

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Химический факультет**

**Кафедра аналитической химии**

**Принять на учет**

№ \_\_\_\_\_  
2019 у“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_

**«УТВЕРЖДАЮ»**

проректор по учебной работе

\_\_\_\_\_ проф. А. Солеев  
\_\_\_\_\_ - \_\_\_\_\_ 2019 год

**Область образований:** 140000 – Естественные науки  
**Направление образования:** 5140500 – Химическая технология

**УЧЕБНО МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС**

**(На основе moodle системы) по дисциплине**

**«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

**Бакалавриат 1- курс**

**Составитель:** доцент кафедры аналитической химии  
Химического факультета СамГУ Эргашев И. М.

**Заведующей кафедры:** проф. Абдурахмонов Э. А  
**Декан факультета:** доц. Мусулмонов Н. Х.

**Самарканд-2019**

**Составитель:**

И.Эргашев -кандидат химических наук, доцент кафедры  
аналитической химии

**Рецензенты:**

Н.Файзуллаев – доктор технических наук, профессор кафедры физической и  
коллоидной химии

У. Норкулов - кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической  
химии и материаловедения

Декан химического факультета:

2019 год « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ Н.Мусулмонов

Заведующий кафедрой  
«Аналитической химии»:

2019 год « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ Э.Абдурахманов

Заместитель начальника  
учебно-методического отдела

2019 год « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ Б.Аликулов

## СОДЕРЖАНИЕ

1	Силлабус	4
2	Методические указания по преподаванию предмета	5
3	Материалы лекций	38
4	Методы налитической химии, классификация, основные понятия. Метрологические основы химического анализа Основные виды химического равновесия	38
5	Кислотно-основное равновесие. Современные понятия о кислотах и основаниях . Кислотно-основное равновесие в растворах солей. Буферные растворы	48
6	Равновесие в растворах комплексных соединений, основные характеристики, теории, классификация. Устойчивость комплексных соединений	58
7	Окислительно-восстановительное равновесие Гетерогенное равновесие Реакции осаждения	63
8	Методы разделения и концентрирование.Физико-химичкия методы разделения и концентрирования	65
9	Методы количественного анализа . Сущность и классификация метода Гравиметрический анализ.	74
10	Титриметрические методы анализа,сущность и классификация. Кислотно-основное титрование Кривые титрования	82
11	Окислительно-восстановительное титрование Комплексометрическое титрование, Осадительное титрование. Построение кривых титрования. Индикаторы	94
12	Оптические методы анализа классификация. Спектры электромагнитного излучения.	108
13	Энергетические переходы. Вероятность электронных переходов. Количественный анализ и спектральные линии.	111
14	Основные законы светопоглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера.	115
15	Спектрофотометрия, сущность метода, Реакции, используемые в фотометрии.	118
16	Люминесценция, сущность метода и классификация.	122
17	Атомно-спектральный анализ. Эмиссионный спектральный анализ.	127
18	Атомно-абсорбционный анализ. Источники возбуждения.	133
19	Масс-спектрометрия. Методы рентгеновского анализа.	137
20	Электрохимические методы анализа. Сущность электрохимических методов анализа и их классификация.	140
21	Потенциал электрохимического равновесия.	141
22	Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды.	145
23	Вольтамперометрия. Классификация. Электроды. Индикаторные и электроды сравнения.	149
24	Потенциометрия и кулонометрия. Сущность потенциометрии и кулонометрии.	154
25	Индикаторные электроды. Прямое и косвенное кулонометрическое определение	155
26	Ионометрия, ионоселективные электроды и их классификация.	160
27	Полярография. Потенциал полуволны и влияние на него различных факторов.	163
28	ГЛОССАРИЙ	165
29	Список литератур	168
30	Материалы для самостоятельное обрзования	169
31	Лабораторные ранятия	182

## 1. Силлабус

### 1.1. Общие сведения

1	ВУЗ	СамГУ	Адрес: Университетский бульвар, 15
2	Факультет	Химия	Адрес: Физико-химия корпус, 3-4 этаж
3	кафедра	Аналитическая химия	Адрес: Физико-химия корпус, 3 этаж, 303- лаборатория
4	Область образований:	Область образований 1400000	Область образований Естественные науки
5	Направление образования:	Направление образования 5320400	109-группа
6	Предмет	Аналитическая химия	учебных часов : 612 часов Лекций -48 Лаборатория – 100 часов Практическое – 22 часов
7	Продолжительность курса	2 семестр	28.01.2020 – 03.06.2020
8	места работы и электронная почта преподавателя	Лектор: И.Эргашев	кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии <a href="mailto:analitikkimyo@umail.uz">analitikkimyo@umail.uz</a>
		Преподаватель лаборатории: И.Эргашев	кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии <a href="mailto:analitikkimyo@umail.uz">analitikkimyo@umail.uz</a>
9	Места и время проведения занятий	Лекция	Физико-хим. корпус, 3 этаж, 303- лаборатория
		Лаборатория занятия	Физико-хим. корпус, 3 этаж, 303- лаборатория
10	Места и время проведения консультаций	Лекция	Физико-хим. корпус, 3 этаж, 303- лаборатория
		Лаборатория занятия	По расписанию
11	Время работе по индивидуального графика	АРМ учебный зал,	Пониделник, среда, суббота с 08.00 до 12.00

## • O'quv fanining dolzarbligi va oliy kasbiy ta'limdagi o'rni

Fan va texnikaning taraqqiyoti sanoatning rivojlanishi bilan bir qatorda ekologik muammolarning kelib chiqishiga sabab bo'lmoqda. Bu muammolarning oldini olishda kimyoviy analizning ahamiyati beqiyosdir. Bu birinchi navbatda "Analitik kimyo" fanining rivojlanishi bilan uzviy bog'liqdir. Shuning uchun "Analitik kimyo" ning nazariy va amaliy qonuniyatlarini chuqur egallashni yo'lga qo'yish muhim ahamiyatga ega.

"Analitik kimyo" fanining rivojlanishi boshqa fanlarning rivojlanishiga nisbatan bir necha marotaba jadalroq bo'lishi kerak.

## • O'quv fanining maqsadi va vazifasi

Fanni o'qitishdan maksad - talabalarga analitik kimyoning nazariy asoslarini, asosiy tushunchalari va usullarini, atrof-muhitdagi har xil obyektlarning elementar kimyoviy tuzilishini, sifat va miqdoriy aniqlanishini ta'minlaydigan metodlarning ma'lumotlaridan foydalanib chuqur bilim berish xamda ularni amaliyotga tadbiiq etish ko'nikmasini hosil qilishdan iborat.

Fanni o'qish davomida talabalarni analizning umumiy va nazariy asoslari, kimyoviy, fizik-kimyoviy va fizikaviy usullarning asosiy prinsiplari bilan tanishtiradilar.

Fan bo'yicha talabalarning bilim, ko'nikma va malakalariga quyidagi talablar kuyiladi. **Talaba:**

Analitik kimyo fanini o'rganish jarayonida bakalavr quyidagilarni bajara olishi

lozim:

- analitik kimyoning predmetiva va zifalari to'g'risida;
  - analitik reaksiyani amalga oshirishning shart-sharoitlari va bajarish usullari;
  - namuna olish va uni analizga tayyorlash;
  - analizning gravimetrik, titrimetrik, elektrokimyoviy va spektroskopik usullar **haqida tasavvurga ega bo'lishi;**
  - moddalarning sifat va miqdoriy tarkibini aniqlashni;
  - analitik reaksiyalarni bajarish usullarini;
  - kimyoviy analizning metrologik asoslarini;
  - nur yutilishi va chiqarilishiga asoslangan analiz usullarining optik va elektrokimyoviy analiz qonuniyatlarini **bilishi va ulardan foydalana olishi;**
  - aralashmalar tarkibidagi moddalarning sifat va miqdoriy tarkibini aniqlash;
- rN-metrlar, potensimetr, ionometr, konduktometr, polyarograflar, spektrofotometrlar, fotoelektrokolorimetrlar, alangali fotometrlar, atom- absorpsion spektrometrlar, amperometrlarda ishlash;

miqdoriy analizning gravimetrik, titrimetrik, elektrokimyoviy va spektroskopik usullaridan foydalanish **ko'nikmalariga ega bo'lishi kerak.** Asosiy nazariy kiyom (ma'ruza mashg'ulotlari)

## 1-mavzu. Analitik kimyo fani, tadqiqot doirasi, maqsadi va vazifalari

"Analitik kimyo" fani turli murakkab obyektlar (suv, tuproq, havo, qotishmalar, geologik, biologik, atrof-muhit obyektlari va hok.) analizini amalga oshirishni o'rganadi.

