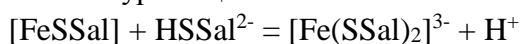
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №19. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ионы железа Fe^{3+} образуют с сульфосалициловой кислотой (SSal) комплексные ионы, состав и окраска которых зависит от pH раствора. SSal является слабой трехосновной кислотой.

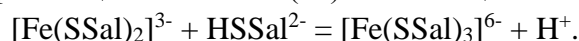
При pH = 1-2 протекает реакция с образованием соединения фиолетового цвета:



При pH = 3-5 – комплексного иона бурого цвета:



При pH = 7-10 – трисульфосалицилата железа (III) желтого цвета:



При pH > 12 $[\text{Fe}(\text{SSal})_3]^{6-}$ разлагается с выпадением в осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В основе метода фотометрического определения железа (III) лежит измерение светопоглощения трисульфосалицилат-иона в слабощелочной среде.

Определению железа этим методом мешают сильные окислители и восстановители. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} мешают из-за собственной окраски гидратированных ионов. Определению железа (III) не мешает 100-кратный избыток фосфат-ионов.

МЕТОДИКА

В шесть мерных колб вместимостью 50 мл градуированной пипеткой вводят 0,5; 0,1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл стандартного раствора железа (III) концентрации 0,1 мг/мл, приливают по 5 мл 10% раствора SSal и по 10 мл раствора аммиака (1:1), доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность каждого раствора при выбранных светофильтре и толщине кюветы. Оптическую плотность определяют дважды и берут среднее значение. Полученные данные представляют в виде таблицы (предыдущая работа) и строят градуировочный график.

В мерной колбе получают анализируемый раствора задачи, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

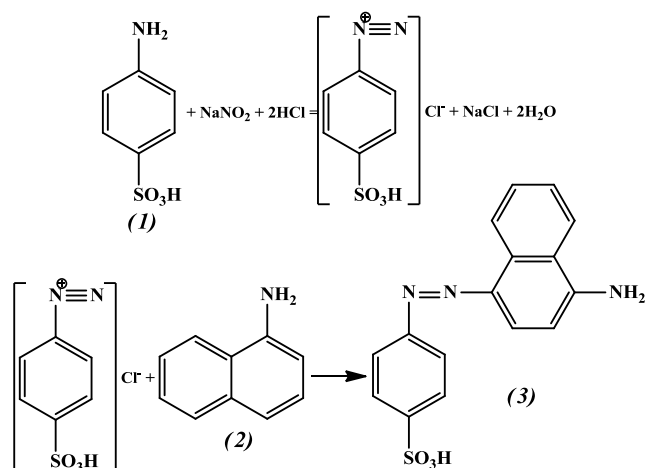
В две мерные колбы вместимостью 50 мл вводят по 5 мл анализируемого раствора, приливают по 5 мл 10%-ного раствора SSal и по 10 мл аммиака (1:1), доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Определяют содержание железа (III) в растворе (в мг) с помощью градуировочного графика. Учитывают разбавление раствора:

$$m_{Fe^{3+}} = \frac{m_{Fe^{3+}} \text{ (в объеме аликвоты)} \cdot 1000}{V_{\text{аликвоты}}}, \left[\frac{\text{мг}}{\text{л}} \right]$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №20. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ- ИОНОВ С РЕАКТИВОМ ГРИССА

NO_2^- и NO_3^- – одни из важнейших загрязнителей природных вод. Повышение их концентрации свидетельствует о неблагоприятной экологической ситуации в водоеме, в частности о так называемом цветении воды. В предложенной работе в качестве фотометрического реагента использован реактив Грисса. Реактив Грисса – это раствор сульфаниловой кислоты (1) и 1-нафтиламина (2) в разбавленной уксусной кислоте. При взаимодействии нитритов с реактивом Грисса образуется интенсивно-окрашенный в розово-фиолетовый цвет азокраситель (3):



Для построения градуировочного графика в 5 мерных колб помещают последовательно 0, 1, 2, 3 и 4 мл стандартного раствора нитрита натрия и по 2 мл реактива Грисса, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Полученные растворы содержат в 50 мл соответственно 0; 0,001; 0,002; 0,003 и 0,004 мг нитритного азота. Через некоторое время измеряют оптическую плотность окрашенных растворов на фотоколориметре со светофильтром, с максимумом пропускания 540 нм. Для приготовления контрольного раствора к 50 мл дистиллированной воды добавляют 2 мл реактива Грисса. По полученным данным строят градуировочный график.

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают анализируемый раствор, содержащий NO_2^- , добавляют 2 мл реактива Грисса, доводят водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность окрашенного раствора. По градуировочному графику находят содержание нитритного азота (в мг) в объеме анализируемой пробы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА В КОПЧЕНОЙ КОЛБАСЕ ПО РЕАКЦИИ С НИТРИТОМ НАТРИЯ

Коптильный дым содержит фенолы, которые поглощаются и накапливаются в пищевых продуктах. Эти соединения хорошо растворяются в жире, их накопление в копченых продуктах должно быть сведено к минимуму, поскольку в больших количествах они опасны для здоровья человека.

Определение основано на получении нитрозосоединений при взаимодействии фенолов с нитритом натрия. Нитрозосоединения образуют с избытком аммиака окрашенные в желтый цвет продукты реакции. Суммарное содержание фенольных соединений в пересчете на фенол определяют фотоэлектроколориметрическим методом.

МЕТОДИКА

Для построения градуировочного графика в 4 мерные колбы последовательно вводят 2,5; 5,0; 7,5; 10 мл стандартного раствора фенола концентрацией 1 мг/л, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают стандартные растворы с концентрацией 0,05; 0,1; 0,15 и 0,2 мг/мл соответственно. В пробирки помещают по 5 мл приготовленных растворов фенола, по 1 мл раствора NaOH (0,1 М), 0,25 мл раствора серной кислоты (25%) и 2,5 мл раствора NaNO₂ (0,05%). Растворы в пробирках перемешивают стеклянной палочкой, нагревают на водяной бане, а затем охлаждают и добавляют в каждую пробирку по 5 мл раствора аммиака (10%). Окрашенные в желтый цвет растворы перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность при 400 нм. Контрольный раствор содержит все компоненты, кроме фенола.

По полученным данным строят градуировочный график.

В коническую колбу помещают 15,00 г измельченной копченой колбасы. Добавляют 50 мл теплой дистиллированной воды, помещают магнитный якорь, закрывают колбу пробкой и перемешивают на магнитной мешалке в течение 15 мин. Содержимое колбы фильтруют в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Для осаждения белков 10 мл полученного раствора помещают в пробирку, добавляют 4 мл 0,45%-ного раствора сульфата цинка, 1 мл 0,1М раствора NaOH, выдерживают на водяной бане 5 мин и фильтруют. В пробирку помещают 5 мл фильтрата, добавляют 0,25 мл серной кислоты и 2,5 мл раствора нитрита натрия (0,05%). Содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой, нагревают на водяной бане, охлаждают и добавляют 5 мл раствора аммиака (10%). Оптическую плотность окрашенного в желтый цвет раствора измеряют в условиях, принятых при построении градуировочного графика. Содержимое фенола в пробе находят по градуировочному графику.

Содержание фенола (ω , %, мас.) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{c \cdot V \cdot 100}{m},$$

где c – концентрация фенола в водной экстракте, найденная по градуировочному графику, мг/мл; m – масса навески анализируемой колбасы, г; V – вместимость мерной колбы, мл.

8.3. Люминесценция и люминесцентные методы анализа

Люминесценция – нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения.

Люминесценция, в отличие от теплового свечения, является неравновесным излучением. Для того чтобы вызвать люминесценцию вещества, к нему необходимо подвести извне определенное количество энергии. Частицы вещества (атомы, молекулы), поглощая посту-

пающую извне энергию, переходят в возбужденное энергетическое состояние. Возбужденные частицы довольно быстро теряют избыточную энергию и переходят в основное состояние. Такой переход может совершаться с излучением фотонов люминесценции или безызлучательно, путем передачи энергии окружающим частицам в виде тепла.

В быту явление люминесценции используется чаще всего в люминесцентных лампах «дневного света».

Люминесцентные методы (флуориметрия) – это эмиссионные методы, основанные на измерении излучения, испускаемого молекулами в возбужденном состоянии. Этих методов много (что является источником – так и называется): катодолюминесценция (поток e^-), термолюминесценция (тепловая энергия), сонолюминесценция (ультразвук), хемилюминесценция (энергия химических реакций), *фотолюминесценция* (электромагнитное излучение УФ и видимого спектрального диапазона).

Люминесценция может происходить быстро (10^{-8} с), тогда это *флуоресценция*, а может замедленно – *фосфоресценция* ($>10^{-6}$ с).

На рис 25. схематически представлены процессы поглощения и испускания света молекулой.

Флуориметрия позволяет выполнять качественный и количественный анализ.

Качественный анализ основан на способности анализируемого вещества люминесцировать.

