

**В.А. Федоров, А.А. Комиссаренков**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ  
АНАЛИЗ**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**

**2011**

УДК 543(076.1)

ББК 24.4я7

Ф 333

ФЕДОРОВ В.А., КОМИССАРЕНКОВ А.А. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. учебное пособие/ СПб ГТУ РП. СПб., 2011. – 45 с.

Учебное пособие содержит описание теоретической части всех разделов количественного анализа. Предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов по всем направлениям и специальностям.

Рецензент: профессор кафедры гражданского строительства и прикладной экологии Санкт-Петербургского государственного политехнического университета А.И.Шишкин

Рецензент: доцент кафедры неорганической химии, канд. техн. наук И.С. Михайлова

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 1 от 29.08.11 г.).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета ГОУВПО СПб ГТУ РП (протокол № 1 от 12.09.08 г.).

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров в качестве учебного пособия.

© Федоров В.А., Комиссаренков А.А.,  
© ФГБОУВПО Санкт-Петербургский  
государственный технологический  
университет растительных  
полимеров, 2011  
ров, 2011

МИНИСТЕРСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ И НАУКЕ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

*80 – летию СПбГТУ РП  
посвящается*

**В.А. Федоров, А.А. Комиссаренков**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

**Учебное пособие**

**Санкт-Петербург**

**2011**

Учебное издание

Валентин Александрович Ф е д о р о в  
Алексей Алексеевич К о м и с с а р е н к о в

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А. Смирнова  
Технический редактор Л.Я.Титова

Тем. план 2011 г., поз 113.

---

Подп. к печати 16.11.11. Формат 60x84/16. Бумага тип.№1. Печать офсетная.  
Печ. л. 3,0. Уч.-изд. л. 3,0  
Тираж 200 экз. Изд. № 113. Цена «С». Заказ

---

Ризограф Санкт-Петербургского технологического университета  
растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4

## ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия – это наука о химическом составе вещества и его строении. Она выявляет химическую характеристику веществ, т. е. устанавливает их качественный состав, а также определяет количественное соотношение компонентов, из которых эти вещества состоят.

В соответствии с двухсторонним характером решаемых задач аналитическая химия разделяется на две основные части – качественный и количественный анализ.

Цель качественного анализа – обнаружение и идентификация компонентов в анализируемой пробе.

Цель количественного анализа – определение абсолютных количеств компонентов в пробе или соотношений, в которых они находятся.

При определении микропримесей грань между этими видами анализа подчас стирается. Предлагаются и другие классификации видов анализа: валовой – локальный; деструктивный – недеструктивный; контактный – дистанционный; дискретный – непрерывный. Классификация может базироваться также на масштабе работы, объеме или массе пробы: макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро- и субмикроанализы.

Все существующие методы аналитической химии можно разделить на методы пробоотбора, разложения проб, разделение компонентов, обнаружение (идентификация) и определения.

Наибольшее значение имеют методы определения. В количественном анализе используются свойства составляющих веществ, связанные с химической и физической природой анализируемого компонента, дающих аналитический сигнал, пропорциональный его содержанию, что позволяет определять количественный состав пробы.

Можно классифицировать методы по характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала. Методы определения делятся на химические, физические и биологические. Химические методы базируются на химических (в том числе электрохимических) реакциях. Сюда следует отнести и методы, называемые физико-химическими. Физические методы основаны на взаимодействии вещества с потоком энергии, биологические – на явлении жизни. Эта классификация является условной. Так, фотометрические методы могут быть как химическими (в большинстве случаев), так и физическими. В ядерно-физических методах в ряде случаев важную роль играют химические операции; это относится особенно к радиохимическим методам.

Ко всем методам аналитической химии предъявляются определенные требования: правильность и высокая воспроизводимость результатов; низкий предел обнаружения, т. е. чувствительность; избирательность; экспрессность; простота анализа; возможность автоматизации, а в специальных случаях – анализ на расстоянии; анализ без разрушения образца и другие.

Аналитическая химия принадлежит к числу общенаучных дисциплин. Целью курса количественного анализа является изучение теоретических основ химических методов, овладение расчетами, практическими навыками и техникой выполнения точных экспериментальных количественных определений. Курс количественного анализа опирается на курс общей и неорганической химии и является обязательным для специалистов направления подготовки “Химическая технология” и “Ресурсосбережение”.

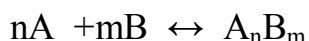
## 1. Базисные понятия аналитической химии

### 1.1. Химическое равновесие и скорость химических реакций

Системой в химии принято называть мысленно изолированную часть пространства, заполненную веществом или веществами, находящимися в химическом взаимодействии друг с другом. Различают гомогенные и гетерогенные системы.

При взаимодействии газов или растворов различных веществ для определения скорости реакции в системе достаточно знать, как меняются через определенные отрезки времени концентрации (моль/дм<sup>3</sup>) веществ и относить эти изменения к единице времени.

Например, в реакции



можно определить концентрацию вещества А в начале некоторого отрезка времени  $t$ , обозначив ее через  $C_1$  (моль/дм<sup>3</sup>) и в конце его -  $C_2$  (моль/дм<sup>3</sup>). Так как вещество А в процессе реакции расходуется, следовательно,  $C_1 > C_2$ . Скорость реакции  $V$  (моль·дм<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>) может быть найдена из уравнения

$$V = (C_1 - C_2)/t.$$

Таким образом, *скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.*

Скорость реакции не остается постоянной вследствие непрерывного изменения концентрации реагирующих веществ, следовательно, приведенное выражение характеризует лишь среднюю скорость в пределах отрезка времени  $t$ . Истинная же скорость в данный момент времени выражается производной от концентрации по времени:

$$V = \pm dC/dt.$$

Скорость химической реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора или ингибитора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации определяется законом действующих масс: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам.*

Применительно, к примеру,  $V$  определяется выражением

$$V = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m,$$

где  $[A]$  и  $[B]$  – молярные концентрации веществ, а  $k$  – фактор пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Константа скорости химической реакции – постоянная для данной химической реакции величина, которая зависит от химической природы реагирующих веществ, температуры и катализатора и не зависит от концентраций реагирующих веществ. Она представляет собой скорость химической реакции в условиях, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно единице.

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим (опытным) правилом Вант-Гоффа, согласно которому *при повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции возрастает примерно в 2 – 4 раза.*

Опыт показывает, что при протекании любой химической реакции при *определенных внешних условиях* (например, при постоянной температуре и давлении) рано или поздно наступает состояние, когда соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ становится постоянным, вполне определенным при данной температуре и сохраняется таким до тех пор, пока не будет изменена температура. Подобное состояние соответствует состоянию устойчивого *химического равновесия*. При этом концентрации реагентов называются *равновесными концентрациями*. При химическом равновесии реакции не останавливаются. Они продолжают протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то есть химическое равновесие является *динамическим* процессом.

Если в систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, ввести дополнительные количества одного или нескольких реагентов, то концентрации всех реагентов будут изменяться за счет самопроизвольного протекания реакции в том или ином направлении. Это будет продолжаться до тех пор, пока соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ снова станет постоянным и характерным для данной температуры. При этом говорят о смещении (сдвиге) химического равновесия.

Особенности истинного равновесия отражаются принципом смещения подвижного равновесия, известным как принцип Ле Шателье – Брауна: если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого химического равновесия, оказывать внешнее воздействие, то в системе начнут самопроизвольно про-

текать процессы в таком направлении, которое ослабляет влияние внешнего воздействия, а сама система сместится в том же направлении.

Состояние химического равновесия характеризуется постоянством соотношения равновесных концентраций всех продуктов реакции и исходных веществ при постоянной температуре, динамичностью, подвижностью, возможностью самопроизвольного достижения равновесия с разных сторон.

Из всего этого вытекает, что при наступлении химического равновесия справедливо равенство

$$k_{\rightarrow} \cdot [A]^n \cdot [B]^m = k_{\leftarrow} \cdot [A_n B_m] \quad \text{или} \quad [A_n B_m] / [A]^n \cdot [B]^m = k_{\rightarrow} / k_{\leftarrow} = K.$$

Если уравнение обратимой реакции в общем виде представить как  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ , то при равновесии:

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

Константу  $K$ , представляющую соотношение констант скоростей прямой и обратной реакций, называют *концентрационной константой равновесия реакции*. Она зависит от температуры и давления, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

Это выражение еще называется *законом действующих масс* и он имеет чрезвычайно большое значение в химии вообще и в аналитической химии, в частности.

Уравнение константы равновесия есть следствие закона действующих масс. При этом предполагается, что закон действующих масс и уравнение константы действительны при любых концентрациях. Однако опыт показывает, что эти уравнения справедливы только при низких концентрациях реагирующих веществ, тогда как при высоких концентрациях они точно не выполняются, причем отклонения быстро нарастают с увеличением концентрации реагентов. Отмеченные отклонения при увеличении концентрации реагентов таковы, что концентрация участников реакции кажется как бы ниже действительной, то есть, как будто при высоких концентрациях проявляются факторы, затрудняющие взаимодействие между реагентами.

Систему, точно подчиняющуюся закону действующих масс, называют идеальной. Всякая реальная система приближается к идеальной, когда концентрации реагентов имеют достаточно низкие значения. В этом случае расстояние между частицами велико и их можно рассматривать как независимые и не влияющие друг на друга.

Закон действия масс точно выполняется, если использовать не концентрации реагентов, а **активности**, определяемые выражением:

$$a = f \cdot C.$$

Активность – это реальная концентрация или концентрация в действии.

Активность учитывает не только концентрации реагентов, но и электростатические и вандерваальсовы силы. Мерой влияния подобных взаимодей-



ствий является коэффициент активности  $f$ . Если система близка к идеальной и частицы реагентов практически не взаимодействуют друг с другом, то тогда

$$f \rightarrow 1 \text{ и } a \rightarrow C \text{ (} C \rightarrow 0 \text{),}$$

то есть в идеальной системе активность и концентрация совпадают, и последнее уравнение можно рассматривать как идеальную систему.

Насколько система отклоняется от идеальной, настолько коэффициент активности отличается от единицы и, следовательно, может быть характеристикой степени отклонения системы от идеальной.

Константа равновесия, выраженная через активности, сохраняет постоянство при любой концентрации реагентов, так как закон действующих масс, выраженный через активности, выполняется точно. Выраженную таким способом константу обозначают через  $K_T$  и называют *термодинамической константой равновесия*:

$$K_T = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} = K \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}.$$

Так как в качестве исходного состояния рассматривают бесконечно разбавленный раствор электролита, у которого  $f \rightarrow 1$ , то увеличение концентрации электролита обычно сопровождается уменьшением в растворе  $f$ , достигая некоторого минимального значения, а потом начинает быстро возрастать.

Для аналитика особый интерес представляет область, в которой  $f$  уменьшается с увеличением концентрации, так как она включает относительно разбавленные растворы, наиболее часто используемые в аналитической практике.

В растворах электролитов, в которых межионные взаимодействия носят главным образом электростатический характер, существенное влияние на отклонение системы от идеального состояния оказывает не только концентрация ионов, но и их заряд. Для учета влияния этих факторов используют параметр, называемый **ионной силой** раствора:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

( $C_i$  и  $Z_i$  - концентрация и заряд  $i$ -го иона).

В 1923 году Дебай и Хюккель предложили уравнение (названное предельным уравнением Дебая - Хюккеля), связывающее логарифм коэффициента активности  $i$ -го иона с его зарядом  $Z_i$  и ионной силой раствора:

$$\lg f_i = -0.512 Z_i^2 \sqrt{\mu}.$$

Это уравнение получено при условии, что ионы являются точечными зарядами, между которыми существуют только электростатическое взаимодействие, выражающееся только в притяжении разноименно - и отталкивании одноименно - заряженных ионов. При этом, однако, не учитываются такие

взаимодействия как силы отталкивания разноименными ионами при очень близких расстояниях между ними, или образование в растворе ионных пар, особенно при высоких значениях ионной силы. При пренебрежении этими факторами вышеприведенное уравнение дает хорошие результаты до  $\mu = 0,05$  для однозарядных ионов, до  $\mu < 0,01$  для двухзарядных ионов и до  $\mu < 0,005$  для трехзарядных ионов.

## 1.2. Равновесие в водных растворах

Раствор – это гомогенная, многокомпонентная система переменного состава, состоящая как минимум из двух компонентов: растворителя и растворенного вещества.

Растворители подразделяются по их отношению к протону на:

протофильные, то есть присоединяющие протон, такие как жидкий аммиак;

протогенные, то есть отдающие протон, такие как концентрированный раствор серной кислоты;

апротонные, то есть индифферентные по отношению к протону, такие как четыреххлористый углерод;

амфипротонные (амфипротные), то есть в зависимости от условий могут как присоединять протон, так и отдавать. Еще они называются амфолитами.

К подобным растворителям относится вода. В дальнейшем мы будем рассматривать процессы, происходящие только в водных растворах.

По содержанию растворенного вещества растворы делятся на:

ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные. Для пересыщенных растворов характерна неустойчивость и они достаточно быстро переходят в насыщенные растворы.

Растворенные вещества делятся на электролиты, то есть вещества, которые в водном растворе диссоциируют на ионы, вследствие чего способны проводить электрический ток, и неэлектролиты (например, раствор сахара), то есть вещества, растворение которых проведению электрического тока не способствует.

Электролиты, в свою очередь, подразделяются на сильные, средней силы и слабые. К сильным электролитам относятся сильные кислоты и основания и большинство солей сильных кислот и оснований. К слабым электролитам – большинство органических кислот, а также некоторые неорганические кислоты, это же относится и к основаниям. Электролиты характеризуются степенью диссоциации -  $\alpha$

$$\alpha = \frac{C_{\text{дисс}}}{C_{\text{общ}}}.$$

Степень диссоциации оценивается либо в долях единицы, либо в процентах. Считается, что электролиты с  $\alpha > 30\%$  ( $> 0,3$ ) - это сильные электролиты; с  $\alpha < 3\%$  ( $< 0,03$ ) - слабые электролиты.

Так как мы будем рассматривать процессы, происходящие в водных растворах, то следует остановиться на равновесии в самой воде.

Самопроизвольную ионизацию воды можно изобразить уравнением



или условно  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , при этом следует считать, что символ  $\text{H}^+$  означает гидратированный протон, который обычно изображают как  $(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{H}^+$ .

Из уравнения реакции ионизации воды можно выразить константу ионизации  $K$  через активности  $K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$ , или через концентрации

$K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$ . Принято, что стандартное состояние воды как растворителя соответствует чистой воде с активностью, равной единице. Отсюда константу равновесия реакции (1) обычно выражают как произведение активностей ионов воды  $K_w = \alpha_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \alpha_{\text{OH}^-}$  или  $K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  и называют *ионным произведением воды* или константой автопротолиза. При комнатной температуре она равна  $\sim 10^{-14}$  моль<sup>2</sup>/дм<sup>6</sup>. Она растет с увеличением температуры. Из уравнения ионного произведения воды следует, что  $\alpha_{\text{H}_3\text{O}^+}$  и  $\alpha_{\text{OH}^-}$  в водном растворе взаимно связаны, то есть не могут меняться независимо друг от друга. Всякому данному значению  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  в водном растворе соответствует точно определенное значение  $\alpha_{\text{OH}^-}$ , которое может быть вычислено из этого уравнения. В водных растворах электролитов активность воды меньше, чем в чистой воде. Для практических расчетов активность воды в разбавленных водных растворах может быть принята за единицу. Показано, что даже в одномолярных растворах электролитов давление паров воды уменьшается лишь на 2 – 4 %. Вода – это слабый электролит, поэтому за константу химического равновесия реакции диссоциации воды можно приближенно принять концентрационную константу равновесия, выраженную через равновесные концентрации участников реакции:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Так как числовые значения  $K_w$  очень маленькие, то вместо них принято использовать отрицательный десятичный логарифм величины  $K_w$ . При комнатной температуре

$$\text{p}K_w = -\lg K_w = -\lg 10^{-14} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] - \lg[\text{OH}^-] = \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

## 1.3. Кислотно - основное равновесие

### 1.3.1. Представления о кислотах и основаниях

В конце 19-го столетия Аррениус предложил первую теорию кислот и оснований, согласно которой – кислоты это вещества, которые при растворении в воде диссоциируют с образованием иона водорода (протона), а основания – иона гидроксила. При этом классификация веществ на кислоты и основания ограничена только водными растворами. Кислотно-основное взаимодействие, согласно теории Аррениуса сводится к процессу:



В 1923 году независимо друг от друга Бренстед и Лаури предложили новую теорию, известную как *протолитическая теория*. Согласно этой теории, кислоты – это любые вещества, способные отдавать протон, а основания – вещества, способные присоединять протоны. В отличие от теории Аррениуса, теория Бренстеда - Лаури не связывает кислотное или основное свойство вещества непременно с водной средой, вследствие чего теория применима и к другим растворителям. Так как мы будем рассматривать процессы, происходящие только в водных растворах, то будем придерживаться теории Аррениуса.

В зависимости от степени протекания процесса  $\text{HB} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{B}^-$  в водной среде Аррениус разделил кислоты на сильные и слабые. К сильным кислотам относятся, например,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др., а к слабым – большинство органических кислот ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) и достаточно большое количество неорганических кислот. Аналогично подразделение и оснований на – сильные ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) и слабые ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ).

### 1.3.2. Равновесие в растворах сильных кислот

При взаимодействии кислоты с водой протекает реакция



соответствующая константа равновесия будет записываться так:

$$K_p = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Для разбавленных растворов можно принять, что активность воды равна единице (или концентрация недиссоциированных молекул воды величина постоянная). Тогда выражение для константы равновесия примет вид:

$$K_p = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = K_a.$$

Константу  $K_a$ , то есть константу равновесия при взаимодействии кислоты с водой называют *константой кислотности*. Иногда используют термины *константы диссоциации* или *ионизации* кислоты. Поэтому, насколько велико значение  $K_a$ , настолько кислота является более сильной кислотой в воде.

Аналогично характеризуют силу оснований. ( $K_b$  – константа основности).

Обычно сильными называют кислоты и основания, у которых  $K_a$  ( $K_b$ )  $\rightarrow \infty$ , то есть кислоты или основания практически полностью диссоциированы в водном растворе, иначе говоря в растворе практически полностью отсутствуют недиссоциированные молекулы. Слабыми называют кислоты или основания, у которых  $K_a$  ( $K_b$ )  $< 1 \cdot 10^{-3}$ .

Так как сильные кислоты и основания практически полностью диссоциированы в воде, то концентрация ионов водорода или концентрация гидроксильных групп в таких растворах равна концентрации кислоты или основания, то есть  $pH = pC_a$ , а  $pOH = pC_b$ .