Fanning maqsadi kimyoviy analizning nazariy asoslari va usullarini ishlab chiqish, atrof-muhitdagi har xil obyektlarning elementar kimyoviy tuzilishini, sifat va miqdoriy aniqlashni ta'minlaydigan usullar ishlab chiqish va o'rgatishdan iborat.

Analizning umumiy nazariy asoslarini, kimyoviy, fizik-kimyoviy va fizikaviy usullarining asosiy prinsiplari bilan tanishtirishdan va analitik kimyoning hozirgi zamon rivojlanish yo'llari, fan, texnika va sanoatdagi ahamiyati, atrof-muhit obyektlari ekologik muammolarini ko'rsatib berishdan iborat.

## **2-mavzu. Kimyoviy analizning metrologik asoslari**

Asosiy metrologik tushunchalar va tavsiflar: o'lchash, o'lchash usullari va asboblari. O'lchash natijalarini haqiqiylikni ta'minlaydigan asosiy prinsiplar va uslublar. Kimyoda matematik ifodalar, metrologik tushunchalar va tavsiflar. Analizdagi xatoliklar klassifikatsiyasi: sistematik, tasodifiy, qo'pol, absolyut va nisbiy xatoliklar. Analizning asosiy bosqichlari. Analiz uchun usul tanlash va analiz sxemasini tuzish. Analiz usulining asosiy tavsiflari: natijalarning to'g'riligi va takrorlanuvchanligi, sezgirlik koeffitsiyenti, miqdoriy aniqlashning quyi va yuqori chegaralari. O'lchash natijalarini matematik statistika yo'li bilan qayta ishlash. O'rtacha qiymat, dispersiya, standart chetlanish, nisbiy standart chetlanish, qayta takrorlanuvchanlik, aniqlik darajasi, extimollik chegarasi va intervali. Kimyoviy analiz usulining asosiy tavsiflari. Sezgirlik, qayta takrorlanuvchanlik, Styudent koeffitsiyenti, ishonchlik extimolligining funksiyasi, ishonchlik chegarasi, aniqlik, tanlanuvchanlik. Dispersiya, taqsimlanish mezoni, normal taqsimlanish qonuni. Regression analiz metodi, graduirovkali grafik chizish uchun matematik statistika usulidan foydalanish. To'g'rilikni aniqlash usullari: standart namunalardan foydalanish, qo'shimchalar qo'shish metodi, namuna tortimini o'zgartirish usuli, boshqa usullar bilan solishtirish va hokazo. Darajali grafik tenglamasini tuzishda kichik kvadratlar usulidan foydalanish, qo'shish usullari tortimni o'zgartirish usuli, boshqa usullar bilan solishtirish usullari. Standart namunalar tayyorlash, shahodatlash va ulardan foydalanish. Analitik laboratoriyalarni metrologik shahodatlashdan o'tkazish. Namuna olish va namuna tayyorlash nazariyasi va amaliyoti. Analizga birlamchi namuna olish. Namuna va analiz obyekti. Gomogen va geterogen tarkibli namunalar olish. qattiq suyuq va gaz holatdagi moddalardan o'rtacha namuna olish usullari. Namunani analiz qilinadigan shaklga o'tkazish, bosim va harorat ta'sirida parchalash va hok.

## **3-mavzu. Kimyoviy muvozanatning asosiy turlari**

*Kimyoviy qaytar reaksiyalar.* Massalar ta'siri qonuni. Analitik kimyoda muvozanatning asosiy turlari: kislota-asosli muvozanat, kompleks hosil qilish, oksidlanish-qaytarilish, cho'ktirish. Analitik va muvozanat konsentrasiya. Gomogen tizimlardagi muvozanat. Elektrostatik kuchlarning elektrolit tabiatiga va reaksiya qobiliyatiga ta'siri. Aktivlik, aktivlik koeffitsiyenti. Eritmaning ion kuchi. Chekli va kengaytirilgan Debay va Gyukkel qonunlari. Moddaning standart holatdagi aktivligi. Geterogen tizimlardagi muvozanat. Eruvchanlik ko'paytmasi va eruvchanlik. Muvozanat konstantalari (termodinamik, konsentrasyon va shartli) ular orasidagi bog'liqlik. Ko'p bosqichli reaksiyaning muvozanat konstantasi va uning bosqichlar bilan o'zaro bog'liqligi.

## **4-mavzu. Kislota-asosli reaksiyalarda muvozanat.**

Kislota va asoslar haqida hozirgi zamon tushunchalari. Brensted-Louri nazariyasi. Asosli va kislotali konstantalari. Har xil ko'rinishdagi protolitik eritmalarda rNini hisoblash. Protolitik kuchiga ta'sir etuvchi omillar. Induksion (ichki molekulyar vodorod bog'lanish) effekt, dielektrik doimiysi (molekulalararo vodorod bog'lanish). Ionlanish va dissosilanish. Erituvchi va uning avtoprotoliz konstantasi bilan bog'liqligi. Erituvchilarning kislota-asos xossasi bo'yicha klassifikatsiyasi: aprotonli, protogenli, protofilli. Lion va liat ionlar. Lyuisning elektron nazariyasi, Brensted-laurning proton, Usanovichning elektron nazariyalari nuqtai

nazaridan kislota va asos tushunchalari. Kreshkovning kislota asoslar to'g'risidagi proton-elektron-gidrid konsepsiyasi. Bufer eritmalar va ularning xossalari. Bufer sig'imi. Bufer sistemalarda rN ni hisoblash.

### **5-mavzu. Kompleks hosil qilish reaksiyalarida muvozanat.**

Analitik kimyoda ishlatiladigan komplekslarning turlari. Analitik ahamiyatga

ega bo'lgan kompleks birikmalarning xossalari: barqarorlik, eruvchanlik, rangdorlik, uchuvchanlik. Metalligandli o'zaro ta'sir tavsifi bo'yicha kompleks birikmalarning sinflanishi: bir va ko'p yadroli kompleks birikmalar. Bir ligandli va ko'p ligandli (uchlamchi aralash ligandli) kompleks birikmalar. Barqarorlik konstantalari (umumiy bosqichli). Hosil bo'lish funksiyasi. Kompleks birikmalar dissosiasiyasi. Kompleks birikmalar va qo'sh tuzlar. Umumiy va bosqichli barqarorlik, beqarorlik konstantalari. Xelatlar, ichki kompleks birikmalar. Xelatlar barqarorligini belgilovchi omillar: reagentlarning tuzilishi va ular tarkibidagi donor atomlar tabiati, sikllar soni va o'lchami, metall-ligand bog'ining tavsifi. Funktsional analitik guruhlar, ularning kompleks hosil qilishida tanlab ta'sir etuvchanligi va rangli komplekslarning hosil bo'lishida xromofor guruhlarning roli. Kompleks hosil bo'lishiga ta'sir etuvchi omillar: markaziy atom va ligandning tuzilishi, komponentlar konsentrasiyasi, rN, eritmaning ion kuchi, harorat. Kompleks birikmalarni ishlatish yo'li bilan sezgirlik va tanlovchanlikni oshirish. Kompleks birikmalar va organik reagentlarni har xil analiz usullarida ishlatilish imkoniyatlari.

### **6-mavzu. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.**

Elektrod potentsiali, Nernst tenglamasi. Standart va formal potentsiallar bilan

bog'liqligi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishi. Oksidlanish- qaytarilish reaksiyalarining mexanizmi. Analizda qo'llaniladigan asosiy organik va anorganik oksidlovchilar va qaytaruvchilar. Aniqlanadigan elementni oldindan oksidlash va qaytarish usullari.

### **7-mavzu. Cho'ktirish reaksiyalari.**

Cho'ktirish reaksiyalarining turlari. Ularga ta'sir etuvchi omillar. Bo'laklab va sistematik cho'ktirish.