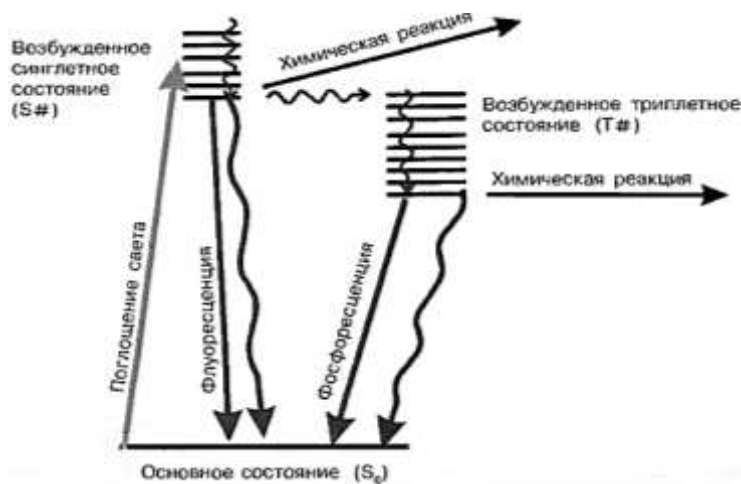


Рисунок 25. Диаграмма процессов поглощения и испускания света

Идентифицировать можно как органические, так и неорганические вещества. Идентификацию органических веществ проводят по спектральным характеристикам флуоресценции. Для неорганических веществ используют реакцию образования комплексных соединений с органическими реагентами, которая приводит к люминесценции.

Количественный анализ основан на зависимости интенсивности флуоресценции растворов от концентрации флуоресцирующих веществ. Предел обнаружения составляет 10^{-7} моль/л.

Веществ, способных к люминесценции гораздо меньше, чем окрашенных, поэтому она не так распространена, как спектрофотометрия. Данный метод используют, например, для определения урана (применяют люминесценцию растворов уранил-иона UO_2^{2+} в HF, H_2SO_4), также применяют люминесценцию кристаллов, основой которых служат оксиды, сульфиды, фториды, фосфаты металлов II, III и IV групп ПС, так же применяют люминесценцию комплексов $Cu(I)$ и $Au(I)$ с пиридином. Также люминесценцию используют при исследованиях кластерных комплексов.

8.4. ИК-спектроскопия: основы метода и применение в анализе

Молекулярная абсорбционная спектроскопия в ИК области кратко называется ИК-спектроскопией. Метод основан на измерении поглощенного ЭМИ ИК-области. При облучении ИК-излучением меняется только колебательная составляющая. Количество колебательных степеней свободы $3N-6$ для нелинейной молекулы и $3N-5$ для линейной, где N - число

атомов. Например, для воды $9 - 6 = 3$ степени свободы. Колебания принято подразделять на валентные (меняется длина связи) и деформационные (меняется угол).

Если частота, соответствующая колебанию определенной связи, мало меняется при переходе от одной молекулы, содержащей эту связь к другой, то такую частоту называют характеристической.

Наличие в колебательном спектре характеристических частот (полос) однозначно указывает на присутствие в молекуле соответствующих им связей. Колебательные спектры регистрируют в форме ИК-спектров, которые представляют собой спектры поглощения в ИК области. ИК-спектры регистрируют в виде кривых пропускания $T, \%$ от частоты ν (см^{-1}) или оптической плотности A от частоты ν (рис. 26).

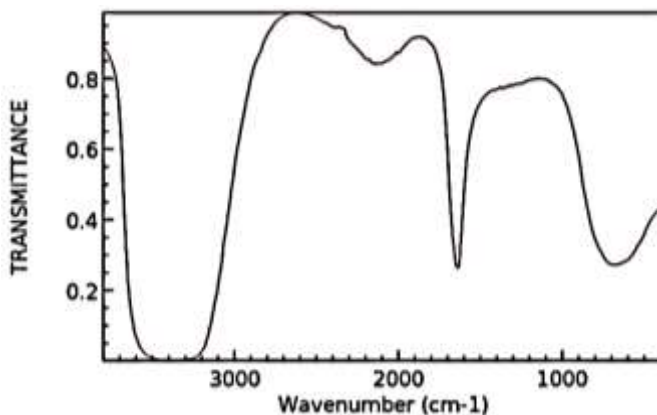


Рисунок 26. ИК-спектр воды

Колебательную спектроскопию используют преимущественно для количественного определения органических веществ. Количественный анализ базируется на основном законе светопоглощения ($A = \epsilon \ell c$ или $T = 10^{-\epsilon \ell c}$).

Также возможен качественный, а именно структурно-групповой анализ, поскольку колебательные спектры обладают высокой специфичностью, поэтому широко используются для идентификации веществ. Каждому веществу присущ свойственный только ему набор полос и не существует двух веществ, которые имели бы одинаковые колебательные спектры. Идентификация неизвестного вещества по его ИК-спектру заключается в сопоставлении его спектра с эталонным.

8.5. Прочие методы оптической спектроскопии

Методы, основанные на измерении интенсивности света при взаимодействии с суспензиями, делятся на два типа: *турбидиметрия* и *нефелометрия*.

Турбидиметрия – метод определения концентрации, основанный на измерении интенсивности света, прошедшего через мутный раствор (суспензию).

Нефелометрия – метод определения концентрации, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами, которая пропорциональна концентрации этих частиц.

Также существуют методы, основанные на явлении поляризации молекул под действием светового излучения, они бывают двух видов: *рефрактометрия* и *поляриметрия*.

Рефрактометрия – метод, основанный на измерении относительного показателя преломления света исследуемым веществом.

Поляриметрия основана на измерении угла вращения плоскости поляризации поляризованного луча света, прошедшего через оптически активную среду.

Глава 9. Масс-спектральный метод анализа: основы и применение

Масс-спектрометрический (МС) анализ используется в различных областях науки и техники. С помощью МС-анализа были открыты изотопы и впоследствии установлен изотопный состав всех элементов периодической системы; измерены с высокой точностью массы атомов, молекул и обнаружены их дефекты; выявлена тождественность изотопного состава элементов в земной коре и в космических объектах; определены периоды полураспада некоторых радиоактивных изотопов; по накоплению в природных материалах изотопов свинца, стронция и аргона измерен абсолютный возраст геологических образований.

Современная масс-спектрометрия является одним из наиболее тонких и чувствительных методов анализа вещества и характеризуется самыми низкими пределами обнаружения следов элементов при их одновременной регистрации.

Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации атомов и молекул вещества и последующем разделении образующихся ионов. Существуют различные способы ионизации атомов и молекул – это электронный удар, искровой разряд, лазерное излучение. Наибольшее число исследований проводят с использованием ионизации электронным ударом. Ионизованные молекулы и атомы по их массам разделяют в масс-спектрометре, который состоит из *устройства для ввода пробы* (проба – газ или жидкость, предварительно испаренная, либо испаряется в приборе), *ионного источника* (здесь молекулы ионизируются; e^- испускаются раскаленным катодом, соударяются по пути к аноду с молекулами вещества и часть молекул ионизируется, а нейтральные молекулы удаляются вакуумным насосом), *узла ускорения и фокусировки ионов*, *масс-анализатора* (здесь ионы разделяются по массе), *детектора* (ионный ток преобразуется в электрический сигнал) и *усилителя*.

Траектории ионов с разными отношениями m/z (масса к заряду) будут иметь разные радиусы кривизны, т.к. условием прохождения пучка ионов по траектории радиусом r является равенство центробежной и центростремительной сил).

Для элементного анализа твердых веществ применяют искровую масс-спектрометрию, где вещество переводят в атомы и ионизируют при помощи искрового разряда, далее ионы формируют в пучок и ускоряют по направлению к масс-анализатору.

В результате анализа получают масс-спектр в координатах *относительная интенсивность (%) от отношения массы иона к его заряду (m/z)* (рис. 27-30).