### 1.3.3. Равновесие в растворах слабых кислот

Если имеется слабая кислота HA, то большая часть кислоты находится в недиссоциированном виде. Тогда общую концентрацию кислоты можно представить как

$$C(HA) = [HA] + [A^-]. \quad (2)$$

Определим  $[A^-]$ , используя уравнение константы равновесия процесса взаимодействия кислоты с растворителем  $HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$ :

$$[A^-] = [HA] \cdot \frac{K_a}{[H^+]}$$

Подставляя полученное уравнение, в уравнение (2) получим новое уравнение:

$$C(HA) = [HA] + \frac{[HA] \cdot K_a}{[H^+]},$$

решение полученного уравнения относительно  $[HA]$  дает

$$[HA] = C(HA) \cdot \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}.$$

После соответствующих преобразований получим выражение

$$[H^+] = \sqrt{K_w + K_a \cdot C(HA)}.$$

При  $C(HA) \cdot K_a \gg K_w$  полученное уравнение превращается в уравнение, наиболее часто используемое на практике:

$$[H^+] = \sqrt{C(HA) \cdot K_a}.$$

После логарифмирования с обратным знаком получаем выражение:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C(HA).$$

Аналогичные рассуждения приведут к формуле расчета равновесия в растворе слабого основания:

$$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C(MOH) \text{ или}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C(MOH).$$

### 1.3.3.1. Влияние pH раствора на диссоциацию слабых одноосновных кислот

При изменении pH раствора равновесие реакции диссоциации  $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$  смещается. При увеличении pH равновесие сдвигается в сторону прямого процесса, повышается концентрация анионов  $A^-$ , при уменьшении pH – в сторону обратного процесса, увеличивается концентрация недиссоциированных молекул кислоты  $HA$ .

$C(HA) = [HA] + [A^-]$  – уравнение материального баланса.

Для количественной характеристики этого процесса рассчитывают доли диссоциированной и недиссоциированной формы кислоты.

Обозначим:

$\alpha_0 = [HA]/C(HA)$  – доля недиссоциированной кислоты в растворе;

$\alpha_1 = [A^-]/C(HA)$  – доля анионов кислоты в растворе.

Ясно, что  $\alpha_0 + \alpha_1 = 1$ .

Учитывая уравнение материального баланса и  $K_a(HA)$ , получим

$$\alpha_0 = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + K_a/[H^+]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a},$$

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + [H^+]/K_a} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}.$$

Из этих уравнений следует, что в кислой среде при  $[H^+] \gg K_a$ ,  $\alpha_0 \approx 1$ , то есть практически вся кислота находится в недиссоциированном состоянии. При  $[H^+] \ll K_a$ ,  $\alpha_1 \approx 1$ , иначе говоря вся кислота в этих условиях практически полностью диссоциирована.

Условие  $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$  выполняется, когда  $[H^+] = K_a$ , т.е.  $pH = pK_a$ .

### 1.3.3.2. Равновесие в растворах слабых двухосновных кислот

Слабая двухосновная кислота в водном растворе диссоциирует ступенчато:



Таким образом, в растворе слабой двухосновной кислоты существуют два равновесия.

Согласно закону действующих масс

$$\frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]} = K_1 \quad \text{и} \quad \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]} = K_2.$$

Иногда удобно пользоваться суммарной константой:

$$\frac{[H^+]^2 \cdot [A^{2-}]}{[H_2A]} = K_1 \cdot K_2 = K_{\text{общ}}.$$

$K_1$  и  $K_2$  носят название ступенчатых констант диссоциации.

Зная константы диссоциации двухосновной кислоты, можно количественно характеризовать равновесия, – рассчитать все равновесные концентрации участвующих в равновесии молекул и ионов –  $[H^+]$ ,  $[H_2A]$ ,  $[HA^-]$ ,  $[A^{2-}]$ . Рассчитаем, например, концентрацию ионов водорода  $[H^+]$ .

Пусть известна общая концентрация кислоты  $C$  ( $H_2A$ ). Эта концентрация является суммарной для всех форм существования кислоты:

$$C(H_2A) = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}].$$

Если в растворе будет существовать только одна кислота, то будет соблюдаться условие электронейтральности:

$$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}].$$

Коэффициент перед концентрацией аниона в этом уравнении появляется потому, что концентрация аниона  $A^{2-}$  всегда вдвое меньше концентрации ионов водорода, образующихся при диссоциации кислоты до иона  $A^{2-}$ . Обычно для двухосновных кислот имеет место условие  $K_2 \ll K_1$ . Это означает, что диссоциация кислоты по второй ступени идет в гораздо меньшей степени, чем по первой ступени. Тогда уравнение материального баланса примет вид:

$$C(H_2A) \approx [H_2A] + [HA^-],$$

а уравнение электронейтральности:

$$[H^+] = [HA^-].$$

Подставив значения  $[HA^-]$  и  $[H_2A]$  в выражение для  $K_1$ , получим

$$\frac{[H^+]^2}{C(H_2A) - [H^+]} = K_1.$$

Это выражение аналогично выражению для диссоциации слабой одноосновной кислоты. Поэтому и рН раствора слабой двухосновной кислоты рассчитывается также:

$$pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C(H_2A).$$

Второй ступенью диссоциации кислоты пренебрегают.

### 1.3.3.3. Влияние рН на диссоциацию слабых двухосновных кислот

При изменении рН в растворе слабой двухосновной кислоты равновесие диссоциации кислоты смещается в ту или иную сторону, при этом изменяются концентрации недиссоциированных молекул кислоты  $H_2A$  и ионов  $HA^-$  и  $A^{2-}$ .

Если известна величина рН раствора, то удобно рассчитать доли форм диссоциации кислоты:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{C(H_2A)}, \quad \alpha_1 = \frac{[HA^-]}{C(H_2A)}, \quad \alpha_2 = \frac{[A^{2-}]}{C(H_2A)}.$$

Подставив значения  $K_1$  и  $K_{общ}$  в уравнение материального баланса, получим

$$C(H_2A) = \left( \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H^+]}{K_2} + 1 \right) \cdot [A^{2-}]$$

и отсюда найдем:



$$\alpha_2 = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2}.$$

Аналогично находим:

$$\alpha_1 = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \quad \text{и} \quad \alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2},$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

Эти уравнения позволяют рассчитать долю той или иной формы диссоциации двухосновной кислоты при любой концентрации ионов водорода в растворе. Зная эти доли и общую концентрацию кислоты легко рассчитать и концентрации различных форм кислоты.

## 1.4. Равновесие в буферных растворах

Многие реакции в растворе протекают в заданном направлении только при определенной кислотности, и изменение рН раствора приводит к изменению направления реакции. Кислотность может меняться в результате химической реакции, поэтому поддержание определенного значения рН часто является решающим фактором ее протекания.

Заданное значение рН поддерживается постоянным с помощью *буферных растворов*.

Буферный раствор – это смесь слабой кислоты и соли этой кислоты с сильным основанием – кислый буферный раствор или смесь слабого основания и соли этого основания с сильной кислотой – основной буферный раствор. Буферным действием обладают также смеси кислых солей многоосновных кислот или многокислотных оснований.

При введении в такие растворы небольших количеств сильных кислот или сильных оснований величина рН таких растворов практически не изменяется. При разбавлении таких растворов величина рН также не меняется.

Например, буферный раствор, состоящий из слабой уксусной кислоты и ацетата натрия. Равновесие в таком растворе может быть представлено схемой:



При введении в этот раствор сильной кислоты равновесие реакции диссоциации смещается влево; при введении сильного основания – вправо.

Поскольку в растворе в достаточном количестве присутствует и кислота и ее соль (ацетат натрия) величина рН этого раствора будет меняться незначительно.

В этом случае  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_s$  где  $C_s$  – концентрация соли, а общая концентрация кислоты  $\approx$  равна равновесной концентрации, то есть  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C(\text{HA})$ , тогда константа диссоциации кислоты примет вид:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_s}{C(\text{HA})}, \text{ откуда } [\text{H}^+] = K_a \frac{C(\text{HA})}{C_s}.$$

После логарифмирования с обратным знаком, получаем:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{C(\text{HA})}{C_s} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C(\text{HA})}{C_s}.$$

Аналогично выводится формула для расчета равновесия основного буферного раствора. В результате получается:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{C(\text{MOH})}{C_s} \quad \text{или} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C(\text{MOH})}{C_s}.$$

Способность буферного раствора поддерживать постоянное значение pH раствора оценивается его *буферной емкостью*. Буферная емкость – это количество моль сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 дм<sup>3</sup> раствора, чтобы его pH изменилось на единицу. Она рассчитывается по формуле для кислого буферного раствора:

$$\pi = \frac{K_a \cdot C \cdot [\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \quad \text{где } C \text{ – суммарная концентрация кислоты и соли;}$$

$$\text{для основного буферного раствора } \pi = \frac{K_b \cdot C \cdot [\text{OH}^-]}{(K_b + [\text{OH}^-])^2}.$$

Для данного буферного раствора буферная емкость тем больше, чем больше концентрация компонентов. Максимальную буферную емкость имеют растворы с равными концентрациями компонентов. По мере добавления к буферному раствору кислоты или сильного основания буферная емкость снижается вследствие уменьшения концентрации одного из компонентов.

## 1.5. Гидролиз. Равновесие в растворах гидролизующихся солей.

Соли, как правило, являются сильными электролитами и в водных растворах диссоциируют полностью. Особенно это относится к солям сильных кислот и оснований.

Водный раствор соли слабой кислоты и сильного основания (или наоборот) не нейтрален, а обладает кислой или основной реакцией. Это явление – следствие *гидролиза*, реакции взаимодействия соли с водой (при взаимодействии соли с другими растворителями это явление называется сольволизом).

Равновесие реакции гидролиза обычно смещается в сторону образования более слабого электролита, то есть в сторону обратного процесса.

Гидролиз характеризуется степенью гидролиза: отношение концентрации гидролизованной части к общей концентрации соли:

$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_{\text{общ}}}$$

В результате гидролиза образуются исходные продукты, то есть кислота и основание. Таким образом, гидролиз – это реакция обратная реакции нейтрализации.

Степень гидролиза зависит от природы кислоты или основания и концентрации соли, а также от температуры.

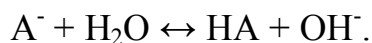
Для солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями, степень гидролиза рассчитывается по формуле:  $h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C_s}}$ .

Для солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами, по формуле:  $h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C_s}}$ .

Для солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями, по формуле:  $h = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$ .

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, не зависит от концентрации соли, а зависит только от констант диссоциации кислоты и основания.

Рассмотрим, например, процессы, происходящие при растворении в воде соли МА, полученной из сильного основания МОН и слабой кислоты НА по реакции:  $\text{МОН} + \text{НА} \leftrightarrow \text{МА} + \text{H}_2\text{O}$ . Как сильный электролит эта соль при растворении полностью диссоциирует на ионы  $\text{M}^+$  и  $\text{A}^-$ . Так как кислота слабая, то в водном растворе возможен процесс взаимодействия аниона кислоты с растворителем (водой):



В результате этого процесса концентрация  $\text{OH}^-$  в растворе становится больше  $10^{-7}$  ( $\text{pH} > 7$ ) и раствор обнаруживает основные свойства. Константу равновесия этого процесса можно выразить уравнением:

$$K_r = \frac{[\text{НА}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \text{и ее часто называют константой гидролиза.}$$

Концентрацию гидроксильных групп можно выразить через константу ионного произведения воды  $K_w$ :

$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$  и, подставим ее в выражение константы гидролиза.

$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{HA}] \cdot K_w}{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}.$$

Приравняем оба выражения для константы гидролиза. Получаем уравнение:

$$\frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_w}{K_a}.$$

Из уравнения реакции гидролиза следует, что  $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$ , а  $[\text{A}^-] = C_s$ , тогда получаем:

$\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s} = \frac{K_w}{K_a}$ , откуда выводим значение концентрации гидроксильных групп:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s}.$$

Логарифмируя полученное выражение с обратным знаком, получаем формулу для расчета равновесий в растворах солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями:

$$p\text{OH} = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_s = 7 - \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_s \quad \text{или}$$

$$p\text{H} = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C_s.$$

Аналогичные рассуждения приведут нас к формуле, которая позволит рассчитать равновесие в растворах солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами:

$$p\text{H} = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_s.$$

Гидролиз солей очень часто встречается в практике анализа. Гидролиз зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры, pH раствора.

Для расчета величины pH раствора соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, необходимо сравнивать их константы ионизации  $K_a$  и  $K_b$ :

$$p\text{H} = 7 + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b.$$

## 2. Объемный (титриметрический) анализ

Объемный или титриметрический метод анализа основан на точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

В объемном анализе используют так называемые рабочие или титрованные растворы, концентрация которых точно известна. Они называются еще стандартными растворами или титрантами.

Сам процесс постепенного добавления титрованного раствора к раствору анализируемого вещества называют *титрованием*. При титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, эквивалентное определяемому веществу, т.е. точно отвечающее уравнению реакции. Поэтому в ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции или, как говорят, установить *точку эквивалентности (стехиометричности)*.

По типу используемых химических реакций методы титриметрического анализа разделяют на четыре группы: 1) методы, основанные на реакциях нейтрализации, 2) методы, основанные на реакциях осаждения, 3) методы, основанные на реакциях окисления-восстановления и 4) методы, основанные на реакциях комплексообразования.

Однако не все химические реакции могут быть использованы для целей титриметрического анализа, а только те, которые отвечают определенным требованиям.

### 2.1. Требования к реакциям в объемном методе анализа

1. Реакция должна быть практически необратимой (анализируемого вещества в растворе не должно оставаться больше чем  $10^{-6}$  моль).
2. Скорость реакции должна быть достаточной или, по крайней мере, быть соизмеримой со скоростью титрования.
3. Реагент или титрант должен взаимодействовать только с анализируемым веществом.
4. Концентрация титранта должна быть точно известна, и не изменяться во времени.
5. Для каждой реакции необходимо иметь возможность зафиксировать момент окончания реакции, то есть точку эквивалентности.
6. Желательно, чтобы реакция протекала при обычных условиях.

## 2.2. Определение точки эквивалентности

Способы, при помощи которых устанавливается достижение точки эквивалентности при титровании, весьма разнообразны. Обычно она устанавливается визуально по резкому изменению какого-либо характерного свойства системы определяемое вещество – титрант или, что бывает чаще всего, с помощью специально внесенного для этой цели вещества, называемого индикатором.

Момент, когда титрование прекращается, называется конечной точкой титрования, и в идеальном случае он должен совпадать с точкой эквивалентности. Однако обычно конечная и эквивалентная точки титрования различаются на некоторую, хотя и незначительную величину, от которой в значительной степени зависит ошибка объемного определения.

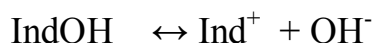
## 2.3. Требования к индикаторам в кислотно-основном титровании

1. Изменение окраски индикатора должно быть обратимым процессом.
2. Цветовые формы индикатора должны резко отличаться.
3. Изменение окраски индикатора должно происходить в узком интервале pH.
4. Изменение окраски должно происходить при близких значениях pH.

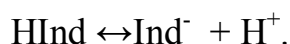
Роль индикатора сводится к указанию на то, что к титруемому веществу добавлено эквивалентное количество раствора титранта.

## 2.4. Кислотно-основные индикаторы

Кислотно-основные индикаторы представляют собой растворимые органические соединения, которые в водном растворе являются слабыми кислотами или основаниями, в которых недиссоциированные молекулы и ионы имеют различную окраску. Эту теорию, объясняющую поведение индикаторов, предложил в 1884 году В. Оствальд. Индикаторы, которые присоединяют протоны, называют основными индикаторами и обозначаются через  $\text{IndOH}$ , где  $\text{Ind}^+$  – катион индикатора. Такие индикаторы диссоциируют по схеме:



Индикаторы, проявляющие свойство отдавать протоны, называют кислотными индикаторами и обозначаются как HInd. Такие индикаторы диссоциируют по схеме:




К таким индикаторам относится и такой широко применяемый индикатор, как фенолфталеин.

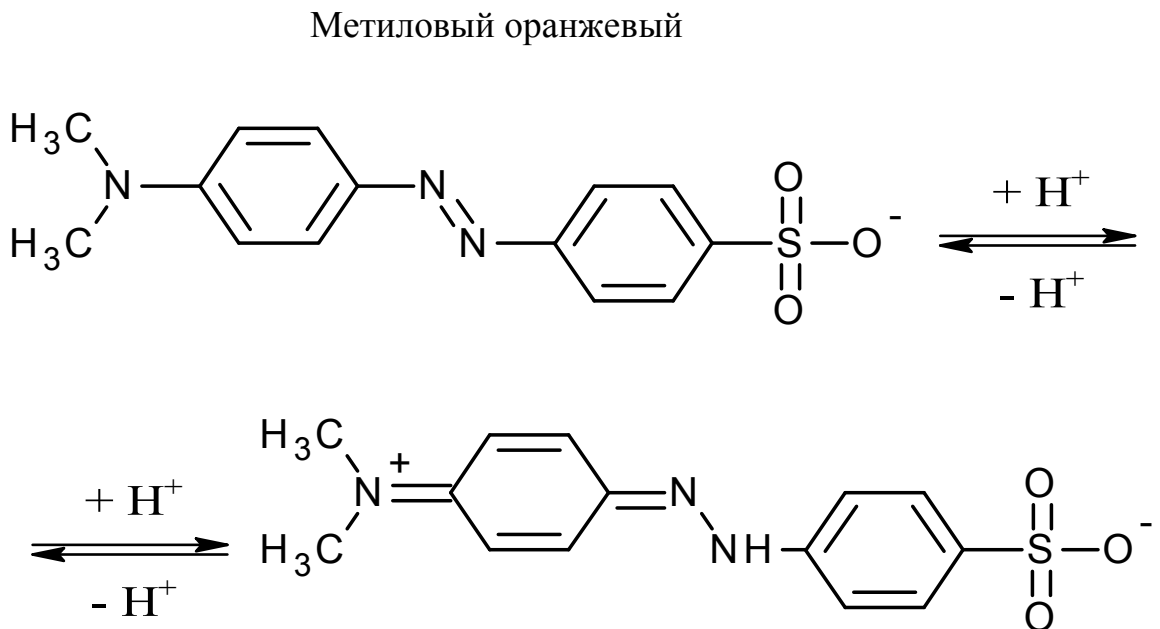
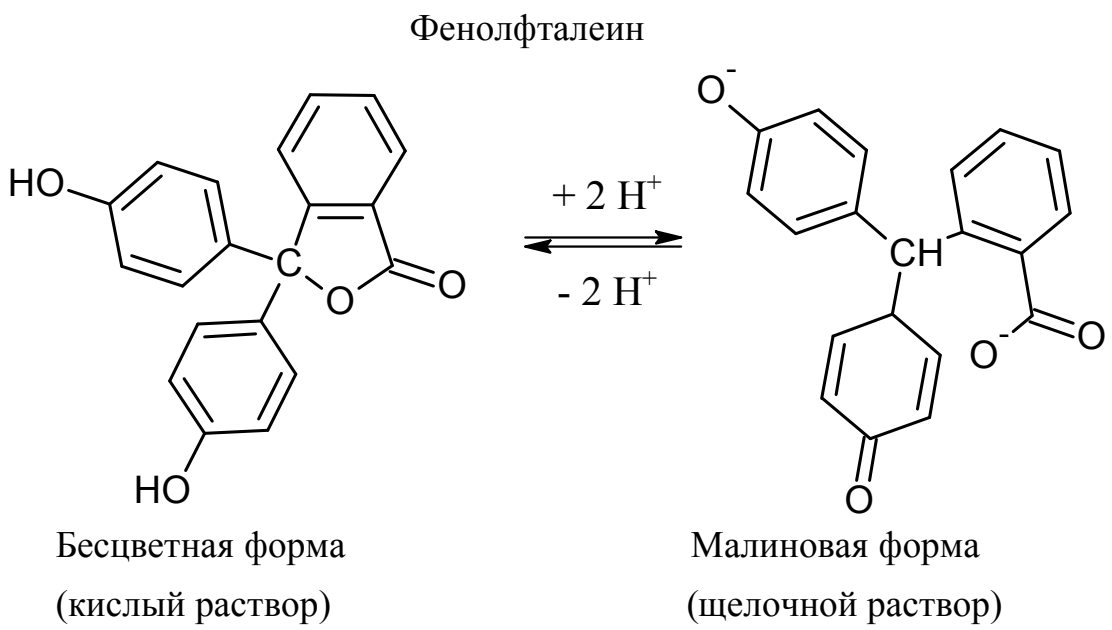
Достаточно к раствору, содержащему фенолфталеин, добавить немного щелочи, как введенные ионы  $\text{OH}^-$  станут связывать катионы  $\text{H}^+$  с образованием малодиссоциирующих молекул воды. При этом равновесие диссоциации индикатора сместится вправо, и раствор приобретет малиновую окраску.