### **8-mavzu. Ochish va identifikasiyalash usuli.**

Ochish va identifikasiyalash usullarini tanlash va ularning vazifalari. Atomlar,

ionlar, molekula va moddalarni identifikasiyalash. Bo'laklab va sistematik analiz qilish. Guruh reagentlari va ularga qo'yiladigan talablar. Anorganik va organik moddalarni ochish va identifikasiyalashning fizik usullari. Mikrokristalloskopik analiz, pirokimyoviy analiz. Sifat analizining xromatografik usullari. Analizning ho'l va quruq usullari. Ajratish va konsentrlashning kimyoviy, fizik-kimyoviy va fizikaviy usullari. va konsentrlashning ekstraksiyon va xromatografik usullari. Gaz, suyuqlik va gaz- suyuqlik xromatografik usullari.

### **9-mavzu. Miqdoriy analiz**

Metodning mohiyati. Bevosita va bilvosita aniqlash usullari. Gravimetrik

analizda xatoliklar. Aniqlashning umumiy sxemasi. Tortim, cho'kmaning miqdori va eritmaning hajmi. Cho'ktirilayotgan shaklga qo'yiladigan talablar. Cho'kmani eritmadan ajratish usullari. Tortilayotgan shaklga qo'yiladigan talablar. Quritish va qizdirish jarayonida cho'kma tarkibini o'zgartirish. Amorf va kristall cho'kmalar, yirik kristallarni olish sharoitlari. Gomogen cho'ktirish, cho'kmaning yetilishi. Cho'kmaning ifloslanish sababalari. Birgalashib cho'kishning sinflanishi (adsorbsiya, okklyuziya, izomorfizm). Nisbiy o'ta to'yinish. Birgalashib cho'kishning afzalliklari va kamchiliklari. Termogravimetrik analiz. Analitik tarozilar, ularning turlari va sezgirliklari. Tortish texnikasi. Gravimetrik analizga misollar.

## 10-mavzu. Titrimetrik analiz usullari

Titrimetrik analiz usullarining sinflanishi. Titrimetrik analizda

ishlatiladigan reaksiyalarga qo'yiladigan talablar. Titrimetrik aniqlashning turlari: bevosita va bilvosita titrlash. Titrimetrik analizda eritma konsentrasiyasini ifodalash usullari. Kislota-asosli titrlash. Titrlash egrilari. Titrlash sakramasi va unga ta'sir etuvchi omillar. Suvsiz muhitda kislota-asosli titrlash.

Titrlashning indikator xatoliklari. Kislota-asosli indikatorlar. Kislota-asosli titrlashning amaliyotda ishlatilishi. Kislota, asos, kislotalar aralashmasini, asoslar aralashmasini titrlash. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari asosida titrlash. Titrlash egrilarini tuzish. Titrlash egrilariga ta'sir etuvchi omillar: kompleksning hosil bo'lishi, vodorod ion konsentrasiyasi, ion kuchi. Indikatorlar. Titrlash xatoliklari. Amaliyotda ishlatilishi. Permanganometriya. Yodometriya. Bixromometriya.

Kompleksonometrik titrlash. Titrlash egrilarini tuzish. Titrlash xatoliklari. Aminopolikarbon kislotalar va ularning kompleksometriyada ishlatilishi. Etilendiamintetraasetat kislota va uning natriyli tuzlari-komplekson-III ning titrimetrik analizda ishlatilishi. Kompleksonometrik titrlashning amaliyotda qo'llanilishi. Suvning umumiy qattiqligini aniqlash.

Cho'ktirish reaksiyasi asosida titrlash. Titrlash egriligini tuzish. Titrlash aniqligiga adsorbilanish hodisasining ta'siri. Titrlash egrisi tavsifiga cho'kma eruvchanligi, konsentrasiya va haroratning ta'siri. Indikatorlar. Titrlash xatoliklari. Folgard, Mor, Fayans usullari. Titrlashning amaliyotda ishlatilishi.

## 11-mavzu. Optik analiz usullari

Elektromagnit nurlanish spektri: Uning to'lqin va korpuskulyar tabiati.

Elektromagnit nurlanishni xarakterlovchi kattaliklar (to'lqin uzunlik, chastota, to'lqin soni, energiya). Elektromagnit nurlanish spektri. Elektromagnit nurlar bilan modda orasidagi o'zaro ta'sir. Bu ta'sirlar natijasida moddada bo'ladigan fizikaviy jarayonlar. Spektroskopik usullar va ularning turlari. Spektr oluvchi asbob, tuzilishi, optik sxemasi. Spektrometrlarni xarakterlovchi kattaliklar: ishlash sohasi, chiziqli dispersiya, ajratib ko'rsatish kuchi, yorug'lik kuchi. Elektromagnit nurlarni qabul qilgichlar: inson ko'zi, fotoplastinka, bolometr, termoelementlar, fotoelementlar, fotoelektron ko'paytirgichlar, fotoqarshiliklar, fotodiodlar, zaryad orqali bog'langan asboblardan, fotodiodlardan lineykasi. *Molekulyar spektroskopiya usullari*. Modda tomonidan yorug'lik nurining yutilishi. Buger-Lambert-Ber qonuni. Optik zichliklarning additivlik xossasi. Yorug'lik yutilishining molyar koeffitsiyenti. Buger-Lambert-Ber qonunidan chetlanish va uning sabablari.

Fotometrik reaksiyalar. Fotometrik reaksiyalar orqali moddani aniqlashning bevosita va bilvosita usullari. Fotometrik analizda ishlatiladigan birikmalar va ularning yutilish spektrlari. Fotometrik reaksiyalarning keskinligi va uni oshirish yo'llari.

Miqdoriy analizning fotometrik usullari. Xalaqit beruvchi komponentlar

bo'lmagan vaqtda moddalarni aniqlashning absolyut fotometrik usullari. Bitta moddani aniqlash usullari. Tadqiq qilinayotgan va standart rangli eritmalarining optik zichliklarini taqqoslash usuli. Molyar yorug'lik yutish koeffitsiyentining o'rtacha qiymati bo'yicha aniqlash usuli. Darajalash grafigi orqali aniqlash. Qo'shimcha qo'shish orqali aniqlash.

Spektrofotometrik usulning metrologik xarakteristikalarini. Aniqlanadigan konsentrasiyaning quyi chegarasi. O'lchash natijalarining takrorlanishi. Optik zichlikning optimal oralig'i. Sezgirligi. Tanlash (selektivlik). Selektivlikni cheklaydigan omillar. Spektral va fizik-kimyoviy xalaqitlar. Fotometrik titrlash. Differensial spektrofotometriya. Spektrofotometrik usulning qo'llanilish sohalari.

Oddiy fotometrning tuzilishi, asosiy qismlari va ishlash prinsipi.

### **12-mavzu. Atom-absorbsion spektrometriya**

AAS usulining asoslari. Atomlarning optik nurlarni yutishi. Atom bug'ining optik zichligi. Birlamchi nurlanish manbalari; g'ovak katodli va elektrodsiz razryad lampalar va ularning tuzilishi. G'ovak katodli lampadagi jarayonlar va nurlanishning hosil bo'lishi. Erkin atomlarning manbalari; alanga, elektrotermik pech. Alanga hosil qiluvchi gorelkaning tuzilishi. Namunani alangaga kiritish. Alanganing ustunligi va kamchiliklari. Elektrotermik atomizator, tuzilishi va ishlash prinsipi. Elektrotermik atomizatorning ustunligi va kamchiliklari. Atom-absorbsion spektrometr. Optik (spektral) xalaqitlar; fon hosil qiluvchi nurlanish, fon nurlanishining yutilishi. Fonning signalini ajratish. Fizik-kimyoviy tabiatga ega bo'lgan xalaqitlar; atomlashning chalaligi va ionga aylanish. Xalaqitlar bilan kurashish usullari; temperatura maromini rejalashtirish va spektroskopik buferlardan foydalanish. Miqdoriy analiz usullari; tashqi standartlar (darajalash grafigi), qo'shimcha qo'shish. Usulning sezgirligi, aniqlanadigan konsentrasiya oralig'i. Qo'llanish sohalari.