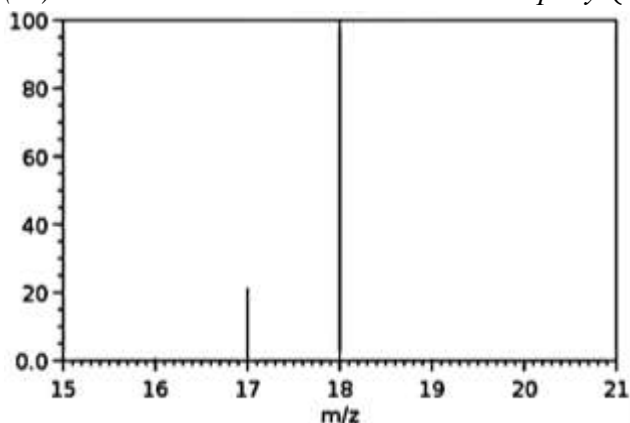


Рисунок 27. Масс-спектр воды (H_2O), $M_r=18$

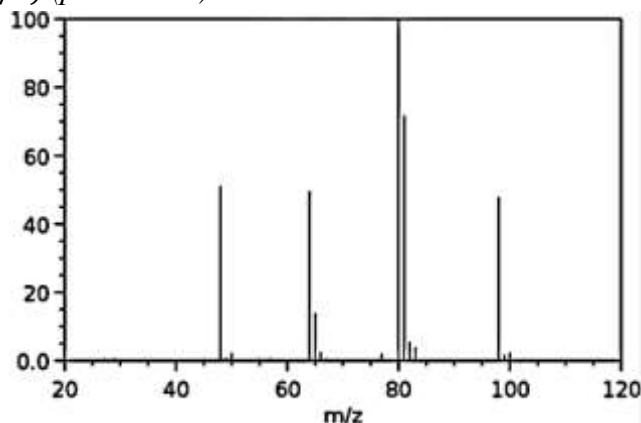


Рисунок 28. Масс-спектр серной кислоты (H_2SO_4), $M_r=98$

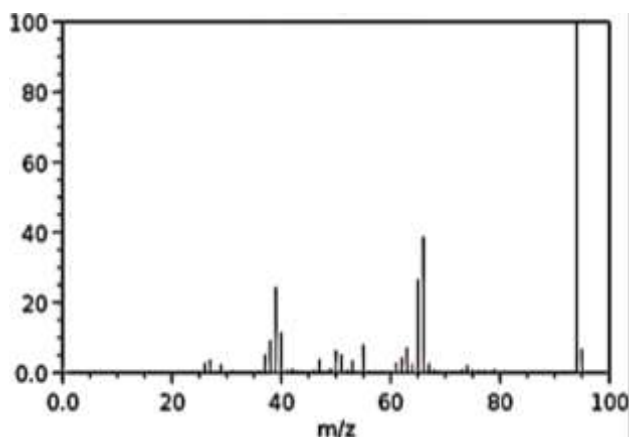


Рисунок 29. Масс-спектр фенола (C_6H_5OH),
 $M_r=94$

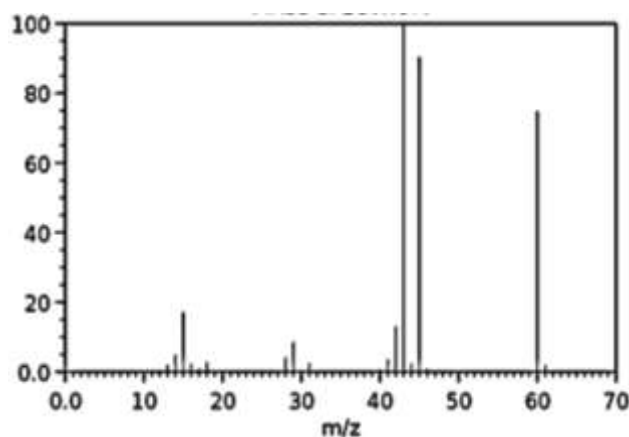


Рисунок 30. Масс-спектр уксусной кислоты
(CH_3COOH), $M_r=60$

"Читают" масс-спектр обычно справа налево – от больших масс к малым, поскольку крупные осколки наиболее информативны. Первый пик в спектре – пик молекулярного иона, т.е. ионизированной, но не распавшейся исходной молекулы. Дальше по спектру идут пики осколков.

Глава 10. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Метод *ядерного магнитного резонанса (ЯМР)* относится к радиоспектроскопии и основан на поглощении радиоволн веществом, помещенным в магнитное поле. Истории человечества известно четыре Нобелевских премии, присужденные за исследования связанные с ЯМР.

Прежде всего, надо заметить, что хотя в названии этого метода присутствует слово «ядерный», к ядерной физике ЯМР никакого отношения не имеет и с радиоактивностью никак не связан.

Если воздействовать на ядра атомов переменным магнитным полем (используют мощные магниты), то ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля. В этом и состоит явление магнитного резонанса.

ЯМР можно наблюдать на разных ядрах, но надо сказать, что далеко не все ядра имеют магнитный момент. Часто бывает так, что некоторые изотопы имеют магнитный момент, а другие изотопы того же самого ядра — нет. Самые важные для ЯМР ядра — это протоны. Их больше всего в природе, и они имеют очень высокую чувствительность. Для химии и биологии очень важны ядра углерода, азота и кислорода. Наиболее распространенные изотопы углерода и кислорода, ^{12}C и ^{16}O , магнитного момента не имеют, у природного изотопа азота ^{14}N момент есть, но он по ряду причин для экспериментов очень неудобен. Есть изотопы ^{13}C , ^{15}N и ^{17}O , которые подходят для ЯМР-экспериментов, но их природное содержание очень низкое, а чувствительность очень маленькая по сравнению с протонами. Поэтому часто для ЯМР-исследований готовят специальные изотопно-обогащенные образцы, в которых природный изотоп того или иного ядра замещен на тот, который нужен для экспериментов.

ЯМР — самый мощный и информативный метод неразрушающего анализа молекул. Можно проводить количественный анализ, но в большей степени ЯМР используют для определения органических веществ. На рис. 31-32 приведены ЯМР спектры, снятые на протоне (1H) некоторых органических молекул.

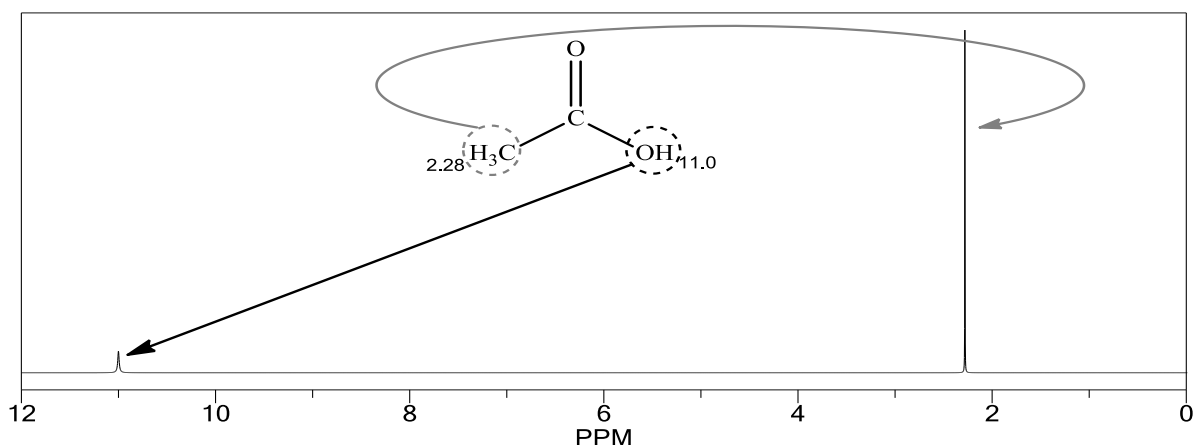


Рисунок 31. ^1H -ЯМР спектр уксусной кислоты

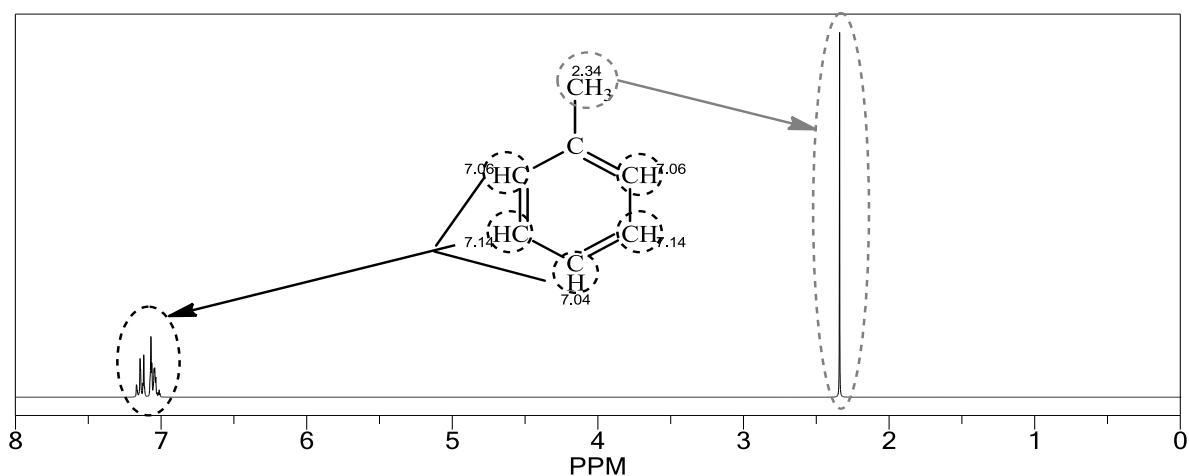


Рисунок 32. ^1H -ЯМР спектр толуола

Явление ЯМР можно применять не только в физике и химии, но и в медицине: организм человека — это совокупность все тех же органических и неорганических молекул. Известная всем магнитно-резонансная томография — это тоже ЯМР, которая позволяет получить объемное изображение, либо наблюдать в реальном времени за внутренними органами и тканями.

Глава 11. Ядерно-физические и радиохимические методы анализа

11.1. Ядерно-физические и радиохимические методы анализа: основы

Ядерно-физические методы анализа вещества основаны на облучении исследуемых образцов потоками возбуждающего излучения (нейтронами, заряженными частицами, γ -квантами) и затем регистрации возникающего вторичного излучения атомов образца. Это методы элементного анализа вещества, результатом которых является количественное определение содержания искомого элемента в образце независимо от его химических связей.