Наоборот, если к раствору фенолфталеина прилить несколько капель кислоты, то повышение концентрации одноименного иона  $\text{H}^+$  будет подавлять диссоциацию молекул индикатора. Равновесие сместится влево и раствор обесцветится.

Приведенные рассуждения являются, однако, несколько упрощенными. Согласно *ионно-хромофорной теории* молекулы кислотно-основных индикаторов содержат так называемые *хромофорные группы* (хромофоры – носители цветности), то есть особые группы атомов с сопряженными двойными связями, например:

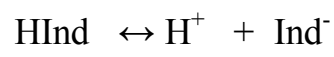
$=\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ , . При присоединении или отдаче протона происходит структурная перестройка в хромофорных группах, что приводит к изменению длины волны поглощаемого света и как следствие изменение окраски. На окраску органических соединений влияет присутствие в них групп, называемых ауксохромами, которые способствуют усилению окраски. Важнейшими ауксохромами являются группы  $\text{OH}^-$  и  $-\text{NH}_2$ , а также их производные, содержащие различные радикалы, например,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и т.д. Существуют также группы, которые приводят к ослаблению окраски индикаторов. Такие группы называются батохромными.

Примерами таких индикаторов могут служить фенол - фталеин и метиловый оранжевый.



### 2.4.1. Интервал перехода окраски индикаторов

Перемена окраски кислотно-основных индикаторов происходит при изменении концентрации ионов водорода или pH раствора. Согласно ионной теории индикаторов они являются слабыми органическими кислотами или основаниями, которые диссоциируют в водных растворах. Например,





Применяя закон действия масс, получим

$$K_{\text{инд}} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}. \text{ Или после соответствующих преобразований, ре-}$$

шая уравнение относительно концентрации ионов водорода

$$pH = pK - \lg \frac{[HInd]}{[Ind^-]}.$$

$pK$  является постоянной величиной и тогда любое изменение концентрации протонов приведет к изменению соотношения  $[HInd]/[Ind^-]$ .

Глаз человека имеет ограниченную способность воспринимать изменение окраски. Он обычно перестает замечать присутствие одной окраски, если ее концентрация примерно в 10 раз меньше концентрации другой. Отсюда, окраска любого индикатора изменяется не при всяком значении  $pH$ , а только внутри определенного интервала значений  $pH$ , называемого интервалом перехода индикатора. Если в уравнение подставить максимальные значения концентраций недиссоциированных молекул индикатора и ионов (1/10 и 10/1), то получим следующее выражение:

$$pH = pK \pm 1.$$

Однако это уравнение не учитывает спектральной чувствительности глаза и интенсивности окрашенных форм индикатора. На окраску индикаторов оказывает влияние температура, присутствие в растворе органических растворителей, а также белковых веществ и коллоидов.

Величина  $pH$  при котором заканчивают титрование с данным индикатором называется показателем индикатора и обозначается через  $pT$ . Эта величина всегда находится внутри интервала перехода.

## 2.5. Кривые титрования

Кривые титрования в методе кислотно-основного титрования представляют собой зависимость изменения величины  $pH$  раствора от объема добавленного титранта. Кривые титрования строятся для того, чтобы правильно выбрать индикатор и для этого нужно знать, как изменяется величина  $pH$  в процессе титрования. Для упрощения вычислений обычно не учитывают разбавление раствора в процессе его титрования, а также выбирают одинаковые концентрации определяемого вещества и титранта. В методе кислотно-основного взаимодействия можно встретиться с несколькими вариантами титрования: титрование сильной кислоты сильным основанием или наоборот; титрование слабой кислоты сильным основанием; титрование слабого основания сильной кислотой; титрование соли слабой кислоты и сильного основания сильной кислотой; титрование соли

слабого основания и сильной кислоты сильным основанием; титрование слабых многоосновных кислот. В любом случае один из участников реакции должен быть сильным электролитом (сильная кислота или сильное основание).

В случае титрования сильной кислоты или сильного основания в каждый момент титрования необходимо рассчитать концентрацию ионов водорода или гидроксильных групп, которые будут равны равновесной концентрации кислоты или основания, так как сильные кислоты и сильные основания в любом водном растворе диссоциируют полностью. Концентрация, например, кислоты можно рассчитать по формуле

$$C_k = \frac{C_k^o \cdot V_k^o - C_o^o \cdot V_o}{C_k^o \cdot V_k^o} \quad \text{где } C_k^o \text{ и } C_o^o \text{ начальные концентрации кислоты и}$$

основания,  $C_k$  – равновесная концентрация кислоты,  $V_k^o$  и  $V_o$  начальный объем кислоты и добавленный объем сильного основания. В точке эквивалентности концентрация ионов водорода и концентрация гидроксильных групп равны  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ , а  $pH = 7$ . После точки эквивалентности рассчитывается также равновесная концентрация щелочи, которая также будет равна концентрации гидроксильных групп. Точность большинства методов титриметрического анализа составляет  $\pm 0,1 \%$  или  $\pm 1,0 \%$ , поэтому всегда необходимо рассчитывать точки, когда оттитровано 99,0; 99,9; 100,0; 100,1; 101 % от эквивалентного количества. Кроме этих обязательных точек всегда рассчитываются несколько промежуточных точек. Скачок вблизи точки эквивалентности при построении кривой титрования 0,1 м раствора HCl 0,1 м раствором NaOH, рассчитанный с точностью  $\pm 0,1 \%$ , будет составлять 6 единиц pH. Индикатор выбирается с таким расчетом, чтобы интервал перехода индикатора полностью или частично перекрывался скачком титрования, а pT индикатора обязательно находился внутри скачка. Тогда ошибка определений не превысит  $\pm 0,1 \%$ . Величина скачка в приведенном примере будет зависеть только от концентрации участников реакции. Это представлено на рисунке 1.

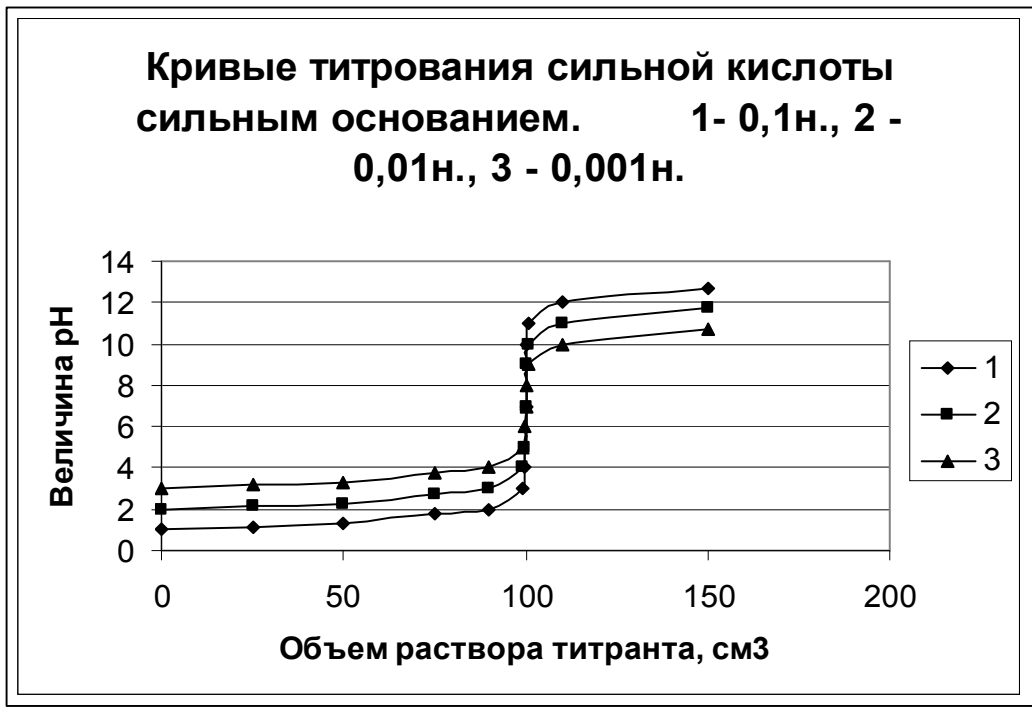


Рис.1. Кривые титрования сильной кислоты сильным основанием

### 2.5.1. Титрование слабых кислот сильным основанием (или наоборот)

В этом случае при вычислении рН уже нельзя концентрацию ионов водорода приравнять к концентрации кислоты, так как основная масса ее присутствует в виде недиссоциированных молекул и только незначительная часть в виде ионов. Расчет величин рН поэтому производят исходя из значений констант диссоциации (ионизации) соответствующей слабой кислоты. Для построения кривых титрования в этом случае надо провести расчет рН в начальной точке титрования (до титрования – равновесие в растворе слабой кислоты), в промежуточных точках (равновесие в буферных растворах), в точке эквивалентности (равновесие в растворах гидролизующихся солей) и после точки эквивалентности (равновесие в растворе сильного основания). При проведении соответствующих расчетов и построении кривой титрования мы получим кривую, величина скачка на которой будет зависеть не столько от концентрации кислоты, сколько от констант диссоциации. Чем меньше константа, тем меньше величина скачка на кривой титрования (рис.2).

Можно показать, что кислоты с  $K \leq 10^{-7}$  ( $pK \geq 7$ ) с точностью  $\pm 0,1 \%$  оттитровать невозможно из-за отсутствия скачка на кривой титрования. Аналогично для слабых оснований.

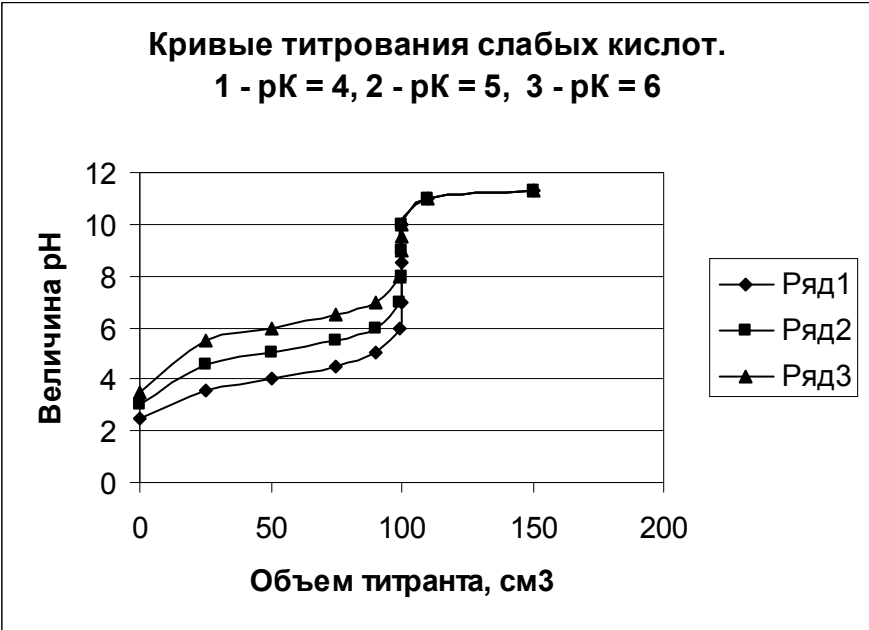


Рис.2. Кривые титрования слабых кислот сильным основанием

Титрование многоосновных кислот. В случае титрования двухосновной кислоты на кривой титрования будут наблюдаться два скачка титрования, но только в том случае, если константы диссоциации по первой и второй ступеням отличаются не менее чем на четыре порядка. До первой точки эквивалентности величина pH будет рассчитываться по формуле расчета равновесия в буферных растворах с учетом первой константы диссоциации. В первой точке эквивалентности будет присутствовать кислая соль этой кислоты, величину pH которой рассчитывают по формуле  $pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2$ . После первой точки эквивалентности величина pH рассчитывается по формуле расчета равновесий в буферных растворах с учетом второй константы диссоциации кислоты. Во второй точке эквивалентности будет присутствовать средняя соль и равновесие рассчитывается по формуле расчета равновесий в растворах гидролизующихся солей с использованием второй константы ионизации.

**2.6. Индикаторные ошибки титрования.**

Величина pT индикатора, соответствующая конечной точке титрования, как правило, не совпадает с pH раствора в точке эквивалентности. Вследствие несовпадения в точке эквивалентности раствор либо перетитрован, либо недотитрован, то есть раствор содержит некоторое количество титранта или определяемого вещества. При титровании слабых кислот могут таким обра-

зом появиться либо кислотная ошибка –  $\Delta HA$ , либо гидроксидная –  $\Delta OH$  ошибка. При титровании слабых оснований – щелочная ошибка –  $\Delta MOH$  или водородная –  $\Delta H$ . При титровании сильных кислот сильными основаниями (или наоборот) могут, таким образом, получаться либо водородная ошибка, либо гидроксидная.

Кислотная ошибка рассчитывается следующим образом:

$$\Delta HA = 10^{pK-pT} \cdot 100.$$

Из этой формулы можно вывести другую, которая позволит определить какие индикаторы могут быть пригодны для титрования растворов слабых кислот:  $pT \geq pK + 3$ .

Гидроксидная ошибка рассчитывается по формуле:

$$\Delta OH = \frac{2 \cdot 10^{-14+pT}}{C} \cdot 100.$$

Щелочная ошибка рассчитывается формуле:

$$\Delta MOH = 10^{pT+pK-14} \cdot 100.$$

Из этой формулы можно вывести другую, которая позволит определить какие индикаторы могут быть пригодны для титрования растворов слабых оснований:  $pT \leq 11 - pK$ .

Водородная ошибка рассчитывается следующим образом:

$$\Delta H = \frac{2 \cdot 10^{-pT}}{C} \cdot 100.$$

## 2.7. Реакции комплексообразования.

Реакции комплексообразования широко используются в практике аналитической химии.

В настоящее время под комплексным соединением подразумевают частицу, образованную двумя или более частицами, способную к самостоятельному существованию в растворе.

Согласно координационной теории Вернера, молекула комплексного соединения содержит центральный ион, обычно несущий положительный заряд и называемый комплексообразователем. Этот ион удерживает (координирует) в непосредственной близости от себя некоторое число ионов с противо-

положным знаком заряда или полярных нейтральных молекул, называемых лигандами или аддендами.

Ион-комплексообразователь и лиганды образуют так называемую внутреннюю координационную сферу. Остальные, более удаленные ионы образуют внешнюю сферу. Например:  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ ; здесь ионы железа(III) и меди (II) являются ионами комплексообразователями; цианид-ионы и молекулы аммиака – лигандами;  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  и  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  - внутренняя координационная сфера; ионы калия и хлорид-ионы – внешняя сфера.

Ионы внешней сферы легко диссоциируют и поэтому говорят, что они связаны с комплексообразователем ионогенно. Лиганды с комплексообразователем связаны более прочно, не ионогенно и поэтому образуют практически не диссоциирующий комплексный ион.

Важной характеристикой иона комплексообразователя является координационное число, показывающее число атомов или атомных группировок непосредственно связанных с центральным ионом. Наиболее часто ионы имеют координационное число 6 ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  и др.), реже – 4 ( $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), еще реже – 2 ( $Ag^+$ ).

Лиганды характеризуются дентатностью, то есть способностью замещать определенное число координационных мест вокруг центрального иона. Существуют моно-, би-, три- ... и полидентатные лиганды, которые обычно образуют цикл – замкнутую группировку атомов. Такие соединения стали называть хелатами или комплексонами.

### 2.7.1. Виды комплексных соединений

Комплексные соединения разнообразны по составу, структуре и свойствам. Различают следующие группы комплексных соединений: аквакомплексы (гидраты), гидроксокомплексы, ацидокомплексы, аминоккомплексы, полигалогениды, хелаты и др.

Аквакомплексы – соединения, содержащие в составе комплексного иона в качестве лигандов молекулы воды. Например:  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ ,  $[Fe(H_2O)_6]SO_4$  и др. Аквакомплексы в водных растворах обычно рассматриваются как простые ионы. Их состав всегда постоянен, так как концентрация недиссоциированных молекул воды очень велика и практически не изменяется при проведении различных химических реакций.

Гидроксокомплексы – соединения, содержащие в качестве лигандов гидроксил-ионы. Например:  $K_2[Zn(OH)_4]$ . При диссоциации образуется ион  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ . Его концентрация в растворе определяется константой устойчи-

ности и значением pH раствора. Образование таких комплексов характерно для большинства металлов, кроме щелочных и щелочно-земельных металлов.

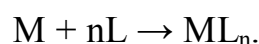
Ацидокомплексы – соединения, содержащие в качестве лигандов кислотные остатки. Например:  $K_2[HgJ_4]$ ,  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ . Галогенидные комплексы характерны для олова, сурьмы, ртути, свинца, серебра и др.

Аминокомплексы – соединения, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака. Наиболее прочные комплексы с аммиаком образуют d –элементы (Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Hg, Ag).