### **13-mavzu. Atom-emission spektrometriya**

AES usulining asoslari. Atomlarning asosiy va qo'zg'algan holatlari. Atomlarning Bolsman qonuniga ko'ra sathlarga taqsimlanishi. Energetik sathlar orasidagi o'tishlar va spektr chiziqlarning hosil bo'lishi. Tanlash qoidalari. Spektr chiziqlarni xarakterlovchi kattaliklar: chiziqning joyi, intensivligi, yarimkengligi. Atomlash va qo'zg'atish manbalari: alanga, elektr yoyi va uchquni, induktiv bog'langan plazma. Nurlanish manbalarining xarakteristikalarini, temperaturasi, ustunligi, kamchiligi, qo'llanish sohalari. Atom-emission spektrometr tuzilishi va ishlash prinsipi. Spektr olish. Atom emission analiz haqida tushuncha. Sifat va miqdor analizlari. Lomakin-Sheybe formulasi. Tashqi standart, ichki standart (gomologik juft chiziqlar) va qo'shimcha qo'shish usullari. Optik xalaqitlar: atomlar tomonidan chiqarilayotgan nurni qo'zg'almagan shunday atomlar tomonidan yutilishi, fonning nurlanishi va yutilishi, spektr chiziqlarining ustma-ust tushishi. Fizik-kimyoviy xalaqitlar: atomlashtirishning to'laqonligi, atomlashtirgichning temperaturasi, atomlarning ionga aylanishi, matrisa modifikatorlari. Usulning metrologik xarakteristikalarini: sezgirligi, aniqlanadigan konsentrasiya oralig'i, natijalarning takrorlanishi. Qo'llanish sohalari.

***Infraqizil (IQ) spektroskopiya.*** Ikki atomli molekulaning tebranishi. Ko'p atomli molekularning tebranishi. Tebranish sathlari. Xarakteristik chastotalar. Infraqizil spektrofotometr, asosiy qismlari va ularning vazifalari. Infraqizil yutilish spektri, yutilish polosasi uning chastotasi (tebranish soni) va intensivligi.

Moddaniy IQ spektri va uning molekula tuzilishi bilan aloqasi.

### **14-mavzu. Molekulyar lyuminessensiya**

Lyuminessensiyaning ta'rifi, turlari va boshqa nurlanishlardan farqi.

Molekulyar lyuminessensiyaning asosiy xarakteristikalarini. Lyuminessensiya va lyuminessensiyaning qo'zg'atish spektrlari. Lyuminessensiyaning energetik va kvant chiqishlari. Lyuminoforlar. Organik molekularning fluoressensiya xossasiga ega bo'lishini ta'minlovchi shartlar.

Qo'zg'algan molekuladagi elektron o'tishlar, fluoressensiya va fosforessensiya spektrlarining hosil bo'lishi. Asosiy qonuniyatlari: Kasha qoidasi, Stoks-Lommel qonuni, Levshin qoidasi (ko'zgu simmetriyasi). Lyuminessensiyaning qo'llanilishi. Lyuminessensiyaning intensivligi va lyuminoforning konsentrasiyasi. Muhim lyuminessent organik reagentlar. Noorganik va organik moddalarning miqdorini aniqlash. Lyuminessent analizning spektrofotometrik analizdan ustunligi va kamchiliklari. Xemilyuminessensiya hodisasi va uning analizda ishlatilishi.

Molekulyar lyuminessent analizda ishlatiladigan asboblar va texnik vositalar.

## **15-mavzu. Elektrokimyoviy analiz usullari**

Elektrokimyoviy analiz usullarining umumiy tavsifi va sinflanishi.

Elektrokimyoviy zanjir. Indikatorli elektrod va solishtirma elektrodlar. Elektrokimyoviy muvozanat potentsiali. Tok o'tayotganda elektrokimyoviy zanjirlarda kuzatiladigan hodisalar: kuchlanishning qarshilik ta'sirida pasayishi, konsentrasyon va kinetik qutblanishlar. Elektrokimyoviy analiz usullarining sezgirligi va tanlanuvchanligi.

## **16-mavzu. Elektrogravimetrik analiz**

Metodning qo'llanilish soxalari, qulayligi va kamchiliklari. Doimiy

elektrod potentsiali va doimiy tok kuchida elementning ajralishi. Ichki elektroliz metodi, uni mikroelementlarni konsentrlash va aniqlashda qo'llanilishi. Ishchi elektrodning doimiy potentsiali va doimiy tok kuchida simob va qattiq elektrodni qo'llash orqali elementlarni ajratish. Elektrolitik ajratishda, kompleks hosil bo'lishdan foydalanish. O'ta sof materiallar analizida simob katodidan foydalanish.

## **2. mavzu. Bevosita potensimetriya**

Potensialni o'lchash. Nernst tenglamasi. Qaytar va qaytmas oksidlanish-

qaytarilish sistemalari. Indikatorli elektrodlar. Ionometriya, ion selektiv elektrodlar, sinflanishi. Ionometriyaning amaliyotda ishlatilishi. Eritmada ionlar konsentratsiyasini va rN ni aniqlash. Titrlash jarayonida elektrod potentsialining o'zgarishi. Ekvivalent nuqtani aniqlash usullari. Potensimetrik titrlashda ishlatiladigan reaksiya turlari. Potensimetrik titrlashning amaliyotda ishlatilishi. Kislota va ishqorlar miqdorini aniqlash. Kislotalar aralashmasini, ko'p asosli kislota va asoslar aralashmasini miqdoriy analiz qilish.

## **18-mavzu. Kulonometriya**

Kulonometriyaning nazariyasi asoslari. Faradey qonunlari. Elektr miqdorini

aniqlash usullari. Bevosita va bilvosita kulonometrik analiz (kulonometrik titrlash). Kulonometrik titrantni ichki va tashqi generatsiyalash. Kulonometrik titrlashning boshqa titrimetrik usullarga nisbatan afzalliklari va kamchiliklari. Kulonometrik titrlashning amaliyotda qo'llanilishi.

### **• mavzu. Konduktometriya**

Bevosita va bilvosita konduktometrik usullar. Past va yuqori chastotali

konduktometriya. Konduktometrik bo'g'in (yacheyka) va ishlatiladigan elektrodlar. Konduktometrik titrlash egri chiziqlari va ularga ta'sir etuvchi omillar. Konduktometrik usullarning amaliyotda qo'llanilishi.

### **• mavzu. Voltamperimetriya**

Voltamperimetrik usullarning sinflanishi. Indikatorli elektrod va solishtirma

elektrodlar. Simob elektrodining afzalliklari va kamchiliklari. Voltamperimetriya egriligi (polyarogramma)ni olish va tavsiflash. Qoldiq, sig'im, migratsion va diffuzion toklar. Chekli, diffuzion tok. Polyarografiya. Ilkovich tenglamasi. Polyarografik to'lqin uchun Ilkovich-Geyrovskiy tenglamasi. Yarim to'lqin potentsiali va unga ta'sir etuvchi omillar. Polyarografik sifat va miqdoriy analiz. Voltamperimetrik analiz usullarining takomillashtirilgan turlari.

### **• mavzu. Amperometriya**

Amperometrik titrlash, usulning mohiyati. Indikatorli elektrodlar. Indikatorli elektrod potentsialini tanlash. Bir va ikki indikatorli qutblangan elektrodlar yordamida amperometrik titrlashlar, titrlash egrilarining ko'rinishlari. Cho'ktirish. Kompleks hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining ishlatilishi. Polyarografik va amperometrik analiz usullarining amaliyotda ishlatilishi.

- **mavzu. Xromatografik analiz usullari** Xromatografiyaning moyiyati. Harakatli va harakatsiz fazalar hakida tushuncha. Harakatli va harakatsiz fazalar agregat holati, ajratish mexanizmi va ishlash mexanizmiga ko'ra xromatografik usullarning klassifikatsiyasi. Xromatogrammalarning olish usullari (elyuyent, siqib chiqarish va frontal). Xromatogrammaning asosiy ajratish kattaliklari. Xromatografiyaning asosiy tenglamasi. Xromatografik ajratishning selektivlik va samaradorligi. Nazariy tarelkalar nazariyasi. Kinetik nazariya. Xromatografik analizni maqbullashtirish. Xromatografik sifat va miqdor analiz usullari.