По технологии проведения ядерно-физические методы делятся на *мгновенные (эмиссионные)* — когда регистрируют вторичные излучения, являющиеся непосредственно продуктом ядерной реакции (в этом случае облучение образца и регистрация вторичного излучения совпадают по времени), и *активационные* — основанные на регистрации излучений радионуклидов, возникающих под воздействием возбуждающего излучения (облучение образца и регистрация его наведенной активности во времени разнесены).

Для осуществления анализа исследуемую пробу подвергают облучению потоком бомбардирующих частиц, например нейтронов в ядерном реакторе. При этом образуются как стабильные, так и радиоактивные частицы (*радионуклиды*), характеризующиеся различными временами жизни и энергиями распада.

Изотопы – атомы, ядра которых имеют одинаковый заряд, но разную массу, например изотопы кислорода: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O .

Нуклиды – ядра определенного вида с заданным числом протонов и нейтронов.

В зависимости от соотношения числа протонов и нейтронов в ядре, ядра атомов могут быть стабильными и нестабильными (радиоактивными). Нестабильные ядра распадаются, они могут распадаться либо самопроизвольно – естественная радиоактивность, либо через ядерные реакции – искусственная радиоактивность.

Радиоактивность – свойство изотопа подвергаться самопроизвольным ядерным превращениям (распаду) с испусканием излучения.

Радиоактивность обнаруживается по излучениям, которые главным образом бывают трех типов: α – поток дважды ионизированных атомов гелия, β – поток быстрых электронов, γ – высокоэнергетическое электромагнитное излучение.

Альфа-распад испытывают элементы, находящиеся в конце Периодической системы (преимущественно с зарядом ядра более 82).

Бета-излучение испытывает основной массив радионуклидов природного и техногенного происхождения.

В подавляющем числе случаев предшествующий альфа- или бета-распад радионуклида дает ядро в возбужденном состоянии, переход которого на основной уровень сопровождается гамма-излучением.

Количество радиоактивных ядер и их радиоактивность связаны соотношением:

$$A = \lambda \cdot N, \quad (58)$$

где A – активность, Бк; λ – постоянная распада, с^{-1} ; N – количество радиоактивных ядер в данный момент времени.

За единицу активности радионуклида принято кюри – активность источника, в котором происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 секунду. В системе СИ за единицу активности принят один распад в секунду, что составляет 1 Беккерель (Бк). В средствах массовой информации часто путают активность самого радионуклида и поглощаемое излучение телом человека. Для человеческого тела введены свои эквиваленты поглощенного излучения – это зиверт, количество энергии, поглощенное килограммом биологической ткани.

Поскольку с течением времени количество радиоактивных ядер уменьшается по экспоненциальному закону, то в момент времени t , количество ядер N_t становится равным:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (59)$$

Каждое ядро характеризуется временем жизни (периодом полураспада) – время, за которое число радиоактивных ядер уменьшится вдвое.

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (60)$$

Энергетические спектры α -частиц и γ -квантов, излучаемых радиоактивными ядрами, прерывистые («дискретные»), а спектр β -частиц — непрерывный.

Для регистрации ионизирующих излучений разработан большой набор приборов, которые получили общее название радиометры. Приборы, измеряющие спектры излучения, – спектрометры. Они сортируют частицы по энергиям. С помощью спектрометра находят как число частиц, так и энергию каждой частицы. По данным эксперимента строят график функции $f(E)$, который и является спектром излучения. Спектрометры называют по методу измерения энергии частиц.

11.2. Активационный анализ

Активационный (радиоактивационный) анализ – метод определения элементного состава веществ, основанный на ядерных реакциях образования радионуклидов в объекте анализа и измерении их радиоактивного излучения.

Метод базируется на фундаментальных понятиях и данных о структуре атомных ядер, схемах и вероятностях распада радионуклидов, энергиях излучения, а также на современных способах разделения и предварительного концентрирования микроэлементов. Широкое распространение АА получил благодаря таким преимуществам перед другими методами, как низкие пределы обнаружения элементов (10^{-12} – 10^{-13} г) и воспроизводимость анализа, возможность неразрушающего одновременного определения в навеске более 35 элементов.

Анализ осуществляется в двух вариантах: с химической подготовкой образца (радио-химический вариант, цель – удалить сильно активирующие элементы и выделить нужные) и без нее (инструментальный вариант, облученные образцы исследуют без разрушения, для радионуклидов с малым временем полураспада).

Вообще-то говоря, активационный анализ подразделяют на деструктивный (с разрушением) и недеструктивный (без разрушения).

В недеструктивном анализе измеряют активность образовавшихся радионуклидов непосредственно в образце, который облучали, но метод ограничен числом определяемых элементов.

В деструктивном методе используют растворение образца с последующими радио-химическими операциями выделения отдельных радионуклидов. Можно пользоваться простыми приемами регистрации гамма-излучения, но при этом здорово увеличивается трудоемкость и снижается точность.

Количественный анализ можно выполнять абсолютным (безэталонным) способом (количество определяемого элемента можно рассчитать, но точность невелика 20-50%) или относительным способом (одновременное облучение образцов с неизвестным содержанием определяемых элементов и образцов сравнения, где оно строго определено, далее рассчитывают).

ЧАСТЬ V. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Подавляющее большинство методов молекулярного анализа сегодня – гибридные, т.е. основанные на органичном сочетании методов разделения и определения.

Разделение и концентрирование основано на общих физико-химических законах. Различия в целях. *Разделение* ставит своей целью компенсировать недостаточную селективность методов определения и обеспечить упрощение методов определения, а также решение препаративных задач. *Концентрирование* – снижение пределов обнаружения и тем самым расширение диапазонов определяемых концентраций.

Общие характеристики методов разделения и концентрирования выражаются через соответствующие коэффициенты, которые получаются путем отношений количеств выделяемого и отделяемого веществ, находящихся в смеси.

Все методы разделения в зависимости от уровня однородности состава исходной смеси веществ подразделяются на методы разделения гетерогенных (макроскопически неоднородных) и гомогенных (макроскопически однородных) смесей.

Целью разделения гетерогенных смесей является фракционирование частиц по агрегатному состоянию.

Разделение гомогенных смесей веществ производится на молекулярном, атомарном или изотопном уровне. Все методы разделения гомогенных смесей можно объединить в группы по общности принципов, на которых они основаны (табл. 20).

Таблица 20. Методы разделения гомогенных смесей

Свойство	Название методов
Образование новой фазы выделяемым веществом	Осаждение, отгонка, дистилляция, ректификация
Распределение веществ между двумя фазами (различный механизм)	Экстракция, сорбция, хроматография
Разный механизм разделения веществ внутри одной фазы	Электрофорез, масс-сепарация, полифракционирование

Глава 12. Сорбционные методы

Понятие *сорбция* – собирательное, употребляется, когда извлечение проводят из жидкой или газовой фазы в твердую.

Используют два понятия: сорбент – извлекающая фаза, сорбат – извлекаемое вещество.

Извлечение, происходящее за счет связывания сорбата поверхностью – *адсорбция*, если объемно – *абсорбция*.

В зависимости от механизма удерживания сорбата сорбентом выделяют: молекулярную адсорбцию, ионный обмен, комплексообразующую сорбцию.

Молекулярная адсорбция обусловлена образованием связей между молекулами сорбата и атомами на поверхности сорбента. Известный всем адсорбент – активированный уголь, 1 грамм которого имеет поверхность до 1500 м², что позволяет широко его использовать. Также используют молекулярные сита – цеолита, алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов.

Глава 13. Жидкостная экстракция и ее применение в анализе

Понятие «экстракция» относится к физической химии и в общем случае обозначает процесс извлечения вещества жидкостью из другой жидкой или твердой фазы.

Различают жидкофазную экстракцию (экстрагирование в системе Ж-Ж) и твердофазное экстрагирование (экстрагирование в системе Т-Ж).

Обычно в практике применяют системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй – органический растворитель, взаимная растворимость фаз отсутствует, либо достаточно мала и легко предотвращается, например, путем введения в систему неорганических солей (*эффект высаливания*).

Органическая фаза в жидкостной экстракции может быть как однокомпонентной, так и может состоять из нескольких компонентов, ответственных за образование экстрагируемого соединения, и называемых *экстрагентами*, и вещества, служащего для улучшения физико-химических характеристик экстракционной системы в целом, – *разбавителя*.

Количественно жидкостная экстракция обычно характеризуется *коэффициентом распределения* D , который представляет собой отношение аналитических концентраций экстрагируемого вещества в органической ($C_{орг.}$) и водной фазах ($C_{водн.}$).

За экстракцией обычно следует обратный процесс, называемый реэкстракцией. При реэкстракции органическую фазу обрабатывают растворами, обеспечивающими достаточно полный переход целевых компонентов в водный раствор или осадок. При выборе экстрагента важно подобрать компромиссные значения коэффициентов распределения вещества на стадиях экстракции и реэкстракции.

Для того, чтобы описать процесс разделения веществ I и II, обычно используется *коэффициент разделения* (*separation factor, SF*):

$$SF = \frac{D_I}{D_{II}} \quad (61)$$

Если концентрация растворенного вещества в одной фазе является постоянной величиной, концентрация в другой фазе также постоянна. Отношения между этими концентрациями привели Нернста в 1891 году к идее, что окончательное распределение не зависит от общей концентрации растворенного вещества (закон распределения Нернста).