Хелатные комплексы образуются с участием органических аминополикарбоновых кислот, которые являются полидендатными лигандами.

### 2.7.2. Равновесия в растворах комплексных соединений

Уравнение реакции образования комплексного соединения записывается так:  $M^{z+} + nL^{m-} \rightarrow ML_n^{z-nm}$ . Для простоты записи опускают заряды

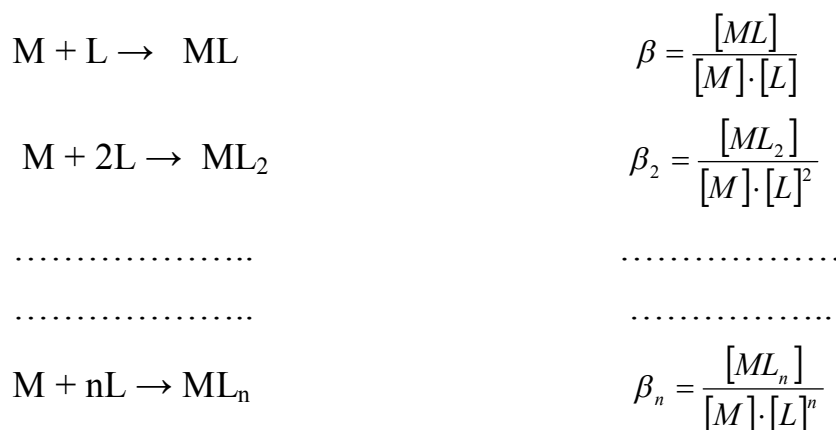


Константы равновесия реакции комплексообразования называются константами устойчивости

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

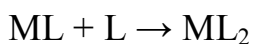
Различают общие (полные) константы устойчивости и ступенчатые константы устойчивости.

Реакции образования последовательного ряда комплексов описываются с помощью общих констант устойчивости:



Образование комплексов можно представить и как ступенчатый процесс: :





.....

.....

$ML_{n-1} + L \rightarrow ML_n$ . Для этих реакций, согласно закону действующих масс, справедливо:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}; K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]}; K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2] \cdot [L]}; \dots \dots \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] \cdot [L]}.$$

Здесь  $K_1, K_2, K_3 \dots K_n$  – ступенчатые константы устойчивости.

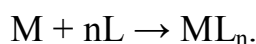
Не трудно заметить, что  $\beta_1 = K_1, \beta_2 = K_1 \cdot K_2, \dots \dots \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ .

Величина обратная константе устойчивости носит название константы нестойкости (в аналитической химии используется редко)

$$K_{\text{нест.}} = \frac{1}{\beta_n} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}.$$

### 2.7.3. Общие требования к реакциям в комплексометрическом титровании.

Это метод титриметрического анализа основанный на реакции образования комплексного соединения

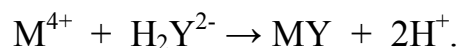
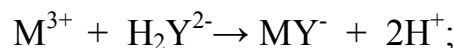
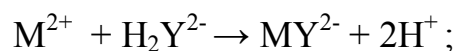


Для протекания процесса комплексообразования наиболее полно необходимо, чтобы образующийся комплекс отличался высокой устойчивостью.

В случае монодентатных лигандов в зависимости от координационного числа «n» образуется ряд комплексов  $ML, ML_2, ML_3 \dots ML_n$ . Если соответствующие ступенчатые константы устойчивости резко не отличаются друг от друга (что характерно для большинства монодентатных лигандов), то при введении в раствор лиганда  $L$  будут образовываться все комплексы указанного ряда, но в различной концентрации. Полностью сдвинуть равновесие в сторону последнего комплекса (координационно-насыщенный комплекс)  $ML_n$  можно лишь при введении большого избытка лиганда, что делает реакцию неприменимой для целей объемного анализа. Необходимо, чтобы при добавлении эквивалентного количества лиганда концентрация образовавшегося комплекса составляла не менее 99,9 % от общей концентрации металла в растворе.







В результате образуются комплексы хелатного типа, то есть с образованием замкнутых циклов, так как ЭДТА является лигандом гексадентатного типа. При образовании комплексов с ЭДТА образуются до пяти пятичленных циклов (в зависимости от заряда металла), что обуславливает чрезвычайно высокую устойчивость комплексов.

Однако, как видно из реакций взаимодействия  $M$  с  $H_2Y^{2-}$  в реакционной среде образуются ионы водорода и равновесие реакции смещается влево, то есть на реакцию существенное влияние оказывает величина рН раствора.

Долю реакционно-способной формы ЭДТА можно рассчитать по формуле:

$$\alpha_4 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{[H^+]^4 + [H^+]^3 \cdot K_1 + [H^+]^2 \cdot K_1 \cdot K_2 + [H^+] \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}.$$

Как видно  $\alpha_4$  зависит от концентрации ионов водорода или от величины рН раствора.

При любых значениях рН концентрация реакционно-способной формы трилона Б

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 \cdot C(H_4Y) \text{ где } C(H_4Y) = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}].$$

Подставив это выражение в уравнение константы устойчивости комплекса  $\beta = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]}$  получим  $\beta\alpha_4 = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot C(H_4Y)}$ . Выражение  $\beta\alpha_4$  называется условной константой устойчивости  $K'$ . Для соблюдения постоянства условной константы устойчивости необходимо поддерживать постоянное значение рН раствора.

Реакция комплексонометрического титрования протекает практически полностью в том случае, если значение  $K'$  удовлетворяет условию

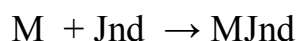
$$K' \geq 10^6/C(M).$$

Для определения точки эквивалентности, области скачка титрования и правильного выбора индикатора строят кривую титрования на основании констант устойчивости. Скачок титрования будет зависеть от константы устойчивости комплекса и от величины рН раствора.

## 2.7.5. Индикаторы комплексометрического титрования

В качестве индикаторов в комплексометрическом титровании используют так называемые металлохромные индикаторы – это органические кислоты, анионы которых, являясь полидентатными лигандами, образуют интенсивно окрашенные комплексы с определяемым металлом. В зависимости от константы образования комплекса с тем или иным металлоиндикатором образование комплекса наблюдается при различных концентрациях определяемого иона металла. Если комплекс металла с индикатором образуется при концентрациях иона металла, соответствующих скачку на кривой титрования, то изменение окраски раствора из-за образования или разрушения комплекса свидетельствует о наступлении скачка.

Различный цвет индикатора и образуемого им комплекса обусловлен изменениями в хромофорных группах индикатора, происходит изменение энергии перехода электронов, а, следовательно, и изменение длины волны поглощаемого света и, как следствие, изменение окраски.



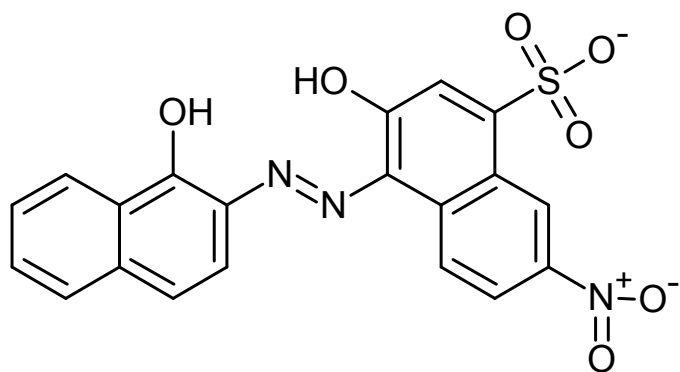
$$\beta(Jnd) = \frac{[Mnd]}{[M] \cdot [Jnd]}$$

Изменение концентрации металла приводит к изменению соотношения  $[MJnd]/[Jnd]$ .

Будем считать, что при  $[MJnd]/[Jnd] < 0,1(1/10)$  раствор будет окрашен в цвет свободного индикатора, а при  $[MJnd]/[Jnd] > 10(10/1)$  в цвет комплекса, тогда получим  $pM = \lg\beta(Jnd) \pm 1$ . Это область перехода окраски индикатора.

Первыми индикаторами в комплексометрии, которые и по сегодняшний день находят широкое применение, были мурексид и хромоген черный Т. Структура этого индикатора представлена. Это краситель из группы азокрасителей и является слабой трехосновой кислотой  $H_3Jnd$ . При  $pH > 7$  преобладает форма  $HJnd^{2-}$  синего цвета. Комплексы, которые хромоген (рис.) образует с ионами металлов комплексное соединение красного цвета. При образовании комплексов в интервале  $pH$  от 7 до 11 второй протон фенольной группы заменяется ионом металла и полученный комплекс становится полностью депротонированным.

Титрование магния и жесткости воды в присутствии аммиачного буферного раствора с  $pH = 10$  – типичные примеры применения хромогена черного.

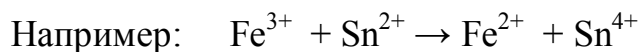


Эриохром черный Т (хромоген)

## 2.8. Реакции окисления-восстановления.

Окислительно-восстановительными называются реакции, которые сопровождаются изменением степени окисления участвующих в них элементов.

Степень окисления изменяется в процессе отдачи или присоединения электронов. Процесс отдачи электронов называют окислением, при этом степень окисления элемента увеличивается. Процесс присоединения электронов называют восстановлением, при этом степень окисления элемента уменьшается. Вещество, которое в ходе реакции окисляется, называется восстановителем, которое восстанавливается – окислителем.



здесь  $\text{Fe}^{3+}$  присоединяет электрон и восстанавливается, то есть является окислителем

$$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$$

$\text{Sn}^{2+}$  отдает электроны и окисляется, то есть является восстановителем

$$\text{Sn}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{4+}$$

Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем, то есть должно соблюдаться правило электронейтральности. В данной реакции участвуют два электрона. Поэтому первую полуреакцию мы должны умножить на 2. Складывая полуреакции, получим: 
$$2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}.$$

Только окислительными свойствами обладают элементы в высшей степени окисления –  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$  и другие.

Только восстановительными свойствами обладают элементы в низшей степени окисления –  $\text{KJ}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Zn}$  и другие.

Соединения с промежуточной степенью окисления в зависимости от условий могут обладать как окислительными, так и восстановительными свойствами.

Система, состоящая из окисленной и восстановленной формы одного и того же элемента, представляет собой окислительно-восстановительную пару. Таким образом, в любой окислительно-восстановительной реакции всегда участвуют, по крайней мере, две окислительно-восстановительные пары.

В окислительно-восстановительной паре окисленная форма  $OX_1$ , принимая электроны, переходит в свою восстановленную форму  $RED_1$  –  $OX_1 + ne \rightarrow RED_1$ , в другой паре восстановленная пара  $RED_2$ , отдавая электроны, переходит в свою окисленную форму  $OX_2$  –  $RED_2 - ne \rightarrow OX_2$ .

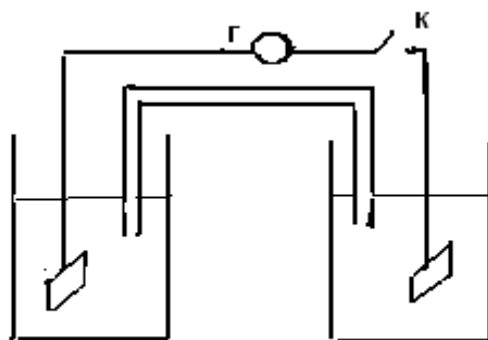
Суммарная окислительно-восстановительная реакция протекает по схеме:

$OX_1 + RED_2 \rightarrow RED_1 + OX_2$ . Следует отметить, что в результате реакции получаются менее сильные окислитель и восстановитель, чем те, которые вступают в реакцию.

### 2.8.1. Электрохимические реакции. Уравнение Нернста.

Любая реакция окисления-восстановления может быть представлена как электрохимическая. *Электрохимической* реакцией называют такую реакцию, в которой процессы окисления и восстановления пространственно разделены, а передача электронов осуществляется с помощью проводников первого рода.

Чтобы осуществить электрохимическую реакцию на практике необходимо собрать электрохимическую ячейку, которую называют гальваническим элементом.

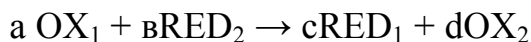


Электрохимическая ячейка представляет собой источник электрической энергии, возникающей вследствие того, что реагирующие вещества участвуют в переносе электронов и тем самым способствуют достижению состояния равновесия. Например, для реакции  $2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$ . Потенциал, устанавливающийся между железным и оловянным электродами, слу-

жит мерой движущейся силы реакции и его легко измерить подходящим измерительным прибором. Вместо электродов из данных элементов могут быть использоваться электроды из инертных металлов (платина). Измерение потенциалов – важный источник получения данных для расчета констант равновесия окислительно-восстановительных реакций.

В замкнутой ячейке пойдет электрический ток. Он возникнет потому, что в сосуде, содержащем  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$  у электрода пойдет процесс  $\text{Sn}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ . Этот электрод называется анодом. По проводу электроны передаются на электрод, погруженный в раствор, содержащий ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , где пойдет процесс восстановления  $\text{Fe}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Этот электрод называется катодом. В результате суммарный процесс будет отображаться уравнением химической реакции окисления-восстановления.

Между электродами возникает разность потенциалов (ЭДС), которую можно измерить экспериментально, а также рассчитать с помощью уравнения Нернста. Для окислительно-восстановительной реакции



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{RED}}^c \cdot a_{\text{OX}}^d}{a_{\text{OX}}^a \cdot a_{\text{RED}}^b}$$

где  $E^0$  – константа, называемая стандартным электродным потенциалом, характеризующая каждую отдельную полуреакцию;

$R$  – газовая постоянная, равная  $8,314 \text{ В} \cdot \text{Кл} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;

$T$  – абсолютная температура, град. Кельвина;

$n$  – общее число электронов, участвующих в реакции;

$F$  – число Фарадея  $96500 \text{ Кл/моль}_{\text{ЭКВ}}$ ;

$\ln$  – натуральный логарифм, равный  $2,303 \lg_{10}$ .

После подстановки численных значений констант и перехода к десятичным логарифмам, получаем уравнение (для  $T = 298 \text{ }^\circ\text{К}$  или  $25 \text{ }^\circ\text{С}$ )

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{RED}}^c \cdot a_{\text{OX}}^d}{a_{\text{OX}}^a \cdot a_{\text{RED}}^b}$$

Для разбавленных растворов активности можно заменить концентрациями. Например, для нашего примера

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]}$$

## 2.8.2. Электродный потенциал

Для нахождения значения электродного потенциала преобразуем уравнение Нернста. Для этого представим  $E^0$  как разность двух констант  $E^0 = E^0_1 - E^0_2$ , а логарифм произведения как сумму логарифмов, тогда получим

$$E = E^0_1 - E^0_2 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \quad \text{и затем}$$
$$E = (E^0_1 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}) - (E^0_2 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}).$$

Правая часть уравнения – разность двух величин, которые носят название электродных потенциалов.

В общем виде электродный потенциал какой-либо окислительно-восстановительной пары будет записываться следующим образом

$$E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OX]}{[RED]}.$$

Электродный потенциал служит количественной характеристикой химической активности окислительно-восстановительной пары, то есть способности к окислению или восстановлению.

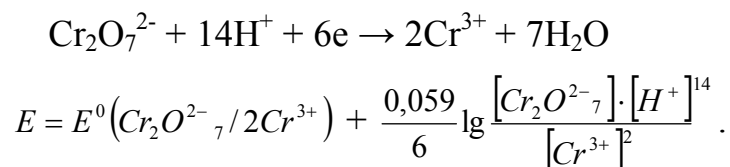
При отношении  $[OX]/[RED] = 1$   $E_{\text{OX/RED}} = E^0_{\text{OX/RED}}$ . Величина  $E^0_{\text{OX/RED}}$  называется формальным окислительно-восстановительным потенциалом, если под знаком логарифма использовать активности окисленной и восстановленной форм данной пары, то величина  $E^0_{\text{OX/RED}}$  будет называться стандартным окислительно-восстановительным потенциалом. Абсолютное значение потенциала окислительно-восстановительной пары измерить невозможно. Однако относительные характеристики пар легко можно получить, если каждый электрод комбинировать с одним и тем же электродом, выбранным за стандарт. Таким электродом выбран водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю. Тогда ЭДС =  $E^0_1 - E^0_2$ , а так как  $E^0_2 = 0$ , то ЭДС =  $E^0_1$ . Таким образом, стандартный потенциал данной окислительно-восстановительной пары – это ЭДС гальванического элемента, состоящего из данной пары и водородного электрода при равенстве активностей окисленной и восстановленной форм. Электродный потенциал зависит от многих факторов: природы окислительно-восстановительной пары, концентрации окисленной и восстановленной форм, температуры, ионной силы, величины рН и др.

По значениям стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно определить принципиальную возможность протекания окислительно-восстановительной реакции и ее направление. Реакция всегда проте-

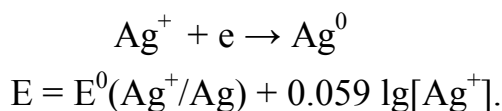
кает в направлении положительной разности потенциалов  $E = E^0(\text{OX}_1/\text{RED}_1) - E^0(\text{OX}_2/\text{RED}_2) > 0$ .

Концентрации (активности) в уравнение Нернста для электродного потенциала входят в степенях, соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

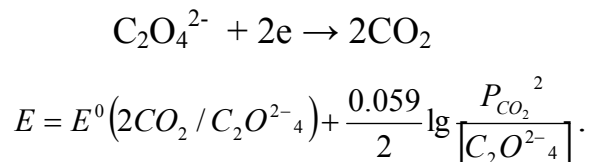
Если окислительно-восстановительная реакция протекает с участием ионов водорода или гидроксо-групп, то их концентрация входит в уравнение Нернста в степени, соответствующей стехиометрическим коэффициентам.



Если один из продуктов окислительно-восстановительной реакции является твердым веществом, то в уравнение входит только форма, находящаяся в жидкой фазе (активность твердой фазы всегда равна единице).



Если один из участников окислительно-восстановительной пары находится в газообразной форме, то в уравнение электродного потенциала записывается парциальное давление данного газа.



### 2.8.3. Расчет констант равновесия по стандартным потенциалам

Рассмотрим гальванический элемент, в основе работы которого лежит реакция  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ . Потенциал любого элемента всегда определяется как  $E_{\text{эл}} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}$ . При протекании реакции концентрация ионов олова(4+) увеличивается, а концентрация ионов железа(3+) уменьшается. Это приводит к смещению потенциала железного электрода к менее положительным значениям, а оловянного электрода – к менее отрицательным. Суммарный эффект состоит в уменьшении потенциала гальванического элемента. В конце концов, концентрации достигнут таких величин, при которых будет невозможен перенос электронов. Потенциал элемента станет равным нулю, и система достигнет состояния равновесия. При равновесии

$$E_{\text{эл}} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = 0 \quad \text{или} \quad E_{\text{катод}} = E_{\text{анод}}$$



Это уравнение является основополагающим: для окислительно-восстановительных систем при химическом равновесии электродные потенциалы обеих полуреакций равны.