- **mavzu. Aktivasion analiz**

Aktivasion analizning fizikaviy asoslari. Issiq neytronlarda o'tkaziladigan neytron ativasion analiz. Turg'un elementlarni radioizotoplarga aylantirish. Indikator radioaktiv nuklidlar. Aktivasion chiqish. Radioizotoplarning yarimemirilish davri va radioaktivlik. Radioaktiv yemirilishning turlari. Aktivasion analizning asboblari va radiokimyoviy usullari. Radioaktiv nurlanishni o'lchash detektirlash usullari. Ajratib ko'rsatishi yuqori bo'lgan gamma spektrometr va uning tarkibiy qismlari. Ko'p kanalli analizator. Gamma spektrning hosil bo'lishi va ko'rinishi. Spektrning ko'rinishiga ta'sir etuvchi jarayonlar. Gamma spektrometrning muhim xarakteristikalari. Miqdoriy analizning absolyut va nisbiy usullari. Standart va namunani nurlantirish. Topish chegarasi va aniqligi. Xalaqit beruvchi yadro reaksiyalari. Neytron aktivasion analizning (NAA) qo'llanilishi. Geokimyo, kosmokimyo va atrof muhit obe'ktlarini analiz qilish. Biomedisinaga qo'llash. Neytron aktivasion analizning boshqa usullardan ustunligi.

- **mavzu. Mass-spektrometriya usuli**

Mass-spektrometriya usuli, sinflanishi, analitik tavsiflari, ionlanish manbalari. Detektorlar; Faradey elektrometri va elektron ko'raytirgich. Organik va noorganik kimyoda qo'llaniladigan mass-spektrometrlarning farqi. Mass-spektrometriyaning noorganik moddalarning element tarkibini aniqlashda qo'llanilishi. Organik moddalarning molekulyar massasini topish.

- **Amaliy mashgulotlar buyicha ko'rsatma va tavsiyalar**

Amaliy mashgulotlar uchun kuyidagi mavzular tavsiya etiladi:

1. Ajratish va aniqlash (sifat analizi) metodlari. Kirish. Sifat analizi metodlarining sinflanishi. Analitik reaksiyalarni bajarish usullari. Reaksiyalarni amalga oshirish shart-sharoitlari. Reaksiyalarning sezuvchanligi, tanlab ta'sir etuvchanligi va o'ziga xosligi. Eritmalarni bo'lib-bo'lib va sistematik analiz qilish. Guruh reagenti. Kationlar va anionlar klassifikatsiyasi.
2. Kimyoviy muvozanat. Kimyoviy muvozanatning asosiy turlari. Elektrolitlarning eritmadagi aktivligi. Massalar ta'siri qonuni. Muvozanat konstantasi turlari. Ularga ta'sir etuvchi omillar. Kuchli va kuchsiz kislota eritmaları tarkibini aniqlash. Eritmaning elektroneytralligi. Material balans tenglamasi. Masalalar yechish.
3. Hidroliz. Bufer eritmalar. Hidroliz, gidroliz konstantalari va darajalari, ularni hisoblash. Bufer eritmalar. Bufer eritmalar rN ini hisoblash. Bufer sig'imi. III, IV va V guruh kationlari aralashmasi analizi. Masalalar yechish.
4. Kompleks birikmalar eritmaları analizi. Kompleks birikmalarining asosiy tavsiflari. Vernerning koordinasion nazariyasi. Kompleks birikmalarining sinflanishi. Kompleks birikmalarining beqarorlik va barqarorlik konstantalari, ta'sir etuvchi omillar. Hosil bo'lish funksiyasi. Kompleksning molyar funksiyalari. Masalalar yechish.
5. Analitik kimyoda organik reagentlar. Organik reagentlarda uchraydigan asosiy kompleks hosil qiluvchi guruhlar. Analogiya nazariyasi. Organik reagentlar xossalari o'zgarishida o'rinbosarlarning roli. I, II va III guruh anionlari aralashmasi analizi. Masalalar yechish.

6. Oksidlanish-qaytarish reaksiyalari muvozanati. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari. Oksidlanish-qaytarilish potentsiallari. Elektr yurituvchi kuch. Standart va formal potentsiallar. Oksidlanish-qaytarilish potentsialiga yonaki jarayonlar ta'siri. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining muvozanat konstantalari. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yo'nalishi va ularga ta'sir etuvchi omillar. Masalalar yechish.
7. Geterogen muvozanat. Eruvchanlik. Eruvchanlik ko'paytmasi (EK). Cho'kish va erish jarayoniga massalar ta'siri qonunining qo'llanilishi. EK va Gibbsning standart energiyasining o'zgarishi. Cho'kma tushish sharoiti. Eruvchanlikka bir ismli va begona ionlar ta'siri. Tuz effekti. Quruq tuzlar aralashmasi analizi. Masalalar yechish.
8. Miqdoriy analiz. Natijalarini hisoblash. Miqdoriy analiz metodlarining sinflanishi. Analizning umumiy rejasini tuzish va metodni tanlash. Namunani olish va uni analizga tayyorlash. Miqdoriy analizdagi xatoliklar. Analiz natijalarini matematik statistika usuli bilan qayta hisoblash. Masalalar yechish. Yangi pedagogik texnologiyalarning «Bumerang» usulidan foydalanish.
9. Gravimetrik analiz. Analiz usullari. Cho'kmaning miqdori va eritmaning hajmi. Cho'ktiriladigan va tortiladigan shakllarga qo'yiladigan talabalar. Kristal va amorf cho'kmalar. Gomogen cho'ktirish. Cho'kmaning ifloslanish sabablari. Birgalashib cho'kish. Adsorbsiya, okklyuziya izomorfizm. Masalalar yechish.
10. Titrimetrik analiz usullari, sinflanishi. Titrimetrik analizda ishlatiladigan reaksiyalarga qo'yiladigan talablar. Bevosita va bilvosita titrlashlar. Titrimetrik analizda eritma konsentrasiyasini ifodalash usullar. Standart eritmalar tayyorlash. Kislotasosli titrlash metodlari. Indikatorlar nazariyasi. Indikatorlarning rang o'zgarish sohasi. Ekvivalent nuqtani aniqlash usullari. Titrlash egrilari. Ishlatiladigan indikatorlar. Indikatorlar xatolari va ularni aniqlash usullari. Masalalar yechish.
11. Oksidlanish-qaytarilish metodi yordamida titrlash. Titrlash egrilari, ularga ta'sir etuvchi omillar. Ishlatiladigan indikatorlar. Titrlash xatoliklari. Kompleksimetrik titrlash. Kompleksonometrik titrlash egrisi. Metallaxrom indikatorlar. Kompleksonlarning analizda qo'llanilishi. Titrlab cho'ktirish metodlari. Gey-Lyussak, Mor, Fayans, Folgard metodlari. Titrlash egrilari. Cho'ktirish metodi yordamida titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlash egrilari. Adsorbsion indikatorlar. Masalalar yechish.
12. Optik analiz metodlari. Nur yutilishi va chiqarilishiga asoslangan metodlar. Elektromagnit nurlanish spektrlarining asosiy tavsiflari. Nur yutilishining asosiy qonuni (Buger-Lambert-Ber qonuni). Molekula va atom spektrlari, nurning molyar so'ndirish koeffitsiyenti. Spektrofotometrik analiz metodi. Moddalar konsentrasiyalarini aniqlash usullari. Lyuminessent analiz metodi. Fluorensensiya, fosforensensiya va ularning asosiy tavsifi. Stoks-Lommel va Vavilov qonunlari. Lyuminessensiyaning so'nishi. Masalalar yechish.
13. Elektrokimyoviy analiz metodlari. Elektrokimyoviy metodlar klassifikatsiyasi. Indikator va solishtirma elektrodlar. To'g'ri potentsiometriya va potentsiometrik titrlash. Titrlash jarayonida potentsialning o'zgarishi. Titrlashning oxirgi no'qtasini aniqlash. Kulonometriya. Faradey qonunlari. Elektr miqdorini aniqlash usullari. To'g'ri kulonometriya va kulonometrik titrlash. Voltamperometriya. Indikator elektrodlar va voltamperometrik metodlar klassifikatsiyasi. Chekli diffuzion tok. Polyarografiya. Ilkovich tenglamasi. Yarim to'lqin potentsiali. Yarim to'lqin potentsialiga ta'sir etuvchi omillar. Amperometrik titrlash. Indikator potentsialini tanlash. Bir va ikki indikatorli elektrodlar yordamida titrlash. Egrilar turlari, qo'llaniladigan reaksiyalar. Masalalar yechish.

*Izoh.* Ishchi dasturda beriladigan mavzular uchun 10 tasi tanlab olinadi.