Вещество A при контакте водной (водн.) и органической (орг.) фаз распределяется в соответствии с его растворимостью в этих фазах: $A_{водн.} \rightleftharpoons A_{орг.}$

Равновесие количественно описывается константой распределения:

$$K_p = \frac{[A]_{орг.}}{[A]_{водн.}} = \frac{S_{орг.}}{S_{водн.}}, \quad (62)$$

где $[A]_{орг.}$ и $[A]_{водн.}$ – равновесные концентрации вещества A в соответствующих фазах, $S_{орг.}$ и $S_{водн.}$ – растворимость распределяемого вещества в органическом растворителе (экстрагенте) и воде.

Также может быть рассчитана *степень извлечения* элемента (%E):

$$\%E = \frac{D\theta}{(1 + D\theta)} \cdot 100\%, \quad (63)$$

где $\theta = \frac{V_{орг.}}{V_{водн.}}$.

13.1. Экстракционные методы в качественном анализе катионов

Экстракция давно используется в качественном химическом анализе для обнаружения ионов по окраске органической фазы, а также для концентрирования ионов. К настоящему времени разработаны экстракционные схемы анализа как отдельных групп ионов, так и схемы систематического анализа смеси катионов. Для управления экстракционными равноте-

ями используются обычные приемы: изменение рН, образование комплексов, маскирование, селективное или групповое извлечение, дробный или систематический ход анализа. Возможности использования этих приемов еще более расширены за счет применения экстрагентов с различными свойствами. Очень часто для экстракции применяют полидентатные органические реагенты, образующие с ионами металлов хелаты, растворяющиеся в органических растворителях лучше, чем в воде. Из них наибольшее распространение получили дитизон, диэтилдитиокарбамат натрия (ДЭДТК), 8-оксихинолин и ацетилацетон.

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на экстракцию. Используют органические растворители различной природы:

- ✓ углеводороды: гексан, циклогексан, бензол, толуол;
- ✓ хлорпроизводные углеводородов: хлороформ, четыреххлористый углерод;
- ✓ спирты: изопентиловый, н-бутиловый, изобутиловый, циклогексанол;
- ✓ простые и сложные эфиры: диэтиловый, бутилацетат, трибутилфосфат;
- ✓ кетоны: метилизобутилкетон, метилэтилкетон, циклогексанон.

Указанные экстрагенты позволяют не только разделить смесь катионов, но и обнаружить отдельные ионы по окраске экстракта, управляя процессом извлечения путем регулирования рН водной фазы. Эти реакции обнаружения катионов достаточно чувствительны, поэтому максимальный объем исследуемого раствора может не превышать 5 мл.

Реакции проводят, используя следующие растворы реагентов и экстрагентов:

- ✓ ацетилацетон: 20% раствор в хлороформе;
- ✓ 8-оксихинолин: 0,5% раствор в хлороформе;
- ✓ диэтилдитиокарбамат натрия: 1% водный раствор, экстрагент — хлороформ или смесь хлороформа и ацетона (5:2);
- ✓ дитизон: насыщенный раствор в хлороформе или CCl_4 .

Для извлечения вещества из органической фазы используют реэкстракцию. При этом также возможно разделение ионов за счет применения селективных реэкстрагентов.

Разделение на группы в экстракционных схемах осуществляется либо за счет использования определенных комплексонов и экстрагентов для каждой группы, либо путем изменения условий экстракции. Аналитические группы ионов последовательно экстрагируются из водной фазы и анализируются как с использованием экстракционного разделения или открытия ионов дробным методом, так и обычными методами химического анализа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №22. ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ КАТИОНОВ

Предложенная работа основывается на схеме, предложенной Чалмерсом, основанная на экстракционном извлечении хелатных комплексов катионов с дитизоном, ДЭДТК и 8-оксихинолином.

Таблица 21. Классификация катионов при экстракционной схеме разделения по Чалмерсу
[таблица заимствована из книги «Новый справочник химика и технолога: аналитическая химия, часть II»]

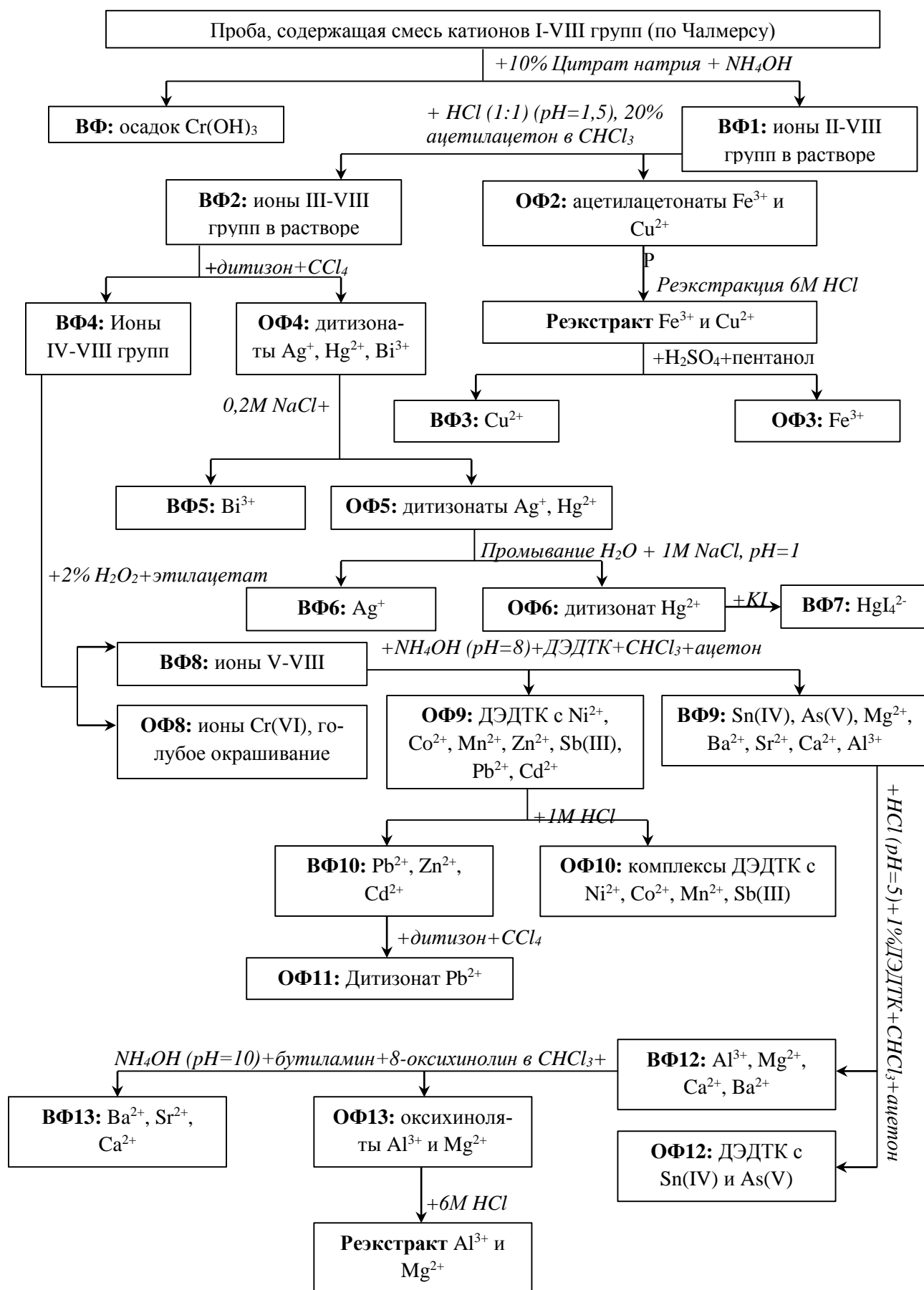
№ группы	Катионы	Групповой экстрагент, реагент	Образующиеся соединения	Примечания
I	Cr^{3+}	Конц. NH_4OH в 10% цитрате Na	Ос.: $\text{Cr}(\text{OH})_3$	В р-ре комплексы и катионы II–VIII групп
II	Fe^{3+} , Cu^{2+}	pH = 1,5, ацетилацетон, CHCl_3	Экстракт: ацетилацетонаты Cu^{2+} и Fe^{2+}	Реэкстрагируют 6 М HCl. Катионы III–VIII групп не экстрагируют.
III	Ag^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+}	Дитизон, CCl_4	Экстракт: дитизонаты Ag^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+}	Экстракцию повторяют до получения бесцветного экстракта
IV	Cr(VI)	Этилацетат, H_2O_2	Экстракт: голубое окрашивание ионов хрома (VI)	Катионы V–VIII групп не экстрагируются
V	Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sb(III)	pH = 8, 1% ДЭДТК, смесь хлороформа с ацетоном	Экстракт: комплексы катионов V группы с ДЭДТК	Катионы VI–VIII групп не экстрагируются
VI	Sn(IV) , As(V)	pH = 5, ДЭДТК, смесь хлороформа с ацетоном	Экстракт: комплексы Sn(IV) и As(V) с ДЭДТК	Sn(IV) и As(V) открывают в экстракте дробным методом. Катионы VII и гр. не экстрагируются
VII	Al^{3+} , Mg^{2+}	pH = 10, бутиламин, 8-оксихинолин в CHCl_3	Экстракт: оксихинолинаты Al^{3+} и Mg^{2+}	Реэкстрагируют 6 н. HCl и открывают Al^{3+} и Mg^{2+} дробным методом. Катионы VIII гр. остаются в водной фазе
VIII	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	—	Водная фаза: катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	После экстракции катионов VII гр. р-р (водную фазу) анализируют, как в др. схемах

МЕТОДИКА

Получают у преподавателя раствор задачи, содержащий смесь катионов в очень малых количествах. Полученный раствор задачи анализируют согласно схеме экстракционного разделения смеси катионов по Чалмерсу.