Рассмотрим окислительно-восстановительное равновесие

$OX_1 + RED_2 \rightarrow RED_1 + OX_2$ , для которого можно записать полуреакции  $OX_1 + ne \rightarrow RED_1$  и  $OX_2 + ne \rightarrow RED_2$ . Если компоненты этой системы находятся в состоянии равновесия, то  $E(OX_1/RED_1) = E(OX_2/RED_2)$ , где

$E$  – электродные потенциалы обеих полуреакций. Выразим эти величины из уравнения Нернста: тогда при равновесии

$$E^0(OX_1/RED_1) - \frac{0.059}{n} \lg \frac{[RED_1]}{[OX_1]} = E^0(OX_2/RED_2) - \frac{0.059}{n} \lg \frac{[RED_2]}{[OX_2]}.$$

После преобразования и объединения логарифмических членов получим

$$E^0(OX_1/RED_1) - E^0(OX_2/RED_2) = \frac{0.059}{n} \lg \frac{[OX_2] \cdot [RED_1]}{[RED_2] \cdot [OX_1]}.$$

Это соотношение получено для состояния равновесия, и, следовательно, под знаком логарифма стоят концентрации при достижении равновесия,

$$\lg K_p = \frac{n(E^0_{OX_1/RED_1} - E^0_{OX_2/RED_2})}{0,059}.$$

#### 2.8.4. Индикация точки эквивалентности в окислительно-восстановительном титровании

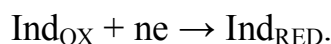
Вблизи точки эквивалентности окислительно-восстановительного титрования происходит существенное изменение электродного потенциала системы. Существуют несколько способов обнаружения этого изменения потенциала, пригодных для определения конечной точки титрования.

Во-первых, некоторые окислители имеют собственную окраску (перманганат-ион) и об окончании реакции можно судить по появлению в растворе окраски, свойственной титранту.

Во-вторых, можно использовать специфические индикаторы – вещества, вступающие в химическую реакцию с одним из участников титрования. Наиболее известным индикатором такого рода является крахмал, который образует комплексное соединение темно-синего цвета с трийодид-ионами.

Наконец, окислительно-восстановительные индикаторы. Эти индикаторы находят более широкое применение, так как их поведение зависит только от потенциала системы.

Полуреакцию, которая соответствует изменению окраски окислительно-восстановительного индикатора, можно представить в виде



Если индикаторная реакция обратима, то

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{OX}}]}{[\text{Ind}_{\text{RED}}]}.$$

Обычно изменение окраски окисленной формы индикатора до окраски восстановленной формы сопровождается изменением отношения концентраций в 100 раз, то есть отношение

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{OX}}]}{[\text{Ind}_{\text{RED}}]} \geq \frac{1}{10} \text{ до } \frac{[\text{Ind}_{\text{OX}}]}{[\text{Ind}_{\text{RED}}]} \leq 10.$$

Подставив эти величины в уравнение Нернста, можно найти условие, необходимое для полного изменения окраски окислительно-восстановительного индикатора:

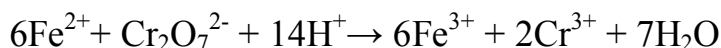
$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{n}.$$

Из уравнения следует, что заметное изменение окраски типичного окислительно-восстановительного индикатора наблюдается в том случае, когда титрант вызывает сдвиг потенциала системы на величину, равную примерно 0,118 В. Для многих индикаторов  $n = 2$ , поэтому достаточно, чтобы потенциал изменился на 0,059 В. Наиболее употребляемым в практике индикатором является дифениламин.

## 2.8.5. Кривые титрования в методе окисления-восстановления

Для успешного применения окислительно-восстановительных реакций в титриметрическом анализе, необходимо подобрать соответствующий способ обнаружения точки эквивалентности. В том случае, если необходимо применять окислительно-восстановительные индикаторы нужно строить кривые титрования. Кривая титрования в данном случае представляет собой зависимость изменения потенциала системы от объема добавленного раствора титранта.

При построении кривой титрования, например, для реакции



для расчета потенциала системы можно использовать  $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+})$  и  $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ . Но до точки эквивалентности концентрации железа(II), железа(III) и хрома(III) легко вычислить, исходя из количества добавленного

объема титранта; концентрация же бихромат-иона будет пренебрежима мала. Поэтому применение уравнения Нернста для пары железо(III) – железо(II) позволяет непосредственно рассчитать потенциал системы. После же точки эквивалентности легко рассчитать концентрации хрома(VI), хрома(III) и железа(III), а концентрация железа(II) будет пренебрежима мала. Поэтому потенциал системы удобнее рассчитать из потенциала пары хром(VI) – хром(III).

С точки зрения выбора индикатора особую важность представляет потенциал системы в точке эквивалентности. В точке эквивалентности, как и в любой другой точке титрования, потенциал системы определяется уравнениями

$$E_{TЭ} = E^0_{Cr_2O_7} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \quad \text{и}$$

$$E_{TЭ} = E^0_{Fe} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

Сложив эти два уравнения, получим

$$7E_{TЭ} = 6E^0_{Cr_2O_7} + E^0_{Fe^{3+}} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr^{3+}]^2 \cdot [Fe^{3+}]^6 \cdot [H^+]^{14}}{[Cr_2O_7^{2-}] \cdot [Fe^{2+}]^6}.$$

В точке эквивалентности при  $[H^+] = 1$  моль/дм<sup>3</sup> отношение концентраций равно единице, поэтому получим в итоге

$$E_{TЭ} = \frac{6E_{Cr_2O_7} + E_{Fe^{3+}}}{7} \quad \text{или в общем виде} \quad E_{TЭ} = \frac{n_1 \cdot E_{OX_1} + n_2 \cdot E_{OX_2}}{n_1 + n_2}.$$

### 2.8.6. Окислительно-восстановительное титрование

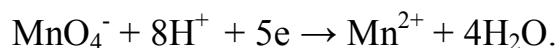
Чаще всего методы окислительно-восстановительного титрования называют по используемому титранту: перманганатометрия – в качестве титранта используется раствор перманганата калия; бихроматометрия – в качестве титранта используется раствор бихромата калия; броматометрия – в качестве титранта используется раствор бромата калия и т.д.

Рассмотрим некоторые из них.

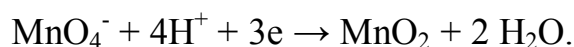
### 2.8.6.1. Перманганатометрия

$\text{KMnO}_4$  является сильным окислителем. Его стандартный потенциал равен  $E^0 = 1,51 \text{ В}$  для реакций в кислой среде. Он может вступать в реакции с восстановителями в любой среде, но чаще его используют в кислой среде, так как в этом случае получается практически бесцветный ион  $\text{Mn}^{2+}$ . Окисление большинства веществ протекает достаточно быстро за исключением реакции со щавелевой кислотой и ее солями и с мышьяком (III).

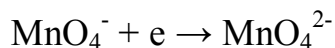
В кислой среде ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/дм}^3$ )



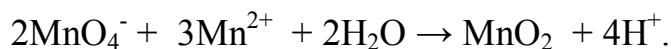
В слабокислой ( $\text{pH} > 4$ ), нейтральной и слабощелочной



В сильнощелочной среде ( $[\text{OH}^-] \geq 1 \text{ моль/дм}^3$ )



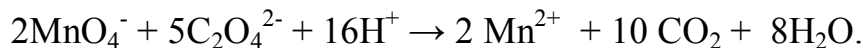
Титрование перманганатом калия в большинстве случаев не требует применения индикаторов. Окраска раствора в конечной точке неустойчива и постепенно обесцвечивается в результате взаимодействия  $\text{MnO}_4^-$  с  $\text{Mn}^{2+}$ , который присутствует в достаточно больших количествах



Константа равновесия этой реакции достаточно большая, но скорость реакции мала и поэтому окраска ослабляется постепенно.

Раствор  $\text{KMnO}_4$  приготовить по точной навеске нельзя, так как в препарате содержится некоторое количество  $\text{MnO}_2$ . Кроме того,  $\text{KMnO}_4$  взаимодействует с органическими веществами, находящимися в дистиллированной воде с образованием  $\text{MnO}_2$ . Хранить растворы необходимо в темноте, так как на свету ускоряется реакция:  $4\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- + 3\text{O}_2$ .

Концентрацию раствора устанавливают по  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :



Реакция является автокаталитической – ионы  $\text{Mn}^{2+}$  выступают в качестве катализатора. Индикатором является собственная окраска раствора  $\text{KMnO}_4$ .

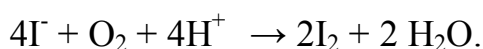
Недостатком является то, что нельзя проводить реакцию в присутствии хлорид-ионов, так как  $\text{MnO}_4^-$  вступает с ним во взаимодействие, выделяя хлор.

## 2.8.6.2. Йодометрическое титрование

Многие титриметрические определения основаны на полуреакции



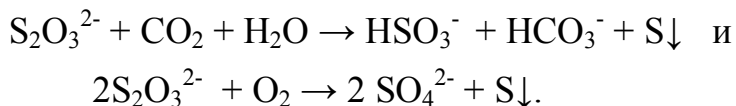
Их делят на две категории. К первой относятся методы, основанные на титровании легкоокисляющихся веществ стандартным раствором йода. Это прямые или йодиметрические методы, но они находят ограниченное применение, так как йод относится к слабым окислителям. Косвенные или йодометрические методы основаны на применении стандартного раствора тиосульфата натрия для титрования йода, выделяющегося при взаимодействии определяемого окислителя с избытком йодида калия. Растворы йода необходимо стандартизовать каждые несколько дней, во-первых, потому, что йод летучее вещество, и во-вторых из-за реакции:



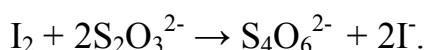
Эта реакция ускоряется на свету и при нагревании, поэтому растворы йода следует хранить в темноте и на холоде.

Конечную точку титрования можно определить по собственной окраске  $\text{I}_3^-$ . Для повышения чувствительности к раствору добавляют несколько см<sup>3</sup> несмешивающегося с водой органического растворителя, например,  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$ . Йод переходит в органический слой, придавая ему интенсивную фиолетовую окраску. Но наиболее широко используется раствор крахмала, который с йодом дает интенсивно окрашенные комплексы синего цвета. Крахмал, добавленный к раствору с высокой концентрацией йода, разрушается с образованием продуктов, являющихся не полностью обратимыми, поэтому крахмал добавляют, когда раствор становится бледно-желтым.

Растворы йода стандартизуют по  $\text{As}_2\text{O}_3$  или по  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Раствор тиосульфата натрия по точной навеске приготовить нельзя, так как тиосульфат содержит пять молекул кристаллизационной воды и может выветриваться. В воде всегда содержится некоторое количество растворенного кислорода и углекислого газа с которыми тиосульфат взаимодействует по реакциям:



Точную концентрацию тиосульфата натрия устанавливают по навеске бихромата калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) по реакции с йодидом калия в кислой среде



При проведении йодометрического титрования необходимо соблюдать некоторые условия:

1. Нельзя проводить титрование в щелочной среде, так будет протекать реакция:  $\text{I}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{IO}^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Образовавшийся гипойодид

взаимодействует с тиосульфатом по реакции:  $S_2O_3^{2-} + 4IO^- + 2OH^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4I^- + H_2O$ . Проводить реакцию нужно при  $pH < 8$ .

2. Нельзя проводить титрование при нагревании, так как йод сублимирует и уменьшается чувствительность крахмала как индикатора.
3. Нельзя проводить титрование при прямом солнечном свете, так как ускоряется реакция взаимодействия йодида с кислородом воздуха.
4. Скорость реакции йодида с окислителями недостаточна, поэтому к титрованию необходимо приступать через некоторое время (при этом растворы нужно держать в темноте).
5. Растворимость йода в воде мала, поэтому добавляют большой избыток йодида калия.

Библиографический список

Алексеев В.Н. Количественный анализ. –М.:Химия, 2007.

Булатов М.И. Расчеты равновесий в аналитической химии.–М.: Химия, 1984.

Васильев В.П. Аналитическая химия.–М.: Высшая школа, 1989,Т.1.

Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия.–М.: Химия, 1990,Т.1.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии.–М.: Мир, 1979, Т.1.

Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика).–М.: Высшая школа, 2003, Кн.2.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. Базисные понятия аналитической химии.....	4
1.1. Химическое равновесие и скорость химических реакций .....	4
1.2. Равновесие в водных растворах .....	8
1.3. Кислотно – основное равновесие .....	10
1.3.1. Представления о кислотах и основаниях .....	10
1.3.2. Равновесие в растворах сильных кислот .....	10
1.3.3. Равновесие в растворах слабых кислот .....	11
1.3.3.1. Влияние pH раствора на диссоциацию слабых одноосновных кислот .....	12
1.3.3.2. Равновесие в растворах слабых двухосновных кислот .....	13

1.3.3.3. Влияние рН на диссоциацию слабых двухосновных кислот .....	14
1.4. Равновесие в буферных растворах .....	15
1.5. Гидролиз. Равновесие в растворах гидролизующихся солей.....	16
2. Объемный (титриметрический) анализ .....	19
2.1 Требования к реакциям в объемном методе анализа .....	19
2.2. Определение точки эквивалентности .....	20
2.3. Требования к индикаторам в кислотно – основном титровании	20
2.4. Кислотно – основные индикаторы.....	20
2.4.1. Интервал перехода окраски индикаторов .....	22
2.5. Кривые титрования .....	23
2.5.1. Титрование слабых кислот сильным основанием (или наоборот) .....	25
2.6. Индикаторные ошибки титрования .....	26
2.7. Реакции комплексообразования .....	27
2.7.1. Виды комплексных соединений.....	28
2.7.2. Равновесия в растворах комплексных соединений .....	29
2.7.3. Общие требования к реакциям в комплексометрическом титровании.....	30
2.7.4. Практика комплексометрического титрования .....	31
2.7.5. Индикаторы комплексометрического титрования .....	33
2.8. Реакции окисления – восстановления .....	34
2.8.1. Электрохимические реакции. Уравнение Нернста .....	35
2.8.2. Электродный потенциал .....	37
2.8.3. Расчет констант равновесия по стандартным потенциалам	38
2.8.4. Индикация точки эквивалентности в окислительно – восстановительном титровании.....	39
2.8.5. Кривые титрования в методе окисления – восстановления....	40
2.8.6. Окислительно – восстановительное титрование .....	41
2.8.6.1. Перманганатометрия .....	42
2.8.6.2. Йодометрическое титрование .....	43
Библиографический список .....	44

### **3. Физико-химические методы анализа**

Все методы анализа основаны на использовании зависимости физико-химического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом от природы вещества и его содержания в анализируемой пробе. Химические или классические методы анализа обладают высокой точностью, но достаточно низкой чувствительностью. Развитие промышленности поставило перед аналитической химией задачу снизить пределы определения элементов до  $10^{-5} \div 10^{-10} \%$ . Аналитическая химия справилась с этой задачей и разработала целый ряд методов, которые позволяют определять примеси на таком низком уровне чувствительности, хотя погрешность анализа физико-химическими методами составляет в среднем 2.....5% .



Общее число физико-химических методов анализа довольно велико. Наибольшее практическое значение среди них имеют следующие:

1. оптические методы анализа;
2. электрохимические методы анализа;
3. хроматографические методы анализа.

Преимущества физико-химических методов анализа:

1. быстрота анализа;
2. невысокая трудоемкость;
3. автоматизация;
4. исключение субъективных ошибок;
5. высокая чувствительность.

### 3.1. Оптические методы анализа

Оптические методы анализа основаны на использовании различных явлений и эффектов, возникающих при взаимодействии вещества и электромагнитного излучения.

Поскольку свет имеет двойственную природу – волновую и корпускулярную, для его описания используют волновые и квантовые характеристики. К волновым характеристикам относятся частота колебаний ( $\nu$ ), которая показывает сколько полных колебаний совершается в одну секунду. Единица измерения частоты – герц (Гц), размерность  $\text{с}^{-1}$ . Длина волны ( $\lambda$ ) – расстояние, которое проходит волна за время одного периода, и волновое число ( $\nu'$ ), к квантовым – энергия фотонов (квантов).

Длина волны и частота связаны между собой соотношением

$$\nu = c/\lambda ,$$

где  $c$  – скорость света.

Величину обратную длине волны, называют волновым числом –  $\nu'$  и выражают обычно в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ).

Фотон – элементарная частица электромагнитного излучения, которую принято называть квантом. Энергия электромагнитного излучения определяется соотношением  $E = h \cdot \nu$ , где  $h$  – постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-31} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}$ .

Итак, оптические методы анализа основаны на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами вещества, сопро-

вождающегося излучением, поглощением или отражением лучистой энергии.

Методы, сопровождающиеся излучением энергии, называются эмиссионными. Эти методы основаны на изучении спектра излучения, который возникает при переходе электрона из возбужденного состояния в основное.

Эмиссионная спектроскопия требует перевода анализируемого вещества в атомарное состояние. Это может быть осуществлено либо пламенем газовой горелки (2000 – 5000 °С), либо электрической дугой (5000 – 7000 °С) или высоковольтной искрой (7000 – 15000 °С). При таких температурах валентные электроны атомов переходят на более высокие энергетические уровни и через короткий промежуток времени возвращаются в основное состояние. При этом выделяется квант лучистой энергии. Свет, излучаемый атомами, проходя через призму спектрографа преломляется и разлагается на компоненты. В результате наблюдается так называемый “линейчатый” спектр. Линейчатый спектр каждого элемента – это паспорт данного элемента (нет ни одного элемента с одинаковым набором главных квантовых чисел –  $n$ ,  $l$ ,  $m$  и  $s$ ). У каждого элемента есть свой набор “характеристических” линий (линии наиболее вероятных переходов), что является качественной характеристикой.

В эмиссионной пламенной фотометрии используется свойство легко возбуждаемых элементов (щелочные, щелочно-земельные и некоторые переходные металлы) давать характеристические линии в видимой части света (400 – 750 нм), в результате получается окрашенное пламя.

Интенсивность излучения, как правило, прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента.

Методы, основанные на поглощении лучистой энергии, получили название абсорбционных методов. Различают молекулярно-абсорбционный анализ (колориметрия и спектрофотометрия) и атомно-абсорбционный анализ.