- **Laboratoriya mashg'ulotlarini o'tish bo'yicha ko'rsatma va tavsiyalar**

Laboratoriya ishlarining tavsiya etiladigan mavzulari:

1. Laboratoriyada ishlashning umumiy qoidalari. Havfsizlik texnikasi. kimyoviy idishlar, ularni ishga tayyorlash.
2. I guruh kationlarining analitik reaksiyalari.
3. II guruh kationlarining analitik reaksiyalari.
4. I, II, guruh kationlari aralashmasi analizi.
5. III guruh kationlarining analitik reaksiyalari.
6. IV guruh kationlarining analitik reaksiyalari.
7. V guruh kationlarining analitik reaksiyalari.
8. III, V, V, VI guruh kationlari aralashmasi analizi.
9. I guruh anionlarining xususiy reaksiyalari.
10. Ikkinchi va uchinchi guruh anionlarining analitik reaksiyalari. 11. I, II, III guruh anionlari aralashmalari analizi.
11. Quruq tuzlar aralashmasi analizi.
12. Gravimetriya. Idishlarni olish va ularni ishga tayyorlash. Tigellarni doimiy massaga keltirish. Texnik va analitik tarozilar bilan ishlashni o'rganish.
13. Eritmadagi sulfat ionlari miqdorini aniqlash. Nazorat ish №1 ning davomi. Cho'kmalarni filtrlash, yuvish va gaz gorelkasida kuydirish vatigellarni doimiy massaga keltirish.
14. Tigelni tuz bilan doimiy massaga keltirish va analizni hisoblash.
15. Idishlarni olish va ularni ishga tayyorlash. Pipetka va byuretka bilan ishlash texnikasini o'rganish.
16. 18.250 ml li o'lchov kolbasining sig'imini tekshirish. Taxminiy 0,1 n 500ml NaOH eritmasini tayyorlash.
17. Oksalat kislotaning 0,1n standart eritmasini tayyorlash va uning yordamida 0,1n NaOH eritmasini standartlash. Nazorat ishi №2. Eritmadagi kislota miqdorini aniqlash.
18. Ammoniy tuzlari tarkibidagi ammiak miqdorini aniqlash.
19. Xlorid kislotaning taxminiy 0,1n 500ml eritmasini va buraning 0,1n standart eritmasini tayyorlash. Xlorid kislotani buraning standart eritmasi bilan standartlash.
20. Texnik natriy gidroksiddagi soda miqdorini aniqlash.
21. Oksidlanish-qaytarilish metodi yordamida titrlash. Ishlatiladigan in- dikatorlar, titrlash egrilari.
22. Oksidimetriya 0,05n  $\text{KMnO}_4$  eritmasini tayyorlash va uning aniq normalligini oksalat kislotaning standart eritmasi bilan aniqlash.
23. Eritmadagi temir (III) ionlari miqdorini aniqlash.
24. Iodometriya. Natriy tiosulfatning 0,05n eritmasini tayyorlash va uni kaliy bixromatning standart eritmasi bilan standartlash.
25. Kompleksonometriya EDTA ning 0,05n eritmasini tayyorlash va ruxning standart eritmasi bilan standartlash.
26. Eritmadagi metall ionlari miqdorini kompleksonometrik aniqlash. 29. Cho'ktirish metodi yordamida titrlash. 0,05n simob (I) nitrat eritmasini tayyorlash va uni kaliy xloridning standart eritmasi bilan standartdash. Eritmadagi xlor ionlari miqdorini aniqlash.
27. Ionometriya. Kation yoki anionlarni ion-selektiv elektrodlar yordamida aniqlash ionini aniqlash.
28. Potensimetriya. Kuchli yoki kuchsiz kislotalarni va ishqorlar miqdorini aniqlash.
29. Oksredmetrik (yodni) yoki kompleksonometrik ( $\text{Fye}^{3+}$  ionini) potensimetrik titrlash.
30. Kulonometriya. Kislota yoki ishqorlarni kulonometrik titrlab aniqlash.
31. Konduktometriya. Sirka kislotani bevosita konduktometrik aniqlash. Sulfat kislotani yuqori chastotaliyoki ishqorlarni past chastotali konduktometrik titrlab aniqlash.
32. Amperometrik analiz. Kaliy bixromat miqdorini aniqlash.

33. Polyarografik analiz metodi. Aralashmadagi metallarni sifat va miqdoriy aniqlash.
34. Fotometrik analiz metodlari. Eritmadagi temir yoki nikel (III) ionlari miqdorini aniqlash.
35. Alangali fotometriya. Ishqoriy metallar miqdorini alangali fotometriya metodi yordamida aniqlash.
36. Lyuminessent titrlash metodi. Kuchli kislota miqdorini aniqlash.
37. Eritmadagi temirning miqdorini spektrofotometrik usul bilan aniqlash.
38. OPTIZENIII spektrofotometriya organik moddaning UB spektrini olish.
  - a. Spekttr polosasining asosiy kattaliklarini aniqlash.
39. Stiloskop yordamida sifat va yarimmiqdor analizlari o'tkazish.
40. Emission spektr yordamida rudaning tarkibini aniqlash.
41. Fotometrik titrlash.
42. Anilinni yodlash reaksiyasining tezlik doimiysini topish.

*Izoh:* Laboratoriya ishi uchun ajratiladigan soatlar o'quv rejadagi soatga moslashtiriladi. Ushbu keltirilgan laboratoriya mashg'ulotlaridan 20 tasi bajarilishi shart.

Laboratoriya mashg'ulotlari fan va ishlab chiqarish bo'yicha bilimlarni chuqurlashtirish, talabalarda olingan nazariy ma'lumotlarni amaliyotga tadbiiq qilish va tajribada sinab ko'rishga qiziqish uyg'otish. Laboratoriya ishlari bo'yicha olingan natijalarni matematik-statistika usulida aniqlash uslublarining sezgirligi, qayta tiklanuvchanliklari, aniqligi kabi metrologik tavsiflarini hisoblash va qayta ishlash, moddalar va ma'lumotnomalarda keltirilgan fizik- kattaliklardan foydalana olish, grafiklar va jadvallar tuzish tartib- qoidalarigako'nikmalar hosil qilishni maqsad qilib qo'yildi.

### **Mustaqil ta'lim va mustaqil ishlar**

Mustaqil ta'lim uchun tavsiya etiladigan mavzular:

- 2 Zamonaviy analitik kimyo va uning tuzilishi.
- 3 Analiz natijalarining xatolarini baholash
- 4 Noma'lum moddaning xossalari ko'ra analiz qilish usulini tanlash.
- 5 Kompleksonometriyaning analizda ishlatilishi.
- 6 Organik analitik reagentlar.
- 7 Analitik kimyoda reaksiya jarayonlari
- 8 Kolloid eritmalar va ularning analizdagi o'rni.
- 9 Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi, nazariyasi, ishlatilishi.
- 10 Yupqa qavatli xromatografiya usullari yordamida moddalar analizi. 10. Gaz xromatografiyasi usullari yordamida moddalar analizi. 11. Suyuqlik xromatografiyasi usullari yordamida moddalar analizi. 12. Indikatorlar nazariyasi. Indikatorlarning rang o'zgarish sohasi. 13. Analitik kimyoda bufer eritmalar
1. Kristallizatsion va gigroskopik namlikni dolomit, silikat singari tabiiy ob'yektlar tarkibidan gravimetrik aniqlash.
2. Texnik preparatlar tarkibidagi kislota va asoslarni protolitometrik aniqlash.
16. Suvsiz eritmalarda titrlash jarayonlaridan foydalanish.
  1. Karbonatlar va ishqorlarni eritmalaridan aniqlash.
  2. Argentometrik usullarning analizdagi o'rni, ishlatilishi, afzallik va kamchiliklari.
19. Suvning qattiqligini kislota-asosli titrlash orqali aniqlash. 20. Permanganometriya usulida moddalarni analiz qilish.
21. Yodometriya usulida moddalarni analiz qilish.
22. Bromometriya usulida moddalarni analiz qilish.