Схема экстракционного разделения и анализ смеси катионов по Чалмерсу

Принятые сокращения: ВФ – водная фаза; ОФ – органическая фаза



Глава 14. Хроматографические методы разделения

Если проба представляет собой сложную смесь или ее компоненты характеризуются близкими физико-химическими свойствами, то успешно применяются хроматографические методы.

Хроматография («хрома» – цвет, «графо» – пишу) – это метод разделения и определения смесей веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной.

Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество (*сорбент*) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество.

Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси (*сорбаты*) вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы. Подобное перемещение может происходить в цилиндрической колонке или в плоском слое. В первом случае говорят о колоночной, во втором – о планарной или плоскостной хроматографии.

В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента компоненты будут перемещаться вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты останутся в верхнем слое сорбента, другие, в меньшей степени взаимодействующие с сорбентом, окажутся в нижней части колонки, а некоторые и вовсе покинут колонку вместе с подвижной фазой (такие компоненты называются *неудерживаемыми*, а время их удерживания определяет “*мертвое время*” колонки).

Хроматографию как оригинальный метод разделения веществ открыл русский ученый М. С. Цвет в 1903 году. С помощью эфира ему удалось разделить хлорофилл на индивидуальные компоненты, в то время хлорофилл считали одним веществом.

Спустя 50 лет А. Мартину и Р. Синджу была присуждена Нобелевская премия за открытие метода распределительной хроматографии.

По цели хроматографирования выделяют аналитическую хроматографию (качественный и количественный анализ); препаративную хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения веществ); промышленную (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом. Также хроматографические методы можно классифицировать по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз (газовая и жидкостная хроматография) и по способу проведения процесса разделения (*элюирование*).

В газовой хроматографии подвижной фазой является газ, называемый газом-носителем, а неподвижной фазой – твердый гранулированный сорбент или нелетучая жидкость, нанесенная на твердый носитель. Для проведения газовой хроматографии используют прибор – газовый хроматограф.

В жидкостной хроматографии подвижной фазой является жидкость, а неподвижной – твердый гранулированный сорбент или тонкий слой жидкости, нанесенный на твердый носитель. По выполнению жидкостная хроматография делится на плоскостную и объемную.

Из многочисленных видов хроматографии в целях качественного анализа катионов чаще всего применяется плоскостная хроматография, ее бумажный (БХ) и тонкослойный (ТСХ) варианты. В них используются хроматографические системы жидкость—твердый сорбент и жидкость—жидкость—твердый сорбент. В качестве подвижной фазы используют различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты. Носителем неподвижной фазы, например воды, в БХ является целлюлозное волокно бумаги, в ТСХ —

различные сорбенты (оксид алюминия, силикагель, целлюлоза), нанесенные на пластинку тонким слоем.

Хроматографическое разделение происходит за счет переноса компонентов анализируемого вещества подвижной фазой с различными скоростями в соответствии с коэффициентами распределения разделяемых компонентов. В результате каждый компонент образует на бумаге или пластинке отдельную зону (пятно). Положение этих зон характеризуется величиной R_f — относительной скоростью перемещения компонентов. Экспериментально величину R_f определяют как отношение расстояния l , пройденного компонентом, к расстоянию L , пройденному фронтом растворителя:

$$R_f = \frac{l}{L} \quad (64)$$

Величина R_f зависит от многих факторов (природы и активности сорбента, толщины слоя, природы растворителя и состава подвижной фазы, температуры). При одинаковых условиях анализа экспериментальные значения R_f сравнивают с табличными значениями. Для более точной интерпретации R_f используют соединения-свидетели.

Техника эксперимента проста. Пробу наносят на носитель в виде пятна диаметром 2–3 мм примерно в 1–2 см от края бумаги или пластинки (линия старта). Пятно высушивают. Край погружают на 2–3 мм в подвижную фазу, находящуюся в сосуде — камере, стакан, закрытый чашкой Петри. Хроматографирование продолжают до тех пор, пока фронт растворителя не пройдет более 10 см от линии старта. Хроматограмму высушивают на воздухе. В случае появления окрашенных зон (самоидентификация компонента) проводят визуальное наблюдение и отнесение их к конкретным компонентам. Невидимые хроматограммы проявляют, распыляя на их поверхность растворы реагентов, дающих окрашенные соединения, как правило, групповых. Компоненты идентифицируют по образующейся характерной окраске пятен и величинам R_f .

БХ и ТСХ — простые хроматографические методы разделения смесей катионов достаточно простого состава. Их целесообразно использовать для разделения и открытия катионов аналитических групп, образующихся в систематическом ходе анализа после действия групповых реагентов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №23. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

МЕТОДИКА

Хроматографирование ведут на полосках хроматографической бумаги шириной 2 см в цилиндрических сосудах с крышками, на которых имеются крючки для подвешивания хроматограмм. Подвижную фазу наливают на дно цилиндра. Пробу наносят капилляром 2–3 раза, каждый раз высушивая пятно. Положение пятна отмечают карандашом. Максимальная длина хроматограмм — 30 см. Минимальная высота поднятия фронта растворителя — 10 см. Пятно пробы не должно погружаться в растворитель. Перед проявлением хроматограмму высушивают. По величинам R_f и измеренному пути, который прошел фронт растворителя, рассчитывают положение зон каждого компонента смеси. Для обнаружения ионов хроматограмму обрабатывают растворами органических и неорганических реагентов проявителей в местах ожидаемого нахождения каждого компонента.

Метод эффективен при разделении катионов в смесях:

1. Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}
2. Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}
3. Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}
4. Al^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}
5. Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}
6. Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}
7. Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+}
8. Cr^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Bi^{3+}

Таблица 22. Условия хроматографического разделения на бумаге и открытия катионов

Подвижная фаза конц. HCl : H_2O : ацетон = 8 : 5 : 87 (по объему)

Катион	R_f	Проявитель	Цвет зоны
Cr^{3+}	0,023	2 М NaOH + 3% H_2O_2 , бензидин	синий
Ni^{2+}	0,13	Диметилглиоксим, пары NH_3	красный
Al^{3+}	0,15	Ализарин, пары NH_3	розовый
Mn^{2+}	0,25	2 М NaOH , затем бензидин	синий
Co^{2+}	0,54	Насыщенный NH_4SCN + ацетон	синий
Pb^{2+}	0,70	KI	желтый
Cu^{2+}	0,70	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	буро-красный
Zn^{2+}	0,94	Дитизон в CCl_4	красный
Cd^{2+}	1,0	Na_2S	желтый
Bi^{2+}	1,0	Смесь 8-оксихинолина и KI	оранжевый
Fe^{3+}	1,0	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	синий

Получите у преподавателя один из растворов, содержащий четыре катиона, и согласно табл. 22, проведите их разделение методом бумажной хроматографии.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №24. РАДИАЛЬНАЯ БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Радиальную хроматограмму получают в камере, состоящей из двух оснований чашек Петри равного диаметра. Между ними помещают бумажный диск несколько большего диаметра. В нижнюю половину камеры наливают подвижную фазу. Для подачи ее в центр хроматограммы в бумажном диске по радиусу от края до центра вырезают полосу шириной 2–3 мм, отгибают ее перпендикулярно диску и опускают в растворитель. Пробу наносят в центр диска. При проявлении хроматограммы проводят капилляром с соответствующим проявителем от центра диска по радиусу. Преимуществом метода радиальной хроматографии является возможность открытия группы ионов на одной хроматограмме. Для открытия каждого иона можно использовать несколько реагентов, при этом нет необходимости знать значения R_f .

МЕТОДИКА

В данной работе предлагается разделить смесь катионов кобальта, никеля, кадмия, меди и ртути(II), практически соответствующей составу VI аналитической группы кислотно-основного метода (табл. 23).