Абсорбционный спектральный анализ основан на измерении ослабления светового потока, происходящего вследствие избирательного поглощения анализируемой системой. Абсорбционный спектральный анализ используется в различных областях спектра:

1. в видимой области спектра ( $\lambda = 400 - 750$  нм,  $\nu = 4 \cdot 10^5 - 7,6 \cdot 10^5$  см,  $\nu' = 1,3 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>);
2. в инфракрасной области ( $\lambda = 760 - 1100$  нм,  $\nu = 7,6 \cdot 10^5 - 1,1 \cdot 10^4$  см,  $\nu' = 2,5 \cdot 10^4 - 9,0 \cdot 10^3$  см<sup>-1</sup>);
3. в ультрафиолетовой области спектра ( $\lambda = 200 - 400$  нм,  $\nu = 2,0 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^4$  см,  $\nu' = 5 \cdot 10^4 - 1,3 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>).

При взаимодействии белого света с веществами наблюдается следующее:

1. все лучи проходят сквозь тело – оно кажется прозрачным;

2. все лучи отражаются – тело кажется белым;
3. все лучи поглощаются – тело кажется черным;
4. все лучи частично поглощаются – тело кажется серым;
5. тело избирательно поглощает некоторые лучи видимой части спектра, остальные проходят сквозь него, либо отражаются – тело кажется цветным. Цвет определяется воздействием на глаз всех световых лучей видимого участка спектра за вычетом поглощенных.

### 3.1.1. Молекулярно-абсорбционный анализ

Причиной поглощения света веществом является увеличение внутренней энергии молекул вещества за счет энергии, проходящего через вещество света ( $E = h\nu = hc/\lambda$ ). Внутренняя энергия молекул складывается из колебательного движения атомов, вращательного движения молекул вокруг центра тяжести и энергии движения электронов

$$E_{\text{общ}} = E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{эл.}}$$

Соотношение величин энергий имеет примерно такой порядок: 1 : 100 : 1000. Изучение молекулярно-абсорбционной спектроскопии проводят с помощью фотокolorиметра или спектрофотометра. Принцип метода заключается в следующем. Луч света от источника возбуждения (например, лампы накаливания для видимого участка спектра или газоразрядной водородной лампы для ультрафиолетовой части спектра) проходит через стеклянную или кварцевую кювету определенной толщины, заполненную анализируемым раствором. При этом часть световой энергии, соответствующая длине волны электронного возбуждения анализируемого вещества, селективно поглощается этим веществом. Свет, прошедший через кювету, попадает на детектор (преобразователь) и далее на регистрирующий прибор. Между источником возбуждения и кюветой устанавливается монохроматор. Для фотометрии – это светофильтры с шириной пропускания  $30 \div 70$  нм, для спектрофотометрии – призмы или дифракционные решетки ( $0,2 \div 5$  нм).

Светопоглощение анализируемым веществом возникает вследствие его электронного поглощения (перехода из основного электронного состояния в возбужденное). Интенсивность светопоглощения, при избранной длине волны, характеризуется оптической плотностью или абсорбционностью ( $A$ ) и коэффициентом светопоглощения (коэффициентом экстинкции –  $\epsilon$ ).

Светопоглощение монохроматического излучения подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kcl}$$

где  $I_0$  – интенсивность монохроматического излучения;

$I_t$  – интенсивность света прошедшего через кювету;

$k$  – коэффициент светопоглощения;

$c$  – концентрация анализируемого вещества;

$l$  – толщина светопоглощающего слоя, см;

$e$  – основание натурального логарифма.

На практике обычно используют не экспоненциальную зависимость, а логарифмическую

$$A = \epsilon l c \quad (A = \lg(I_0/I_t))$$

где  $A$  – абсорбционность или оптическая плотность (иногда эту величину называют экстинкцией)

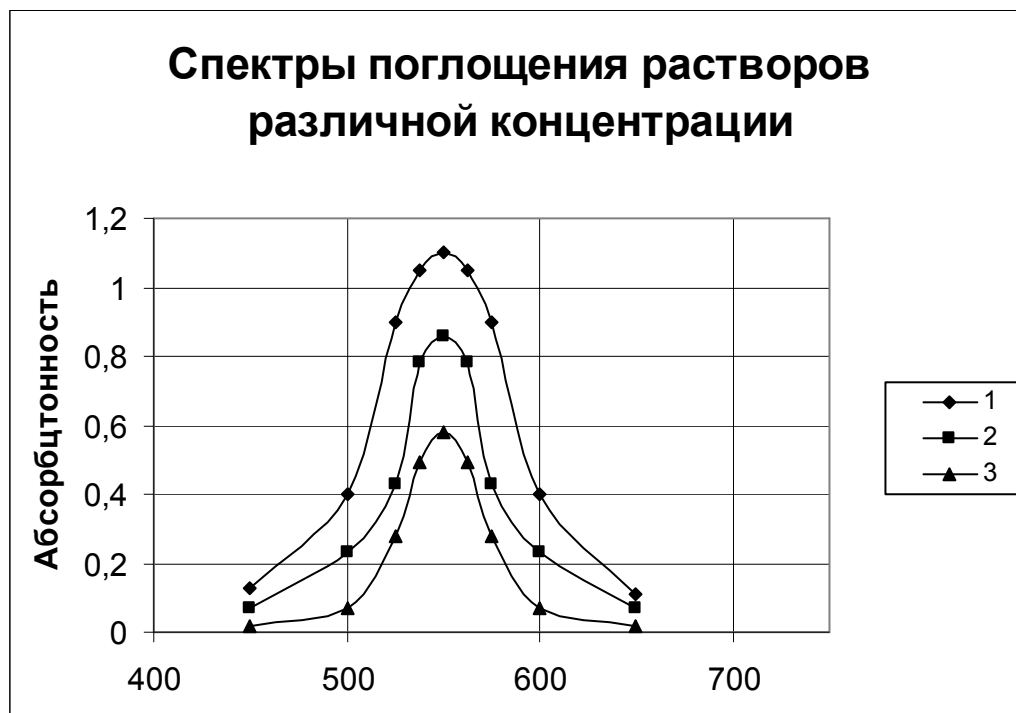
$\epsilon = k/2,303$  – коэффициент экстинкции. Это оптическая плотность 1 молярного раствора. Еще его называют молярным коэффициентом светопоглощения.

Выражение  $I_t/I_0 = T = 10^{-kcl}$  – пропускание или прозрачность. При  $l = 1$  см  $T$  – коэффициент пропускания.

Соотношение между оптической плотностью (абсорбционностью) и длиной волны (частотой) служит характеристикой химических соединений и называется спектром поглощения данного вещества (см. рисунок).

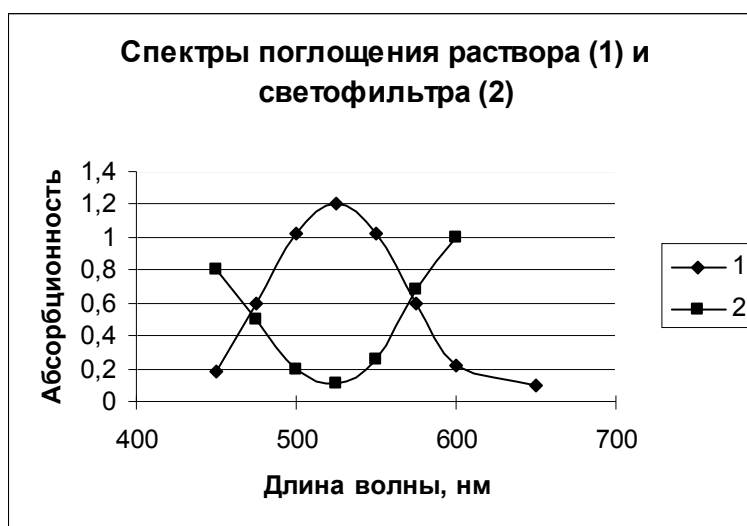
Из выражения  $A = \epsilon l c$  следует, что оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации окрашенного анализируемого вещества.

Если выразить эту зависимость графически, отложив на оси ординат значение абсорбционности (оптической плотности), а по оси абсцисс длину волны в нм, то для растворов одного и того же вещества, но разной концентрации получим кривые поглощения, которые будут обладать характерной точкой максимума при определенной длине волны. Эта длина волны называется максимальной и обозначается –  $\lambda_{\max}$ . Ее находят из спектров поглощения исследуемого раствора в видимой области спектра.

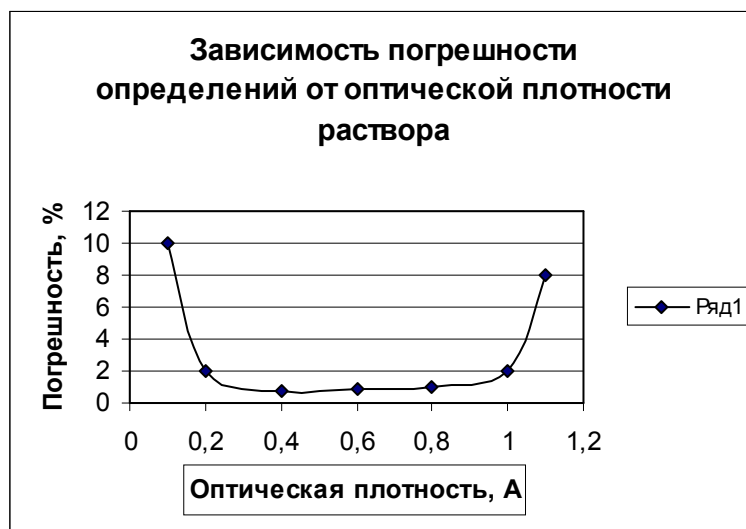


По величине оптической плотности, измеренной при поглощении монохроматического света стандартным раствором, на основании закона светопоглощения определяют величину коэффициента молярного поглощения (коэффициента экстинкции).

Измерение оптической плотности на фотоколориметре проводят в приближенно монохроматическом свете (30–70 нм), для чего используют светофильтры. Светофильтр должен пропускать свет в той области спектра, в которой вещество его максимально поглощает



Концентрация анализируемого вещества должна быть такой, чтобы величина абсорбционности находилась в интервале 0,1 – 1,0. Это связано с тем, что распределение погрешности в фотометрии имеет следующий вид. Измерения всегда проводят относительно нулевого (холостого) раствора, в качестве которого используют либо чистый растворитель, либо растворитель с добавлением всех реагентов.



Оптическая плотность (абсорбционность) – аддитивная величина

$A_{см} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \sum A_i$ , то есть она складывается из оптических плотностей всех компонентов, находящихся в растворе. Это свойство позволяет проводить анализ смеси окрашенных компонентов, если эти вещества известны.

Для определения концентрации в фотометрии используют различные приемы.

1. Метод калибровочного графика.
2. Метод сравнения.  $A_x = \epsilon l c_x$   $A_{ст} = \epsilon l c_{ст}$ . Делим выражение абсорбционности раствора неизвестной концентрации на абсорбционность стандартного раствора и рассчитываем концентрацию в анализируемом растворе  $C_x = C_{ст} \cdot A_x / A_{ст}$ .
3. Метод стандартных добавок.  $C_x = C_{ст} \cdot A_x / (A_{x+ст} - A_x)$ .
4. Метод дифференциальной фотометрии. В этом методе в качестве раствора сравнения используется стандартный раствор с меньшей концентрацией, чем в анализируемом растворе.

### 3.1.2. Атомно-абсорбционный анализ

В атомно-абсорбционном анализе исследуемое вещество переводят в атомарное состояние в горелках специальной конструкции и через атомный пар пропускают свет с характеристической длиной волны какого-либо элемента. При этом интенсивность света будет уменьшаться, так как происходит поглощение этого света невозбужденными атомами анализируемого вещества. Недостаток этого метода состоит в том, что для каждого элемента необходи-

мо было изготавливать лампу, испускающую характеристическую линию только одного элемента. В настоящее время разработан метод атомно-абсорбционной спектроскопии сплошного спектра, который позволяет выделить определенную длину волны с точностью до тысячных долей нанометра, что значительно увеличивает возможности данного метода.

### 3.1.3. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Большинство спектральных методов используют электромагнитное излучение оптической области (частично видимой глазом) спектра, которое возникает при ионизации оптических электронов, находящихся на внешних валентных электронных уровнях атомов и молекул. Поскольку валентные (оптические) электроны слабо связаны с атомом (они находятся на большом расстоянии от ядра и экранированы внутренними электронами), их энергия мала, и для возбуждения таких электронов достаточно тепловой энергии – нагревания атомов анализируемого вещества до  $\sim 1000$  °С или несколько выше. В отличие от оптического диапазона рентгеновское излучение возникает при ионизации внутренних электронных уровней атомов, которые заполнены сильно связанными электронами, поэтому его энергия на несколько порядков выше.

Источник первичного излучения облучает пробу анализируемого вещества частицами или фотонами, способными ионизировать внутренние электронные оболочки атомов, тем самым, возбуждая атомы на их рентгеновские уровни.

Рентгеноспектральный анализ с фотонным возбуждением – это собственно и есть рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Он проводится по вторичному характеристическому излучению атомов элементов, называемому рентгеновской флуоресценцией (источником излучения обычно является рентгеновская трубка). При возбуждении происходит перестройка электронных уровней и излучение рентгеновских фотонов, которые несут информацию о количестве атомов элемента в пробе.

В результате ионизации атом, потерявший внутренний электрон, переходит в возбужденное состояние с энергией, равной энергии связи удаленного электрона  $E_q$ . Если в атоме выше ионизованной оболочки имеется хотя бы один электрон, такое возбужденное состояние снимается путем заполнения образовавшейся вакансии электроном внешнего уровня с энергией связи  $E_f$ . При этом энергия возбуждения атома уменьшится скачком с величины  $E_q$  на  $E_f$ , а уменьшение энергии возбуждения атома приведет к излучению фотона электромагнитного излучения с энергией  $E_{qf}$  равной разности энергий начального и конечного уровней.

Наибольшей интенсивностью в спектре излучения обладают  $K_{\alpha}$  линии. Однозначное соответствие между длиной волны линии флуоресценции и атомным номером элемента, которому эта линия принадлежит, позволяет определять перечень элементов в анализируемой пробе, то есть проводить качественный анализ.

Наличие зависимости между интенсивностью линии флуоресценции и содержанием в пробе элемента позволяет определять содержание элементов в пробе, то есть проводить количественный анализ.

Чувствительность метода  $10^{-3} \div 10^{-4} \%$ . В сочетании с химическими методами обработки проб можно снизить предел обнаружения до  $10^{-5} \div 10^{-7} \%$ .

## **3.2. Электрохимические методы анализа**

### **3.2.1. Особенности электрохимических методов и их классификация.**

Электрохимические методы анализа основаны на изучении электрохимических свойств анализируемого вещества в зависимости от его состава.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимостей величин измеряемых параметров электрохимических процессов (разность электрических потенциалов, ток, количество электричества) от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе. Электрохимические процессы – такие процессы, которые сопровождаются одновременным протеканием химических реакций и изменением электрических свойств системы. В аналитической практике электрохимическая система обычно содержит электрохимическую ячейку, включающую сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

Электрохимические методы анализа классифицируются в зависимости от природы источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов.

а) Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала. Источником электрической энергии служит сама электрохимическая система, представляющая собой гальванический элемент. К таким методам относят потен-



циометрические методы. Электродвижущая сила и электродные потенциалы в такой системе зависят от содержания определяемого вещества в растворе.

б) Методы с наложением внешнего потенциала. К таким методам относятся: кондуктометрический анализ – основанный на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации; вольтамперометрический анализ – основанный на измерении тока как функции приложенной известной разности потенциалов и концентрации раствора; кулонометрический анализ – основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации. Различают также прямые методы и косвенные (титрование).

### 3.2.2. Потенциометрический метод анализа

Потенциометрический анализ (потенциометрия) основан на измерении ЭДС и электродных потенциалов как функции концентрации анализируемого раствора.  $E = E_1 - E_2$ , где  $E$  – электродвижущая сила;  $E_1$  и  $E_2$  – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал электрода  $E$  связан с активностью и концентрацией, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E^0(OX_1 / RED_1) + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[OX_1]}{[RED_1]}.$$

При потенциометрических измерениях в электрохимической ячейке используют два электрода: индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого (потенциалообразующего) вещества в растворе и электрода сравнения, потенциал которого в условиях проведения анализа остается постоянным. Поэтому величину ЭДС, определяемую уравнением Нернста, можно рассчитать как разность реальных потенциалов этих двух электродов.

Электроды сравнения или вспомогательные также должны удовлетворять ряду требований:

- а) потенциалоопределяющая электродная реакция должна быть обратимой;
- б) электрод должен обладать хорошей воспроизводимостью;
- в) должен мало изменять свой равновесный потенциал при прохождении небольшого тока.

Таких электродов немного: водородный, каломельный, хингидронный, хлорсеребряный и некоторые другие. Наиболее широко используется хлор-

серебряный электрод, который представляет собой серебряную проволоку покрытую слоем хлорида серебра и помещенную в насыщенный раствор хлорида калия. Потенциал такого электрода, исходя из уравнения Нернста

$$E(\text{Ag}^+/\text{AgCl}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{AgCl}) + 0.059 \lg[\text{Cl}^-].$$

Его потенциал относительно водородного электрода при 25 °С равен 0,197 В.

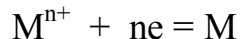
Как видно из уравнения потенциал хлорсеребряного электрода зависит от концентрации хлорид-ионов, которая в насыщенном растворе KCl является постоянной.

Индикаторные электроды должны удовлетворять ряду требований:

- а) Потенциал электрода должен быть воспроизводим;
- б) Отклик электрода на изменение концентрации (активности) должен быть быстрым;
- в) Электрод должен обладать определенной химической устойчивостью.

Известны два основных типа индикаторных электродов: металлические и мембранные

В потенциометрии используют электроды следующих типов: электроды первого рода – обратимые по катиону, общему с материалом электрода. На поверхности таких электродов протекает обратимая реакция



Реальный потенциал этого электрода зависит от концентрации катионов металла и описывается уравнением

$$E = E^0 + 0.059/n \cdot \lg[\text{M}^{n+}],$$

так как активность твердой фазы равна единице.

Электроды второго рода – обратимы по аниону. Обычно – это металл покрытый малорастворимой солью этого металла, погруженный в раствор, содержащий анион, входящий в состав малорастворимой соли.

Например,  $\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl}$  или  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ .

Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра, погруженной в раствор хлорида калия. На этом электроде протекает обратимая реакция:  $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ .

При комнатной температуре потенциал такого электрода  $E = E^0 - 0.059 \lg[\text{Cl}^-]$ . Электроды второго рода обладают высокой обратимостью и стабильны в работе, поэтому их часто используют в качестве электродов сравнения, способных устойчиво поддерживать постоянное значение потенциала.

Окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного материала (платина, золото, вольфрам, графит и др.), погруженного в раствор, содержащий окисленную (OX) и восстановленную (RED) формы данного вещества.

Существуют электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода, и их потенциал будет рассчитываться по формуле

$$E_{\text{ox/red}} = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OX]}{[RED]}$$

Существуют также электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода. Их концентрация входит в уравнение электродного потенциала в степенях соответствующих стехиометрическим коэффициентам..