23. Merkurimetrik titrlash usullari. Xlorid va bromidlarni aniqlash. 24. Ichimlik suvlarining kimyoviy analizi

- Tabiiy fosfatlar va mineral o'g'itlarni analiz qilish usullari, sifatiiy va miqdoriy analiz.
- Kislota va ishqorlarni elektrometrik titrlash yordamida aniqlash.
- Bir va ko'p negizli kislota va asoslarni elektrometrik titrimetrik usullar yordamida aniqlash.
- Oksidlovchi va qaytaruvchilarni elektrometrik titrimetrik usullar yordamida aniqlash.
- Polyarografiya. Polyarografik toklar, ularni baholash usullari.
- Amperometrik titrlashda cho'ktirish, komplekslash va oksredmetrik reaksiyalarning ishlatilishi.
- Elektr generatsiya qilingan titrant yordamida namlikni kulonometrik aniqlash. 32. Elektr generatsiya qilingan titrant yordamida kislota va asoslarni kulonometrik aniqlash.

33. Bevosita potensimetriyaning analizda qo'llanilishi 34. Yuqori chastotali konduktometrik analiz usullari. 35. Differensial va farqli polyarografiya. 36. Voltamperometriyaning analizda qo'llanilishi. 37. Xronopotensimetriyaning analizda qo'llanilishi.

38. Atom spektrlarni identifikatsiyalash va miqdoriy analiz o'tkazish 39. Atom-emission usulda moddalarni sifatiiy va miqdoriy analiz qilish. 40. Atom-absorbsion usulda moddalarni sifatiiy va miqdoriy analiz qilish. 41. Atom-emission va atom-absorbsion analiz usullariga qiyosiy tavsif. 42. Fermentativ kinetik usullar.

43. Spektrofotometrik aniqlashlarning metrologik asoslari. 44. Rentgenospektral analiz usullari.

45. YaMR spektroskopiyasi usulining analitik imkoniyatlari. 46. Biologik analiz usullari.

▪ Mass-spektrometriyaning kimyoda qo'llanilishi 48. Stiloskopda yarim miqdoriy analiz o'tkazish 49. Lyuminessent analiz usullari

Mustaqil o'zlashtiriladigan mavzular bo'yicha talabalar tomonidan referatlar tayyorlash va uni taqdimot qilish tavsiya etiladi.

**Fan bo'yicha kurs ishi.** Kurs ishi fan mavzulariga taallukli masalalar yuzasidan talabalarga yakka tartibda tegishli topshirik shaklida beriladi. Kurs ishining xajmi, rasmiylashtirish shakli, baxolash mezonlari ishchi fan dasturida va tegishli kafedra tomonidan belgilanadi. Kurs ishini bajarish talabalarda fanga oid bilim, kunikma va malakalarni shakllantirishga xizmat kilishi kerak.

Kurs ishi uchun taxminiy mavzular:

1. Analitik kimyoning zamonaviy usullari
2. Kulonometrik analizning ishlab chiqarishda qo'llanilishi
3. Asosiy metrologik tushunchalar, kimyoviy analizning metrologik asoslari
4. Gravimetrik analizning ishlab chiqarishda qo'llanilishi
5. Konduktometrik analizning ishlab chiqarishda qo'llanilishi
6. Gomogen va geterogen kimyoviy muvozanat. Analizdagi ahamiyati.
7. Analiz uchun namuna olish, asosiy analitik ob'yektlar.
8. Analizning asosiy bosqichlari, analiz usuli va sxemasini tanlash.
9. Xromatografik analiz usullari va turlari
10. Mineral o'g'itlar tarkibidagi I guruh kationlarini aniqlash usullari
11. 11. Analitik kimyoda ishlatiladigan reaksiyalar va jarayonlar.
12. Mineral o'g'itlar tarkibidagi II guruh kationlarini aniqlash usullari
13. Mineral o'g'itlar tarkibidan azot oksidlarini aniqlash usullari
14. Suvsiz erituvchilar elektrokimyoviy analizi
15. Mineral o'g'itlar tarkibidagi III guruh kationlarini aniqlash usullari
16. Mineral o'g'itlar tarkibidagi anionlarni aniqlash usullari
17. Oqova suvlar tarkibidagi metallarni kimyoviy aniqlash usullari
18. Oqova suvlar tarkibidagi minerallarni kimyoviy aniqlash usullari
19. Neft mahsulotlari tarkibidagi namlikni aniqlash

20. Mineral o'g'itlar tarkibidagi namlikni aniqlash
21. Analizning fermentativ usullari
22. Ion selektiv elektrodning analizda ishlatilishi
23. Gazlar analizining kimyoviy usullari
24. Ion selektiv elektrodning metalmaslar analizida ishlatilishi
25. Optik analiz usullarining qo'llanilishi
26. Atom spektroskopiyasi usullarining sanoat ob'yektlari analizida ishlatilishi
27. Molekulyar spektroskopiya usullarining sanoat ob'yektlari analizida ishlatilishi
28. Mass-spektrometriya usulining asoslari va sanoat ob'yektlari analizida ishlatilishi
29. Elektr kimyoviy analiz usullarining atrof- muhit ob'yektlari analizida qo'llanilishi.
30. Elektr kimyoviy kinetikaning analitik kimyodagi o'rni
31. Ion selektiv elektrodning atrof-muhit ob'yektlari analizida qo'llanilishi
32. Elektr kimyoviy analiz usullarida qo'llaniladigan elektrodning klassifikatsiyasi va ularning turlari
33. Kislota-asosli potensimetrik titrlashda platina elektrodining o'rni
34. Cho'ktirish reaksiyalari asosida (sedimetriya) titrlashda ion selektiv elektrodning qo'llanilishi
35. Xronopotensimetriya usulining analitik kimyodagi o'rni
36. Shahar oqava suvlari tarkibidagi nitratlarni aniqlash
37. Shahar oqava suvlari tarkibidagi nitratlarni aniqlash
38. Suvsiz eritmalar elektr kimyoviy analiz usullarida qo'llanilishi.
39. Suvsiz eritmalar analitik kimyosi asoslari.
40. Kislotalarning kislotalik konstantalarini elektrometrik baholash usullari.
41. Erituvchilarning avtoprotoliz konstantalari va kislotalarning kislotalik konstantalari asosida elektrometrik titrlash uchun erituvchilar tanlash.
42. Kislotalarni elektrometrik aniqlashning boshqa usullardan afzalligi.
43. Shahar oqava suvlari tarkibidagi ammoniy ionlarini ionometrik aniqlash
44. Ichimlik suvlari tarkibidagi menirallarni aniqlash
45. Polyarografiya voltamperometriya usullarining xususiy holi sifatida.
46. Kislotalar aralashmalarini elektrometrik titrimetrik aniqlash.
47. Kulonometriya usulining organik suyuqliklar tarkibidagi namlikni aniqlashda qo'llanilishi
48. Ichimlik suvlarining kimyoviy tarkibini nazorat qilish
49. Aminokislotalarni titrimetrik elektrometrik aniqlash.
50. Aprotion kislotalarni elektrometrik usullar yordamida aniqlash imkoniyatlari.
51. Optezin III spektrofotometriya temir(III) ionlari miqdorini hisoblash
52. Moddalar tarkibidagi kristallizatsiya suvini aniqlash usullari
53. Ion almashinish xromatografiyasi
54. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi usulida moddalarni aniqlash
55. Yupqa qavatli xromatografiya usullari yordamida moddalar analizi.
56. Gaz xromatografiyasi usullari yordamida moddalar analizi.
57. Suyuqlik xromatografiyasi usullari yordamida moddalar analizi.
58. Optezin III spektrofotometriya nikel(II) ionlari miqdorini hisoblash
59. Optezin III spektrofotometriya xrom(III) ionlari miqdorini aniqlash
60. Optezin III spektrofotometriya organik moddalarni aniqlash
61. Qishloq xo'jaligi mahsulotlari tarkibidagi nitratlarni aniqlash

## I. Методические указания по преподаванию предмета

Изучение предмета “Аналитическая химия” является дать основные понятия и теоретические основы химического анализа, качественного и количественного состава элементарных частиц, функциональных групп, элементов, веществ содержащихся в объектах окружающей среды и на основании полученных знаний уметь логически составлять схемы анализа предлагаемых веществ и правильно выбирать методы их определения.

Задача предмета- ознакомить студентов с теоретическими и общими основами химического, физико-химического и физического методов анализа, проводить анализ сложных по составу многокомпонентных смесей, типы химического равновесия и делать логические выводы.