Таблица 23. Условия разделения радиальной бумажной хроматографией и открытия ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Подвижная фаза 2М HCl : ацетон = 12,5 : 87,5

Катион	R_f	Проявитель	Аналитический сигнал
Ni^{2+}	0,20	Диметилглиоксим, NH_3	Красная полоса
Co^{2+}	0,25	KSCN	Синяя полоса
Cu^{2+}	0,70	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Красно-бурая размытая полоса
		NH_4OH	Голубая полоса
		Na_2S	Черная полоса
		Дифенилкарбазид	Две узкие полоски на кольце меди
Cd^{2+}	0,86	Na_2S	Узкая черная полоса (соосаждение примесей), если нет Cd^{2+} полоса не появляется
		$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	Голубая полоса
		KSCN	Оранжевая полоса
Hg^{2+}	1,00	Дифенилкарбазид	Слабая узкая фиолетовая полоса

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №25. РАЗДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТОДОМ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Колоночная хроматография широко используется для количественного разделения смесей. В этом случае в верхнюю часть колонки с сорбентом наносят анализируемую смесь и через слой сорбента медленно пропускают подвижную фазу. Этот процесс называется элюированием. Из-за разных сорбционных свойств каждый компонент смеси имеет свое время прохождения через колонку.

По механизму разделения веществ хроматографию подразделяют на *адсорбционную, распределительную, ионообменную, молекулярно-ситовую и биоспецифическую*. В последнее время для анализа широко применяется высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), которая осуществляется с помощью специального хроматографа.

В данной работе предлагается разделить смесь элементов методом ионообменной хроматографии. В ионообменной хроматографии разделение ионов основано на различии их констант ионного обмена между раствором и ионитом.

Ионный обмен – обратимая реакция, при которой происходит обмен ионами между твердым веществом (ионитом) и раствором электролита.

Иониты — твердые нерастворимые вещества, как правило, это ионообменные смолы, способные обмениваться ионами из окружающего их раствора. Обычно это синтетические органические смолы, имеющие кислотные или щелочные группы. При ионизации функциональных групп возникают две разновидности ионов: одни жестко закреплены на каркасе ионита, другие – противоположного им знака (противоионы), способны переходить в раствор в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака из раствора.

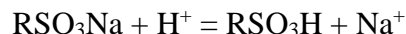
Ионообменные смолы делятся на:

- ✓ катиониты – поглощают катионы, это смолы, содержащие кислотные группы – $\text{-SO}_3\text{H}$, -COOH , $\text{-PO}_3\text{H}_2$, например смола КУ-2-8;
- ✓ аниониты – поглощают анионы, это смолы, содержащие в составе полимерной матрицы -NH_2 , =NH , ≡N - группы.

В данной работе предлагается провести разделение методом ионообменной хроматографии на колонке, наполненной катионитом КУ-2-8.

МЕТОДИКА

Подготовка хроматографической колонки. Разделение проводится на хроматографической колонке, наполненной катионитом КУ-2-8, находящимся в Na-форме (RSO_3Na), поэтому после заполнения колонки ее приводят в рабочее состояние, т.е. переводят катионит в H-форму, пропуская растворы сильных кислот (например, 2М HCl), при этом протекает ионообменная реакция:



Согласно этой реакции можно определять концентрации солей натрия и калия путем пропускания раствора соли через колонку с катионитом в H-форме, при этом катионы соли обмениваются на ионы водорода, при этом выделяется сильная кислота в количестве, эквивалентном содержанию соли в растворе. Количество выделившейся кислоты в элюате определяют титрованием стандартизованным раствором щелочи.

Нужная фракция ионнообменной смолы готовится измельчением крупных зерен. Для того чтобы уменьшить выход коллоидной фракции, измельчение проводится под слоем воды.

Далее хроматографическую колонку наполняют приготовленной смолой, находящейся в виде взвеси в воде и уплотняется, путем пропускания воды через колонку. В случае попа-

дания пузырьков воздуха в колонку ионит следует взрыхлить тонкой проволокой, а затем пропустить горячую дистиллированную воду. Когда колонка заполнится, ее переводят в Н-форму путем промывания 0,4 М HNO_3 .

I. Разделение смеси катионов Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} методом ионообменной хроматографии. Для сравнения готовят 4 образца капель, каждая из которых содержит катионы меди, свинца, кадмия и висмута по отдельности. В каждую каплю добавляют раствор Na_2S и отмечают характер и цвет образовавшихся осадков.

Разделение смеси катионов (Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) проводится пропусканием нескольких капель элюента через колонку. Вытекающий раствор по каплям собирают на стеклянные пластинки и добавляют в каждую каплю раствор Na_2S . Определяют, с какой капли вымывается каждый ион:

Hg^{2+} вымывается смесью 0,4 М HNO_3 и 0,01 М HCl ;

Bi^{3+} и Cd^{2+} – вымываются 0,5 М HCl ;

Pb^{2+} и Cu^{2+} – вымываются 1,5 М HCl .

Согласно проведенному эксперименту находят соотношение компонентов смеси между собой.

II. Разделение ионов Zn^{2+} и Fe^{3+} методом ионообменной хроматографии. Переводят колонку в Н-форму путем пропускания через нее 2М раствор HCl до отсутствия реакции элюата на ионы железа (качественная реакция с роданидом).

Для разделения катионов Zn^{2+} и Fe^{3+} раствор, содержащий смесь этих катионов, пропускают через катионит в Н-форме. При этом происходит поглощение катионов. Затем катионит промывают раствором 10% щелочи. Катионы цинка образуют комплекс и переходят в элюат, который собирают в мерную колбу, а ионы железа остаются на катионите.

Полноту извлечения ионов цинка из катионита проверяют реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Для этого отбирают на часовое стекло каплю элюата, добавляют 2 капли 4М HCl и каплю $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии Zn^{2+} выпадает белый осадок $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Содержание цинка в полученном растворе мерной колбы определяют комплексонометрическим титрованием. Для этого раствор в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой. Отбирают в коническую колбу пипеткой аликвотную часть полученного раствора, добавляют раствор 4М HCl до $\text{pH}=1$, приливают 25 мл аммиачного буферного раствора, 3-5 капель индикатора хрома темно-синего и титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора.

После извлечения ионов цинка катионит промывают 20 мл дистиллированной воды и фильтрат отбрасывают. Железо извлекают из катионита 2М раствором HCl . Элюат собирают в коническую колбу. Полноту извлечения ионов железа проверяют реакцией с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. В присутствии Fe^{3+} выпадает синий осадок $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Содержание железа в элюате определяют фотометрически с сульфосалициловой кислотой либо титрованием.

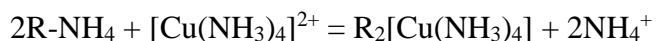
В случае титрования, в колбу вносят несколько гранул металлического цинка, закрывают пробкой с отверстием и нагревают на водяной бане до полного растворения цинка. При этом Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} , последний обнаруживается $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. После растворения цинка раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу, доводят до метки дистиллированной водой. Содержание ионов железа (III) в растворе определяют перманганатометрическим титрованием. Для этого отбирают пипеткой аликвоту, приливают 15 мл раствора Циммермана-Рейнгардта для предотвращения окисления хлорид-ионов, затем смесь разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и медленно титруют стандартизован-

ным раствором перманганата калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение минуты.

III. Определение ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} предварительным разделением методом ионообменной хроматографии. Разделение катионов меди (II) и железа (III) методом ионообменной хроматографии основано на способности этих ионов в аммиачной среде в присутствии сульфосалициловой кислоты образовывать комплексы: $[\text{Fe}(\text{SSal})_2]^{3-}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Катионит предварительно переводят в NH_4^+ -форму. Для этого пропускают через колонку дистиллированную воду до $\text{pH}=7$, затем пропускают 10 мл смеси 10%-ных растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака в соотношении 1:2.

При пропускании через колонку в NH_4^+ -форме смеси указанных комплексов отрицательно заряженный ион трисульфосалицилата железа не удерживается на колонке, а комплекс меди удерживается:



В мерную колбу получают у преподавателя раствор задачи. Разбавляют раствор до метки и перемешивают. В химический стакан отбирают аликвотную порцию задачи, добавляют 15 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и 10 мл раствора аммиака. Раствор перемешивают и пропускают через колонку с катионитом. Вытекающий из колонки раствор, содержащий ионы железа, собирают в мерную колбу.

Далее колонку промывают дважды по 15 мл смесью растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака в соотношении 1:2. Затем через колонку пропускают дважды по 10 мл дистиллированной воды.

После этого раствор в мерной колбе разбавляют дистиллированной водой до метки, перемешивают, и измеряют оптическую плотность полученного раствора на фотоколориметре. Содержание ионов железа (III) в растворе задачи рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{C_{\text{изм.}} \cdot V_{\text{МК1}} \cdot V_{\text{МК2}}}{V_{\text{А}}},$$

где $C_{\text{изм.}}$ – концентрация Fe^{3+} , найденная по градуировочному графику (мг/мл); $V_{\text{МК1}}$, $V_{\text{МК2}}$ – объемы мерной колбы 1, в которую собирали элюат и объем мерной колбы 2, в которой был раствор задачи, соответственно, мл; $V_{\text{А}}$ – объем аликвоты, мл.

Ионы меди (II) извлекают из катионита 6М раствором HCl . Элюат собирают в мерную колбу, разбавляют до метки и перемешивают. Количественное определение Cu^{2+} проводят фотометрически, измеряя оптическую плотность аммиачных комплексов меди.