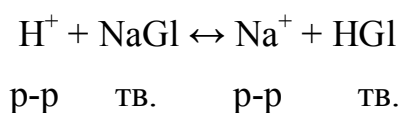
Мембранные или ион-селективные электроды – электроды, обратимые по тем или иным ионам (катионам или анионам). Реальный потенциал таких электродов зависит от активности тех ионов в растворе, которые сорбируются мембраной, то есть используется не электрохимическая реакция с переносом электрона, а разность потенциалов, возникающая на границе раздела фаз, и равновесие обмена ионов между мембраной и раствором.

Мембранные электроды с твердой мембраной содержат очень тонкую мембрану, по обе стороны которой находятся разные растворы, содержащие одни и те же ионы, но с разной концентрацией: раствор с точно известной концентрацией определяемых ионов и анализируемый раствор с неизвестной концентрацией. Вследствие различной концентрации ионов в обоих растворах по разные стороны мембраны они сорбируются в неодинаковых количествах, неодинаков и возникающий при сорбции ионов электрический заряд на разных сторонах мембраны. Примером таких электродов служит стеклянный электрод.

1. Мембрана из специального стекла  $d = 0,06 - 0,1$  мм
2. Стеклянная трубка
3. Раствор HCl 0,1 м Внутренний
4. Ag | AgCl хлорсеребряный
5. Серебряная проволока электрод

Перед использованием электрод замачивают в 0,1 м растворе HCl для гидратации поверхности, иначе она не будет обладать рН-функцией. Гидратация сопровождается обменной реакцией между однозарядными катионами стекла ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) и протонами раствора.

Ионообменную реакцию можно записать так



### Схематический состав стеклянной мембраны

Внешний раствор	гель $10^{-4}$ мм	сухое стекло	гель $10^{-4}$ мм	Внутренний раствор
$a_1 = [H^+]$	$H^+, Na^+$	$Na^+$	$Na^+, H^+$	$a_2 = [H^+]$

При измерении рН в качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный или каломельный электрод.

$$E = \text{const} + RT/F \cdot \ln a_1/a_2 \quad a_2 = \text{const} \quad (0,1 \text{ м НСl})$$

$$E = 0,059 \lg[H^+] = -0,059\text{pH}.$$

Этот электрод позволяет определять рН от 0 до 12. Присутствие окислителей не оказывает влияния на показания, не влияют также яды, коллоиды, окрашенные соединения и т.д.

К недостаткам стеклянного электрода следует отнести малую механическую прочность и высокое сопротивление.

Существуют также электродами с жидкими мембранами (для катионов и анионов). Мембраной является органическая жидкость – органический ионит. Есть электроды с твердыми или осадочными мембранами. Электроды с твердыми мембранами изготавливаются из кристаллических соединений, обладающих ионной проводимостью. В процессе переноса заряда участвует ион кристаллической решетки, имеющий наименьший заряд и наименьший радиус. Перенос заряда происходит за счет дефектов кристаллической решетки. Селективность этих электродов достигается ограничением движения всех ионов в кристалле, кроме определяемого.

Потенциометрия подразделяется на прямую потенциометрию, когда непосредственно измеряют активность того или иного иона в растворе и косвенную или потенциометрическое титрование, которая служит для определения точки эквивалентности или эквивалентного объема. В этом случае строится экспериментальная кривая титрования в координатах  $\text{pH} = f(V)$  или  $\Delta\text{pH}/\Delta V = f(V)$  или  $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2 = f(V)$ , то есть интегральная кривая, дифференциальная в том числе по второй производной.

Основные достоинства метода – высокая точность, чувствительность, возможность анализа мутных и окрашенных растворов и возможность автоматизации.

К недостаткам следует отнести длительность, необходимость построения графиков для нахождения точки эквивалентности.

### 3.2.3. Кулонометрический анализ

Кулонометрический анализ основан на зависимости между массой вещества, выделившегося при электролизе в электролитической ячейке и количеством электричества  $Q$ , прошедшего через ячейку.

Кулонометрический метод позволяет определять очень небольшое содержание вещества (до  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>) с высокой точностью (0,1 ÷ 0,05 %), превосходя в этом отношении многие другие методы. Она также характеризуется высокой селективностью, позволяя определять вещества в растворе без предварительного химического разделения. Избирательность обеспечивается обоснованным выбором рабочего потенциала электрода и поддержания его постоянным с высокой точностью во время электролиза.

Различают два основных вида кулонометрических определений: прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах прямой кулонометрии анализируемое вещество непосредственно подвергается электрохимическому превращению в кулонометрической ячейке. В кулонометрическом титровании определяемое вещество реагирует с титрантом, который получается в кулонометрической ячейке при электролизе специально подобранного раствора.

Массу вещества в кулонометрии рассчитывают по закону Фарадея:

$$m = Q \cdot M/n \cdot F$$

$M$  – молярная масса, г/моль

$n$  – число электронов

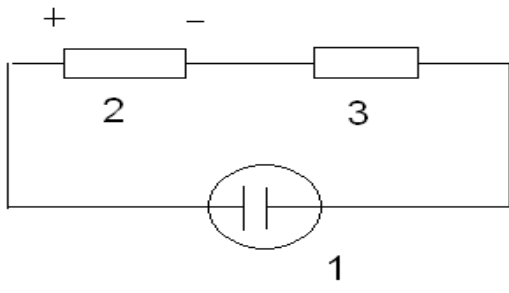
$F$  – число Фарадея, 96500 кул/моль<sub>экв</sub>

Количество электричества равно произведению силы тока ( $i$ ) на время электролиза ( $\tau$ )

$$Q = I \cdot \tau.$$

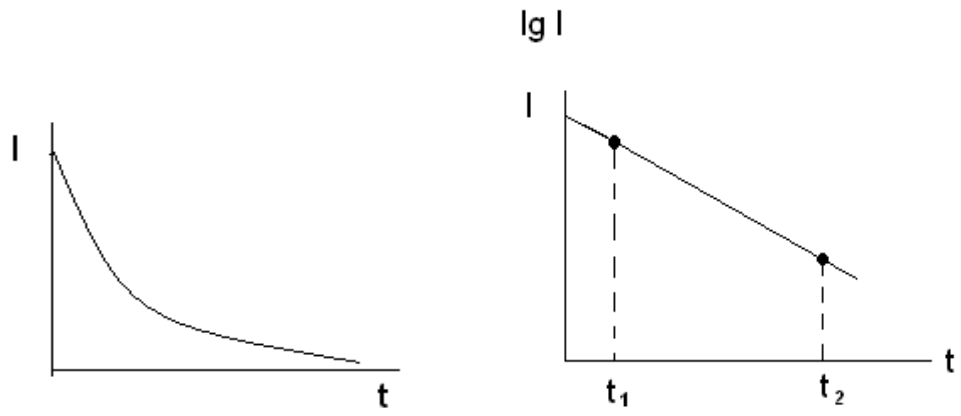
Если измерено количество электричества  $Q$ , то согласно закону Фарадея можно рассчитать массу  $m$ . Это справедливо в том случае, когда все количество электричества, прошедшее через ячейку, израсходовано только на электролиз данного вещества. То есть выход по току должен быть равен 100 %.

Различают прямую – потенциостатическую (при постоянном токе) и кулонометрическое титрование – гальваностатическую (при постоянной силе тока) кулонометрию.



- 1 – ячейка
- 2 – источник постоянного тока
- 3 – регистрирующий прибор

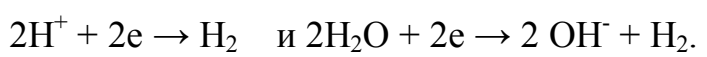
В прямой кулонометрии потенциал рабочего электрода поддерживается постоянным и равным потенциалу выделения вещества на электроде. Ток при этом уменьшается до нуля. Количество электричества определяют интегрированием кривой  $I = f(\tau)$



При кулонометрическом титровании через анализируемый раствор пропускают электрический ток постоянной величины, и на электроде происходит образование титранта, который взаимодействует с определяемым веществом. Точку эквивалентности определяют любым способом (визуально с помощью индикаторов, потенциометрически, амперометрически и т.д.)

Например, кулонометрическое определение кислот.

На катоде при пропускании тока будут протекать реакции



На аноде  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$ .

Образовавшиеся на катоде гидроксидные группы будут вступать во взаимодействие с протоном кислоты.

### 3.2.3. Кондуктометрический анализ

Кондуктометрический метод анализа основан на использовании зависимости между электропроводностью (электрической проводимостью) растворов электролитов и их концентрацией.

Электрической проводимостью (электропроводностью) называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

Единицей электрической проводимости является проводимость проводника сопротивлением 1 Ом. В СИ эта единица получила название сименс (См).

Об электропроводности растворов электролитов – проводников второго рода – судят на основании измерения их электрического сопротивления в электрохимической ячейке, которая представляет собой стеклянный сосуд с двумя впаянными в него электродами, между которыми находится анализируемый раствор. Через раствор пропускают переменный ток, чтобы избежать поляризации электродов. Электроды делают из платины, покрытой губчатой платиной.

Электрическая проводимость раствора выражается в единицах или удельной, или эквивалентной проводимости. Удельная электрическая проводимость  $\chi$  измеряется в См/м или См/см и представляет собой электрическую проводимость столба жидкости длиной 1 см и поперечным сечением 1 см<sup>2</sup>. В разбавленных растворах удельная электрическая проводимость с увеличением концентрации растет, при некоторой достаточно высокой концентрации достигает максимума и затем уменьшается. В концентрированных растворах возрастают силы межионного взаимодействия, вследствие чего происходит образование ассоциатов или ионных пар. Для аналитических целей обычно используют участок кривой с возрастающей удельной электрической проводимостью.

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является См · см<sup>2</sup>/моль<sub>ЭКВ</sub>.

Удельная и эквивалентная проводимость связаны соотношением

$$\lambda = 1000 \cdot \chi / c,$$

где  $c$  – молярная концентрация эквивалента, моль<sub>ЭКВ</sub>/дм<sup>3</sup>.

У полностью диссоциированных электролитов концентрационная зависимость проводимости выражается уравнением

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c}$$

где  $\lambda_0$  – предельная эквивалентная электрическая проводимость сильного электролита при бесконечном разбавлении;  $a$  – константа, связанная с электрофоретическим и релаксационным торможением.

Электрофоретический эффект вызывается тем, что под действием электрического поля центральный ион движется в одном направлении, а ионная атмосфера в другом и происходит торможение.

Релаксационное торможение связано с процессами разрушения и образования ионной атмосферы при движении иона.

Концентрационная зависимость эквивалентной электрической проводимости в этом случае описывается уравнением

$\lambda = \lambda_0 - (A\lambda_0 + B)\sqrt{c}$  где  $A$  – электрофоретическая,  $B$  – релаксационная составляющие, рассчитанные теоретически.

Предельная эквивалентная электрическая проводимость  $\lambda_0$  может быть представлена суммой предельных электрических проводимостей, или предельных подвижностей ионов:

$$\lambda = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)}.$$

Это выражение называют законом независимого движения ионов.

Подвижности большинства ионов при комнатной температуре находятся в пределах  $30 - 70 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}_{\text{ЭКВ}}$ , а для ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  350 и 199  $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}_{\text{ЭКВ}}$ .

В растворе, содержащем различные электролиты, все ионы участвуют в проведении тока. Поэтому определить содержание конкретного иона невозможно. Измеряя сопротивление раствора, однако, можно определить соотношение и изменение концентраций в соответствии с эквивалентной схемой измерительной ячейки.

Любая ячейка состоит либо из двух рабочих электродов, либо из рабочего и электрода сравнения. Электрод можно представить как конденсатор с емкостью (за счет образования двойного электрического слоя) и как сопротивление (исходя из зависимости потенциала от тока, протекающего через границу раздела фаз).

Исходя из этого, можно выбрать условия работы ячейки для различных целей.

Для измерения электропроводности раствора представляет интерес только значение сопротивления раствора -  $R_p$



В кондуктометрии измерительная ячейка находится в цепи переменного тока, поэтому кратко необходимо рассмотреть элементы схемы в контуре переменного тока.

Полная проводимость цепей ( $\lambda$ ), имеющих емкость или индуктивность состоит из активной ( $\lambda_{\text{акт}}$ ) и реактивной ( $\lambda_{\text{реак}}$ ) составляющих

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + j \cdot \lambda_{\text{реак}} \quad j = \sqrt{-1} \quad (\text{символическое описание поворота на } 90^\circ).$$

Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

В прямой кондуктометрии концентрацию вещества определяют по результатам измерений удельной электропроводности этого раствора. (Очень часто этот метод используют для определения растворимости малорастворимых соединений). Используется редко.

При кондуктометрическом титровании за ходом титрования следят по изменению электропроводности раствора, находящегося в ячейке. По полученным данным строят кривую кондуктометрического титрования – зависимость электропроводности от объема титранта. Используются все типы химических реакций. Кривые могут быть разными в зависимости от того, какие ионы вступают в реакцию и образуются при протекании реакции.

*Электролит в поле тока высокой частоты.* Главной отличительной особенностью высокочастотного титрования является то, что электроды не соприкасаются с раствором. Метод очень удобен, когда реакцию нужно проводить в герметичном сосуде, при работе с окрашенными растворами, при образовании осадков, титровании взвесей, эмульсий, агрессивных жидкостей. Метод осуществим в широком диапазоне концентраций : от  $10^{-5}$  до нескольких молей. Точность метода 1 – 2 %. Точность определения зависит от заряда ионов, их подвижностей, направления процесса титрования, от характера среды и ее параметров. Точку эквивалентности находят путем продолжения прямолинейных участков кривой до пересечения.

При высоких частотах (мегагерцы и десятки мегагерц) в растворе начинают играть роль эффекты молекулярной, или деформационной, и ориентационной поляризации.

Под действием электрического поля электроны любой молекулы будут оттягиваться в сторону положительного электрода, а ядра в сторону отрицательного. Это явление получило название молекулярной или деформацион-

ной поляризации. Полярные молекулы в электрическом поле обладают ориентационной поляризацией, стремящейся ориентировать дипольные молекулы вдоль поля. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемости раствора.

Установки для высокочастотного титрования отличаются от установок обычной низкочастотной кондуктометрии. Ячейка с анализируемым раствором помещается между пластинами конденсатора (или индуктивной катушки). Различают конденсаторную или емкостную ячейку (С-ячейка) и индуктивную (L – ячейка).

Простейшая ячейка емкостного типа представляет собой стеклянный сосуд. На его внешней поверхности укреплены электроды – пластины конденсатора, имеющие форму колец или полуколец. Такая ячейка является трехслойным диэлектриком (стенка, раствор, стенка), заключенным между электродами.

Электрическую схему С – ячейки можно изобразить так

Каждый слой обладает собственным значением диэлектрической проницаемости и электрическим сопротивлением:  $R_{ст}$  и  $R_p$  – сопротивление стенки и раствора;  $C_{ст}$  и  $C_p$  – емкость стенки и раствора. Обычно сопротивление стенок велико и их проводимостью можно пренебречь, и так как  $C'_{ст} \approx C''_{ст}$  общая емкость стенок составляет  $C = C'_{ст} / 2 = C''_{ст} / 2$ .

Тогда электрическую схему можно представить так:

Активное сопротивление  $R_p$  моделирует те свойства раствора, которые обуславливают тепловые потери в них. Количество энергии, преобразуемой раствором в тепловую определяется скоростью миграции ионов, которая в свою очередь вызывается градиентом потенциала в растворе. Следовательно и ток изменяется пропорционально градиенту потенциала

$I_R = k \cdot U_{\max} \cdot \sin \omega t$   $k$  – коэффициент пропорциональности между током и приложенным высокочастотным напряжением, совпадающим по фазе.  $\omega$  – угловая частота.  $U$  – напряжение.

Изменение направления тока вызывает смещение зарядов в толще раствора, что в свою очередь вызывает появление реактивного тока, который моделируется емкостью  $C_p$ . Этот ток рассчитывается по уравнению

$$I_c = c_p \cdot U_{\max} \cdot \omega \cdot \cos \omega t = c_p \cdot \omega U_{\max} \cdot \sin(\omega t + \pi/2).$$

То есть реактивный ток опережает приложенное напряжение на угол  $\pi/2$  и фактором пропорциональности является электрическая емкость раствора.

Изменения в ячейке, происходящие в результате протекания реакции титрования, вызывают изменения в режиме работы высокочастотного генератора. В конденсаторных ячейках при титровании раствора вследствие изменения диэлектрической проницаемости происходит сдвиг рабочей частоты генератора, что устанавливается с помощью измерительного прибора.

### 3.2.4. Вольтамперометрия (Полярография)

Если к гальваническому элементу, состоящему, например, из медного и кадмиевого электродов приложить внешнюю противоположно направленную э.д.с., то при достаточно высоком значении э.д.с. направление процессов на электродах может измениться. На этом основаны методы электрогравиметрического анализа и вольтамперометрии.

Электроанализ – это метод количественного анализа, в котором определяемый компонент под действием электрического тока выделяется на одном из электродов электролитической ячейки, после чего его количество определяют весовым способом.

Для того, чтобы на электроде выделялся какой-либо компонент анализируемой системы, необходимо чтобы внешняя э.д.с. превышала э.д.с. гальванического элемента, которая определяется уравнением  $E = E_+ - E_-$ . Например, для медно-кадмиевого гальванического элемента  $E = 0,337 - (-0,403) = 0,740$  в. Следовательно, для самопроизвольного обратного течения процесса необходимо приложить внешнюю противоположно направленную ЭДС, превышающую 0,740 в.

Минимальное значение внешней э.д.с., при которой в данных условиях начинается электролизный процесс, называется *потенциалом разложения* –  $E_d$ . В области потенциалов до  $E_d$  приложенный к электродам потенциал не меняет существенно протекающий между ними ток. Подобные электроды называются поляризованными. Потенциал разложения можно представить как  $E_d = E_a - E_k$ .  $E_a$  и  $E_k$  характеризуют потенциал, необходимый для начала выделения вещества только на аноде или на катоде. Эти величины называются *потенциалами выделения* для соответствующих ионов при данных условиях.

Очень часто значение потенциала разложения оказывается недостаточным для того, чтобы начался электролизный процесс.  $E_d'$  может существенно превышать  $E_d$ . Это называют *перенапряжением*.

Причиной перенапряжения является торможение одной или нескольких стадий электрохимической реакции. Возможность поляризации электрода зависит от материала электрода, от ионов или молекул, участвующих в реакции, индифферентности электролита, плотности тока и т.д. Электроды тем легче поляризуются, чем меньше их поверхность.

Полярнографические данные получают, измеряя ток как функцию потенциала, наложенного на электролитическую ячейку специальной конструкции. Графическое изображение этой зависимости представляет собой вольтамперную кривую, называемую полярограммой.

Электролиз проводят на электродах, один из которых обладает очень маленькой поверхностью и поэтому легко поляризуется, а второй обладает большой поверхностью и поэтому не поляризуется.

В качестве микроэлектрода часто использовали капающий ртутный электрод (катод). В качестве второго (неполяризуемого) – каломельный электрод.

К микроэлектроду предъявляют определенные требования:

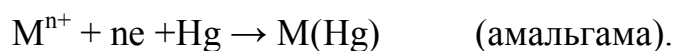
он должен давать воспроизводимые вольтамперные кривые (для этого он должен быть устойчивым к действию кислорода и фоновых электролитов и его поверхность должна постоянно обновляться).

$I_d$  – предельный диффузионный ток;

$E_{1/2}$  – потенциал полуволны;

$E_d$  – потенциал выделения.

В присутствии веществ способных восстанавливаться на ртутном катоде, кривая будет выглядеть так как изображено на рисунке. При достижении потенциала выделения ионы начнут разряжаться на катоде



В результате процесса сила тока в цепи начнет возрастать и концентрация  $M^{n+}$  у поверхности электрода будет уменьшаться, но за счет диффузии из раствора к поверхности капли будут доставляться новые порции ионов  $M^{n+}$ . Сила тока будет зависеть от скорости диффузии, которая пропорциональна разности концентраций в растворе ( $C_m^0$ ) и в приэлектродном слое ( $C_m$ ).

$$I = k_m(C_m^0 - C_m).$$

Но движение ионов к поверхности электрода может осуществляться и за счет их миграции под действием электрического поля, которая должна возрастет при увеличении приложенного напряжения. Будет появляться так называемый миграционный ток и общий ток будет не контролируемым. Подавление миграционного тока достигается введением индифферентного (постороннего, не участвующего в электродной реакции) или фонового электролита, концентрация которого в 50 – 100 раз превышает концентрацию анализируемого вещества. Фоновый электролит экранирует поверхность электрода и тем самым снижает миграционный ток практически до 0. При некотором потенциале катода концентрация ионов в приэлектродном слое уменьшится практически до нуля и скорость разряда ионов на катоде будет равна скорости диффузии ( $C_m = 0$ ). Наступившее состояние равновесия будет характеризоваться постоянной силой тока. Этот ток называют предельным диффузионным током  $I_d$ .  $I_d = k_m c_m^0$ . Тогда сила тока в цепи будет равна  $I = I_d - k_m c_m^0$ .

Отсюда концентрация металла будет равна  $C_m = (I_d - I)/k_m$ .

При  $I = \frac{1}{2} I_d$   $E^0 + E_{1/2}$  – качественная характеристика.

Уравнение полярографической волны можно записать следующим образом

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{I_0 - I}{I}.$$

Потенциал полуволны является качественной характеристикой данного вещества, ее положение не зависит от концентрации. Предельный диффузионный ток является функцией концентрации.

Вольтамперометрический метод можно применять для определения точки эквивалентности, если хотя бы один из участников реакции или продукт окисляется или восстанавливается на микроэлектроде. В этом случае ток, протекающий через ячейку, при некотором фиксированном потенциале является функцией объема титранта. Эта зависимость, по обе стороны от точки эквивалентности, выражается прямыми с разными наклонами, которые пересекаются в конечной точке. Например.

### 3.2.5. Инверсионные методы анализа

Инверсионные методы анализа включают в себя ряд электрохимических методов, имеющих общую характеристическую начальную стадию. Во всех методах определяемое вещество предварительно концентрируют электроосаждением на ртутном или твердом электроде; затем оно растворяется, образуя более концентрированный раствор, чем исходный. Эти методы имеют большую важность при работе со следовыми количествами примесей. Метод позволяет проводить анализ растворов в интервале концентраций от  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$ .

Обычно в процессе предварительного концентрирования выделяется только часть вещества, поэтому для получения количественных результатов необходимо не только контролировать потенциал электрода, но и тщательно воспроизводить размер электрода, продолжительность электролиза и скорость перемешивания. По окончании электролиза перемешивание прекращают и дают раствору успокоиться в течение примерно 30 с. Затем потенциал электрода линейно с заданной скоростью снижают от исходного значения в анодном направлении и наблюдаемый анодный ток регистрируют как функцию наложенного потенциала.

### 3.3. Хроматографический метод анализа

Хроматографический метод анализа разработан русским ученым ботаником М.С. Цветом в 1903 году. Он пропускал экстракт зеленого пигмента растений – хлорофилл через колонку заполненную порошком  $\text{CaCO}_3$  и установил, что этот пигмент на самом деле состоит из нескольких окрашенных веществ, так как при промывании колонки петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон. Такой метод разделения веществ он назвал хроматографией.

Хроматографическим методом называется физико-химический метод разделения анализируемой смеси, при котором компоненты смеси распределяются между двумя фазами, одна из которых неподвижная с большой поверхностью контакта, а другая подвижная, фильтрующаяся через неподвижный слой.

Характерной особенностью хроматографического метода анализа является многократность повторения актов сорбции и десорбции компонентов смеси на поверхности неподвижной фазы. В каждый момент времени наступает сорбционное равновесие, когда концентрация каждого компонента смеси соответствует определенному количеству сорбируемого вещества. В зависимости от константы распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами (то есть в условиях равновесия  $k_i = c_{i \text{ н.ф.}}/c_{i \text{ п.ф.}}$ ) можно подобрать условия, при которых скорости прохождения компонентов через слой неподвижной фазы будут различны. В результате произойдет разделение смеси на компоненты и образование зон или полос, каждая из которых будет содержать один компонент анализируемой смеси. При постоянной температуре сорбция увеличивается с ростом концентрации. Зависимость величины сорбции от концентрации называется *изотермой*. Обычно изотерма адсорбции имеет вид:

Математическая зависимость выражается уравнением Ленгмюра

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1+bc}$$

$c$  – концентрация;  $b$  – постоянная;  $n$  – количество адсорбированного вещества;  $n_{\infty}$  – максимальное количество вещества, которое может быть сорбировано. При адсорбции двух или нескольких веществ уравнение

изотермы адсорбции принимает вид:  $n = n_{\infty} \frac{b_i c_i}{1 + \sum_{i=1}^{i=m} b_i c_i}$ , то есть количество ад-

сорбированного вещества будет зависеть не только от концентрации, но и от сродства к сорбенту. При этом возможно вытеснение одного вещества другим.

В настоящее время хроматографические методы анализа классифицируются:

- а) по агрегатному состоянию фаз;
- б) по технике хроматографирования;
- в) по способу проведения эксперимента.

Название метода	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Метод фиксации неподвижной фазы	Вид хроматографии
Газо-жидкостная хроматография	газ	жидкость	Адсорбция на пористом веществе или капилляре	Колоночный
Газо-адсорбционная	газ	твердое вещество	Послойно в колонке	Колоночный
Адсорбционная (жидкостная)	жидкость	твердое вещество	Послойно в колонке	Колоночный
Распределительная (жидкостная)	жидкость	жидкость	Адсорбция на пористом веществе	Колоночный
Бумажная	жидкость	жидкость	Удерживается бумагой	Плоскостная
Тонкослойная	жидкость	Жидкость или твердое вещество	Сорбент или твердый носитель, нанесенный на стекло или фольгу	Плоскостная
Гель-хроматография	жидкость	жидкость	Удерживается в порах твердого полимера	Колоночная
Ионообменная хроматография	жидкость	Твердое вещество	Послойно в колонке	Колоночная



По способу проведения эксперимента различают элюэнтную (проявительную), вытеснительную и фронтальную хроматографию.

### **3.3.1. Элюэнтный (проявительный) метод**

В соответствии с этим методом колонку предварительно насыщают растворителем  $S$ , который является плохо растворимым веществом. Затем в колонку вводят небольшое количество смеси, содержащей вещества  $A$  и  $B$  в растворителе  $S$ . В дальнейшем колонку промывают чистым растворителем  $S$ , то есть проявляют или элюируют колонку. При этом компоненты смеси  $A$  и  $B$  перемещаются вдоль слоя сорбента с различными скоростями, вследствие их различной растворимости или скорости обмена или других различий, что приводит к их разделению на зоны. Первым выходит наименее сорбируемое вещество.

Преимущества метода: 1) Пики, как правило, симметричны. По высоте пиков или по площади возможен количественный анализ.

2) Возможен качественный анализ, так как времена удерживания для одной и той же колонки, работающей в одних и тех же условиях одинаковы для одних и тех же веществ.

3) Сорбент непрерывно регенерируется.

Недостаток: Происходит разбавление.

### **3.3.2. Вытеснительный метод хроматографирования.**

В этом методе некоторое количество анализируемой смеси компонентов  $A$  и  $B$  в растворителе  $S$  вводят в колонку и промывают раствором вещества  $D$  (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси. Вещество  $D$  вытесняет компоненты разделяемой сме-

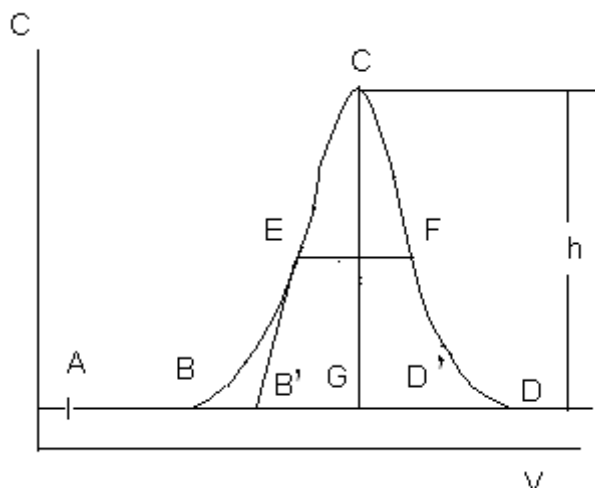
си, образовавшие в колонке первичную хроматограмму. Компоненты смеси движутся впереди фронта вытеснителя с одной и той же скоростью, равной скорости движения зоны вытеснителя. На выходной кривой образуются ступеньки. При некоторых условиях длина ступеньки пропорциональна концентрации, что используется для количественного анализа. Недостатком метода является частичное наложение зоны одного вещества на зону другого.

### 3.3.3. Фронтальный метод хроматографии.

В этом методе через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь компонентов, например, А и В в растворителе S. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах количество вещества – объем раствора. В этом методе вначале все компоненты поглощаются сорбентом, и из колонки вытекает раствор чистого растворителя. Затем в вытекающем растворе появляется наименее сорбируемый компонент смеси – А, концентрация которого постепенно возрастает и в течение некоторого промежутка времени содержит только этот компонент. Затем наступает момент, когда начинается проскок второго компонента, концентрация которого также постепенно увеличивается. Через некоторое время состав поступающего в колонку и вытекающего из колонки раствора станет одинаковым. Этот метод может применяться для очистки растворов или газов от примесей, если примеси сорбируются лучше.

Рассмотрим колоночную распределительную газо-жидкостную проявительную хроматографию.

Рассмотрим хроматографический пик.



Важной характеристикой является время удерживания или объем удерживания (пропорционально), которому соответствует отрезок AG.

Если его обозначить через  $l$ , то время удерживания  $t_r = l/U$ , где  $U$  – скорость движения ленты самописца.

Объем удерживания  $V_r = t_r \cdot \omega$

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

Объем удерживания или время удерживания являются качественными характеристиками системы адсорбент—адсорбированный газ. Но на эти величины оказывают влияние случайные факторы. В меньшей степени они оказывают влияние на относительный объем или относительное время удерживания, которое равно отношению времени удерживания исследуемого вещества к объему или времени удерживания вещества, принятого за стандарт.

Полное разделение выражается критерием разделения

$$K = \frac{\Delta l}{\mu_{0.5(1)} + \mu_{0.5(2)}}.$$

При  $K = 1$  разделение достаточно полное.

При взаимном перекрытии пиков определение ширины пика становится невозможным. В этом случае рассматривают степень разделения

$$\Psi = \frac{h_2 - h_{\min}}{h_2}$$

**3.3.4. Теоретические представления в хроматографии**

Для объяснения разделения компонентов в хроматографии существуют несколько теорий. Но наиболее существенное значение имеют метод теоретических тарелок и кинетическая теория.

В методе теоретических тарелок колонка мысленно делится на ряд элементарных участков – “тарелок” и считается, что равновесие между сорбентом и подвижной фазой устанавливается практически мгновенно. Каждая новая порция газа-носителя вызывает смещение этого равновесия, вследствие чего часть вещества переносится на следующую тарелку, на которой устанавливается равновесное распределение и происходит перенос вещества на последующую тарелку. В результате вещество распределяется на нескольких тарелках, причем на средних тарелках его концентрация больше по сравнению с соседними тарелками.

Число теоретических тарелок рассчитывается по формулам:

$$N = 5,5(t_r/\mu_{0,5})^2 = 16 (V/\mu)^2.$$

Эффективность колонки оценивается числом теоретических тарелок N и высотой, эквивалентной теоретической тарелке ВЭТТ – Н.  $H = L/N$ . Обычно  $H = 0,1 - 0,2$  см.

Кинетическая теория хроматографии основное внимание уделяет кинетике (скорости) процесса, связывая ВЭТТ с процессами диффузии, медленным установлением равновесия и непрерывностью процесса, но дает основу для оптимизации хроматографического процесса. Согласно кинетической теории высота ЭТТ или Н зависит от ряда факторов и может быть рассчитана по упрощенному уравнению Ван-Деемтера

$$H = A + B/U + CU$$

где Н – ВЭТТ,

U – линейная скорость газа-носителя.

По этому уравнению размывание хроматографических полос связано с тремя факторами.

Коэффициент  $A$  – оценивает вклад вихревой диффузии. Колонка заполняется твердым носителем и газ-носитель и анализируемое вещество перемещается по колонке через множество каналов. Одни молекулы движутся более короткими путями, другие более длинными. Последние движутся дольше, что приводит к размыванию пика. Поэтому твердый носитель должен иметь одинаковые размеры, правильную форму и колонка плотно упакована.  $A$  – вносит постоянный вклад в  $H$  и он достаточно низкий в хорошо заполненной колонке.

Коэффициент  $B$  – оценивает вклад молекулярной диффузии. Он характеризует размывание пиков, вызываемое диффузией анализируемого вещества в газе-носителе. С ростом скорости потока газа-носителя этот коэффициент уменьшается.

Коэффициент  $C$  – оценивает вклад сопротивления массопередачи. Эта величина характеризует скорость распределения вещества между газом-носителем и неподвижной жидкой фазой. Чем меньше толщина слоя жидкости на твердом носителе тем быстрее устанавливается равновесие. “ $C$ ” с ростом скорости увеличивается. Стараются сделать так: подбирают такую скорость газа-носителя, при которой коэффициенты  $B$  и  $C$  компенсировали бы друг друга и величина  $H$  была минимальной.

Количество жидкой фазы на носителе может колебаться от 1 до 25%. Однако при увеличении толщины слоя увеличивается время разделения, снижается эффективность колонки. Чем меньше вязкость и толщина слоя, тем меньше величина  $C$  в уравнении Ван-Деемтера, то есть лучше наносить небольшой слой жидкости на носитель.

В качестве газа-носителя используют  $H_2$ ,  $He$ ,  $Ar$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ . Наилучшим является  $H_2$ , который обладает самой высокой теплопроводностью и низкой вязкостью, но не безопасен. Выбор газа-носителя обусловлен выбором детектора.

### 3.3.5. Ионообменная хроматография

Ионный обмен – это процесс, при котором раствор и находящееся с ним в контакте твердое вещество обмениваются ионами одного и того же знака. Ионообменными свойствами обладают многие природные соединения, например, цеолиты. В 1935 году были впервые получены синтетические ионообменные материалы и с тех пор они нашли широкое применение как в лабораторной практике, так и промышленности.

Синтетические ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные полимерные материалы, содержащие большое число функциональных групп, несущих обменный ион. Ионообменные смолы делятся на катионообменные, способные к обмену с катионами раствора, и анионообменные, способные вступать в реакцию обмена с анионами раствора.

Катионообменные смолы, в свою очередь, делятся на сильнокислотные, способные вступать в реакцию обмена в любой среде (в качестве функциональной группы выступает сульфогруппа –  $\text{SO}_3\text{H}$ ) и слабокислотные, способные вступать в реакцию обмена только в щелочной среде (в качестве функциональной группы выступает карбоксильная группа –  $\text{COOH}$ ).

Анионообменные смолы содержат в качестве функциональных групп – аминогруппы. Они также подразделяются на сильноосновные (четвертичные аммониевые основания) и слабоосновные (первичные, вторичные и третичные аммониевые основания). Первые вступают в реакцию обмена в любой среде, вторые – в кислой. Каждый ион имеет собственный коэффициент распределения между раствором и ионообменной смолой и для однозарядных ионов выведен следующий ряд  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$ , для двухзарядных ионов  $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

Ионообменные смолы широко применяются для разделения, например, редкоземельных элементов, для разделения биологически важных компонентов, для удаления мешающих ионов, для концентрирования следов ионов из очень разбавленных растворов, для определения общего солесодержания, для подготовки вод для паровых котлов или иных целей.

Ионообменные материалы обладают ионообменной емкостью. Эффективность использования емкости ионита максимальна только при проведении процесса ионного обмена в динамических условиях, когда раствор фильтруется через колонку, для которой отношение высоты колонки и ее диаметра достаточно велико. В этих условиях определяют динамическую (рабочую) обменную емкость (ДОЕ) до “проскока” иона в фильтрат, зависящую не только от свойств ионита, но и условий проведения процесса ионного обмена, то есть скорости фильтрования, природы обменивающихся ионов, их концентрации, скорости диффузии ионов внутри зерен сорбента, общего со-

става контактного раствора, его температуры, значения рН раствора и многих других.

Сущность ионного обмена состоит в том, что твердое вещество – ионит поглощает из раствора электролита положительные или отрицательно заряженные частички в обмен на эквивалентное количество одноименно заряженных ионов, находящихся в составе ионообменных групп ионита.

Процесс ионного обмена описывается следующими реакциями:

катионный обмен



анионный обмен



В растворах электролитов эти реакции протекают эквивалентно и обратимо. Обратимость реакций ионного обмена обеспечивает возможность регенерации ионитов и перевода их из одной формы в другую, то есть изменения природы обменного иона в составе смолы.

Учебное издание

Валентин Александрович Ф е д о р о в  
Алексей Алексеевич К о м и с с а р е н к о в

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А. Смирнова  
Технический редактор Л.Я.Титова

Тем. план 2011 г., поз 113.

---

Подп. к печати 16.11.11. Формат 60x84/16. Бумага тип.№1. Печать офсетная.  
Печ. л. 3,0. Уч.-изд. л. 3,0  
Тираж 200 экз. Изд. № 113. Цена «С». Заказ

---

Ризограф Санкт-Петербургского технологического университета  
растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4