В мерные колбы наливают по 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12 мл соответственно стандартного раствора соли меди, нейтрализуют по каплям аммиаком до появления слабой мути, после чего в каждую колбу добавляют еще 15 мл аммиака и разбавляют водой до метки. Перемешивают раствор и измеряют оптическую плотность с красным светофильтром. Раствор сравнения (холостая проба) – вода.

На основании полученных значений оптической плотности строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию иона меди – C (мг/мл раствора), по оси ординат значение оптической плотности (A).

Далее определяют оптическую плотность раствора элюата, предварительно нейтрализовав его 15 мл аммиака. Содержание Cu^{2+} в растворе задачи рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{C_{\text{изм.}} \cdot V_{\text{МК1}} \cdot V_{\text{МК2}}}{V_{\text{А}}}.$$

ЧАСТЬ VI. АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ:

выбор метода

Химический состав живых организмов находится в тесной взаимосвязи с химическим строением земной коры и океанов. В результате естественного отбора сложилось так, что основу живых систем составляют только шесть элементов, массовая доля которых в организме человека составляет примерно 97%: углерод, водород, кислород, азот, фосфор и сера, – называемые органогенами. Оставшиеся ~3% приходятся на металлы: К, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, причем в виде свободных катионов находятся только натрий и калий и отчасти кальций и магний. Катионы остальных металлов в основном образуют комплексы. В очень малых концентрациях можно обнаружить и другие элементы. Все перечисленные элементы содержатся не только в организме, но также имеют широкую распространенность в земной коре и Мировом океане.

Для нормального протекания физиологических процессов в живых организмах должен поддерживаться определенный уровень концентраций элементов. Изменение концентрации элементов как в меньшую, так и в большую сторону приводит к серьезным последствиям для здоровья. Значительное увеличение концентрации таких элементов, как Be, Ba, As, Pb, Cd, Hg, Tl в живом организме приводит к его гибели, поэтому данные элементы называются *токсикантами*. В значительной мере это связано с биологической активностью многих из них. На живой организм физиологическое действие металлов различно и зависит от множества факторов.

Стремительный рост деятельности человека за последний век, связанный с чрезмерным расходом природных ресурсов, эксплуатацией земель, лесных массивов, привел в настоящее время к существенному увеличению промышленных и бытовых отходов, к загрязнению природной среды, истощению недр, сокращению видового разнообразия животного и растительного мира. Продолжающееся загрязнение объектов окружающей среды постепенно приобретает глобальный характер, что приводит к ухудшению экологической обстановки во всем мире за счет увеличения концентрации веществ-загрязнителей.

Защита окружающей среды предполагает постоянный аналитический контроль (мониторинг) множества разных объектов, включая воды (поверхностные, морские, речные, озерные), воздух (в том числе аэрозоли, пыли, туманы, дымы), почвы и донные отложения, растения, сельскохозяйственную продукцию, пищевые продукты, ткани животных и человека.

Основная задача аналитического контроля заключается в том, чтобы получить объективную информацию о содержании вредных компонентов в среде обитания.

Данная часть пособия ставит целью освоение слушателями основных подходов к выбору метода анализа природных объектов: воздуха, воды, почвы.

Проведение химического анализа конкретного объекта начинают с отбора и подготовки пробы к анализу. Следует отметить, что все стадии анализа связаны между собой.

Для проведения анализа, как правило, берут так называемую *среднюю (представительную)* пробу. Это небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны максимально соответствовать во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта. Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробы.

Генеральная проба отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Она достаточно большая — обычно до 60 кг. Из генеральной пробы путем ее сокращения отбира-

ют лабораторную пробу (обычно от 1 до 25 кг). В случае необходимости пробу измельчают и усредняют. Для анализируемой пробы проводят несколько определений компонента: из отдельных навесок 10–1000 мг (если анализируемый объект — твердое вещество) или аликвот (если анализируемый объект — жидкость или газ).

Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента во всем исследуемом объекте, т. е. анализируемая проба должна быть представительной. Отбирать пробу нужно так, чтобы она была представительной и не очень большой.

При отборе пробы необходимо учитывать:

- 1) агрегатное состояние анализируемого объекта (способы отбора пробы различны для газов, жидкостей и твердых веществ);
- 2) неоднородность анализируемого материала (чем однороднее вещество, тем проще отобрать пробу).

Один из факторов, который нужно учитывать при выборе способа отбора пробы, — возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени. Например, переменный состав воды в реке, колебания состава дымовых газов промышленного предприятия, изменение концентрации компонентов в пищевых продуктах и т. д.

Выбор метода и методики анализа определяется задачей анализа и свойствами и особенностями пробы. Необходимо учитывать физические и химические свойства анализируемого объекта. Определяющими при выборе метода анализа являются химические свойства пробы. Всю массу методов анализа можно представить в виде схемы, которая характеризует метод на основе его чувствительности (рис. 33.).

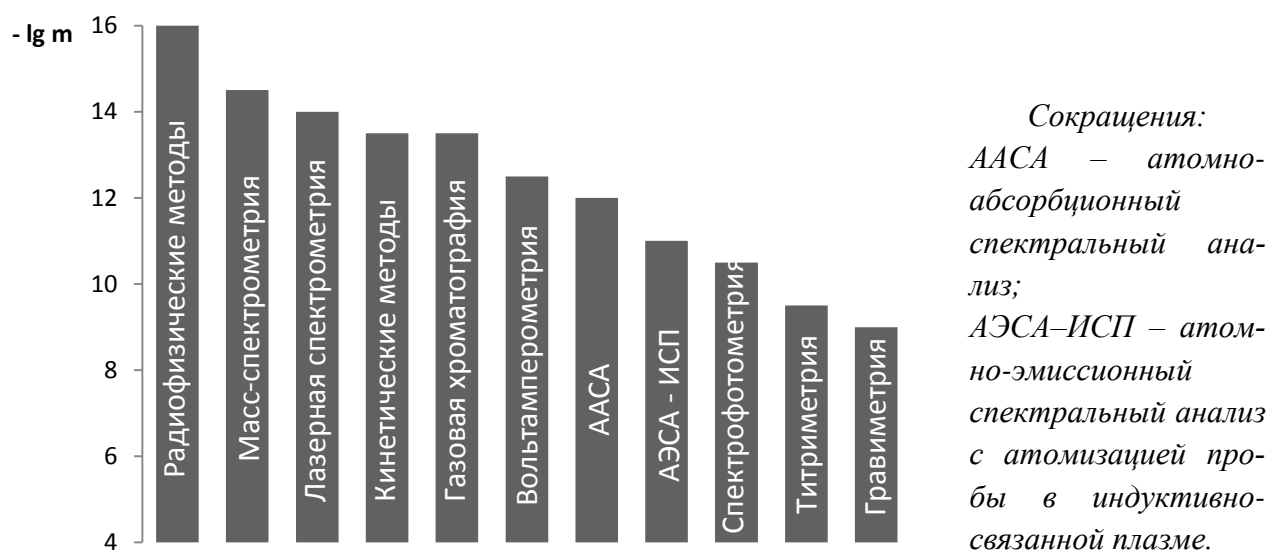


Рисунок 33. Нижние границы определяемых содержаний компонентов ($-\lg m$, г), где 16 соответствует 10^{-16} г; 4 = 10^{-4} г.

Также при выборе метода учитывают его стоимость и доступность реактивов; время, затрачиваемое на обнаружение компонента; массу анализируемой пробы.

Таким образом, большое число факторов, которые необходимо оценивать и учитывать при выборе метода анализа и оптимальной методики обнаружения и идентификации компонентов, делает этот этап химического анализа достаточно сложным.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Общие теоретические вопросы и обзор методов

1. Васильев В. П. и др. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа //М.: Дрофа. – 2003.
2. Васильев В. П. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. – 1976.
3. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы анализа. Учеб. для вузов //Под ред. ЮА Золотова.-3-е изд., перераб. и доп., М:«Высшая школа. – 2004.
4. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. – Высшая школа, 2004.
5. Кристиан Г. Аналитическая химия //В двух томах. М.: Бином. – 2009.
6. Лилич Л. С., Хрипун М. К. Растворы как химические системы //Учебн. Пособие. СПб.: Изд-во СПбГУ. – 2010.
7. Отто М. Современные методы аналитической химии. Пер. с нем //М.: Техносфера. – 2008.
8. Рэмсен Э. Н. Начала современной химии. – Химия, 1989.

Качественный анализ

9. Прохорова Г. В. Качественный химический анализ. Практикум для школьников //М.: МГУ им. МВ Ломоносова. – 2006.
10. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия. Аналитика. – 2001.

Количественный химический анализ

11. Булатов А. В. и др. Методические указания к практикуму «Химические методы анализа». – 2010.

Физико-химические методы анализа

12. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия: Физико-химические методы анализа. – 1991.
13. Дроздов В. А. и др. Введение в физико-химические методы анализа. – 1980.

Анализ конкретных объектов

14. Афанасьев Ю. А., Фомин С. А. Мониторинг и методы контроля окружающей среды //Изд-во МНЭПУ. – 1998.
15. Другов Ю. С., Муравьев А. Г., Родин А. А. Экспресс-анализ экологических проб: практическое руководство //М.: Бином. Лаборатория знаний. – 2010.
16. Коренман Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов //М.: Колос. – 2005. – С. 227.