В процессе усвоения предмета “Аналитическая химия” в рамках выполняемых задач бакалавр должен знать:

выполнение условий проведения реакций, приготовления растворов, буферные растворы и их свойства, комплексные соединения, образование цветных реакции, хромофорную теорию, взятие навески, построение кривых титрования, методы соосаждения, стандартные растворы, основы разделения и концентрирования. Основные законы поглощения, теоретические основы оптических и электрохимических методов, применение, роль и значимость аналитических методов, принцип работы на оптических и электрохимических приборах, математическая обработка результатов анализа различными статистическими методами анализа.

Для усвоения программы требуется иметь знания и навыки по математическим и естественно-научным наукам (высшая математика, информатика и информационные технологии, физика), общепредметным (неорганическая химия, органическая химия, физическая химия) и специальным предметам ( химия комплексных соединений, теория строения органических соединений, актуальные проблемы химии по анализу реальных объектов, метрологические основы методов анализа, электрогравиметрия и амперометрия, методы разделения и концентрирования).

## **II. Лекционные занятия**

### **Методы аналитической химии, классификация, основные понятия Метрологические основы химического анализа**

История и предмет аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Предмет качественного анализа, определение состава элементов или ионов в образце. Понятие реагента. Физико-химические методы анализа, зависимость интенсивности цвета и количества электричества от концентрации вещества, определение вещества с помощью спектра излучения в спектральных методах анализа. Чувствительность метода. Макро-, микро-, полумикро-, ультрамикро - анализ. Микрорископические методы анализа. Методы проведения аналитических реакций, «мокрый» и «сухой» методы аналитических реакций. Метод смешения. Применение растворителей. Чувствительность аналитических реакций, селективность, определяемый минимум, граница разбавления, методы повышения чувствительности. Дробный и систематический методы анализа. Групповой реагент, классификация катионов и анионов в качественном анализе.

Основные метрологические понятия и характеристики: измерение, методы измерения, приборы. Основные принципы и методы, обеспечивающие достоверные результаты. Основные этапы анализа, создание схемы анализа и выбор метода анализа. Классификация ошибок анализа. Основные характеристики методов анализа. Правильность результатов анализа и воспроизводимость, коэффициент чувствительности, граница определения. Обработка результатов измерений методом математической статистики. Приготовление стандартных проб. Метрологическое обеспечение и сертификация аналитических лабораторий.

## **Химическое равновесие**

**Основные виды химического равновесия.** Кислотно-основное равновесие, равновесие в растворах комплексных соединений, окислительно-восстановительное равновесие, равновесие в труднорастворимых соединениях, активность электролитов в растворах, коэффициент активности, связь между коэффициентом активности и ионной силой, закон Дебая-Гюккеля, закон действия масс, термодинамическое, концентрационное, условное константы.

**Кислотно-основное равновесие. Современные понятия о кислотах и основаниях. Кислотно-основное равновесие в растворах. Буферные растворы** Химическое равновесие в кислотно-основных реакциях, электролитическая диссоциация кислот и оснований в водных растворах, теория Аррениуса, современные понятия о кислотах и основаниях, протолитическая теория Бренстеда-Лоури, действие растворителя на растворенное вещество, определение рН сильных и слабых кислот и сильных и слабых оснований, электронейтральность раствора и уравнение электронного баланса.

Кислотно-основное равновесие в растворах солей (Гидролиз). Кислотно-основное равновесие в растворах солей, гидролиз, факторы влияющие на гидролиз, степень гидролиза, константа гидролиза, расчет равновесия гидролиза, расчет состава раствора по классической и протолитической теории, гидролиз одно-и многозарядного катиона, буферные растворы, буферная ёмкость, расчет рН буферного раствора.

**Равновесие в растворах комплексных соединений, основные характеристики, теории, классификация. Устойчивость комплексных соединений** Смешанные соли, координационная теория Вернера, дополнительная, основная и остаточная валентность, соединения с координационной связью, лиганды и адденды. Хелаты или внутрикислотные соединения. Классификация комплексных соединений.

Устойчивость комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений, ступенчатая диссоциация, константы устойчивости и нестойкости, термодинамическая, концентрационная, условная константы устойчивости, их расчеты, «функция образования» и расчет состава комплекса по ней. Коэффициенты побочных реакций.

**Окислительно-восстановительное равновесие. Гетерогенное равновесие. Реакции осаждения** Окислительно-восстановительное равновесие, реакции окисления - восстановления, уравнивание реакций электронно-ионным методом (полуреакций), гальванический элемент, полуреакции, электродвижущая сила (ЭДС), электродные потенциалы, редокс-пары, уравнение Нернста, водородные электроды, стандартные и формальные потенциалы.

Гетерогенное равновесие. Растворимость. Коэффициент растворимости. Реакции осаждения. Осадки и их свойства. Кристаллические и аморфные осадки. Связь между строением осадка и условиями осаждения на индивидуальные свойства осадка (растворимость, ковалентность молекул, концентрация осадителя и осаждаемого вещества, состав соли раствора, рН и температура). Условия образования кристаллических осадков.

**Методы разделения и концентрирования Физико-химические методы разделения и концентрирования**

Физические методы разделения и концентрирования. Перегонка, сублимация, ректификация, флотация, зонная плавка. Физико-химические методы разделения и концентрирования. Экстракция, хроматография. Коэффициент распределения

**Методы количественного анализа Классификация метода Гравиметрический анализ. Сущность гравиметрического анализа, области применения.** Классификация, область применения, характеристики количественного анализа. Основные требования, предъявляемые к количественному анализу. Современное направление количественного анализа.

Гравиметрический анализ. Сущность гравиметрического анализа, области применения. Прямой и косвенный методы анализа. Ошибки в гравиметрии. Навеска, количество осадка и объём раствора. Требования, предъявляемые к осаждаемой форме. Методы отделения осадка от раствора. Промывание осадков. Требования, предъявляемые к весовой форме. Изменение

свойств осадка при прокаливании и высушивании. Аморфные и кристаллические осадки, условия их получения. Термогравиметрический анализ. Аналитические весы, их виды и чувствительность. Факторы, влияющие на точность взвешивания. Техника взвешивания. Примеры гравиметрического анализа.

**Титриметрические методы анализа, сущность и классификация. Кислотно-основное титрование Кривые титрования Классификация титриметрических методов анализа.** Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Определение неорганических и органических веществ. Виды титриметрического анализа: прямое и косвенное титрования. Методы определения концентрации в титриметрическом анализе. Точка эквивалентности (т.э.) и конечная точка титрования (к.т.т.), их определение. Первичный и вторичный стандарты, требования, предъявляемые к ним. Фиксаналы. Приготовление стандартного раствора фиксанала.

Расчет результатов анализа в титриметрии. Определение концентрации в растворах, закон эквивалентов, грамм-эквивалент, понятие титра.

Кислотно-основное титрование. Титрование кислот и оснований в водных и неводных средах, определение кислот и оснований. Кислотно-основные индикаторы. Ионно-хромовая теория индикаторов. Константы ионизации индикаторов, область изменения окраски, показатель титрования.

Кривые титрования. Скачок титрования и факторы, влияющие на него: константы кислотно-основного равновесия, концентрация и температура. Титрование двухосновной кислоты щелочью.

Индикаторная ошибка. Типы индикаторных ошибок. Выбор индикатора при определении конечной точки титрования. Водородная и гидроксильная ошибка титрования. Применение на практике кислотно-основного титрования. Приготовление и стандартизация растворов кислот и оснований. Титрование смеси кислот и оснований. Определение смеси карбонатов и щелочей. Определение количества аммиака в солях аммония.

**Окислительно-восстановительное титрование Комплексометрическое титрование.**

**Осадительное титрование. Построение кривых титрования. Индикаторы** Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на кривые титрования: образование комплексов и концентрации ионов водорода, ионная сила. Индикаторы. Окислительно-восстановительные индикаторы. Ошибки титрования и их устранение на практике. Перманганатометрия. Йодометрия. Бихроматометрия. Броматометрия. Комплексометрическое титрование. Использование в титриметрии реакций комплексообразования и требования, предъявляемые к ним: скорость реакции, стехиометрия, значения константы устойчивости. Методы определения к.т.т. Построение кривой титрования. Ошибки титрования. Аминополикарбоновые кислоты и их использование в комплексонометрии. Этилендиаминтетрауксусная кислота и её динатриевая соль (ЭДТА), комплексон(III), её использование в титриметрическом анализе. Примеры комплексиметрического титрования. Определение жесткости воды. Кластер».

Осадительное титрование. Построение кривых титрования. Влияние адсорбции на точность титрования. Влияние концентрации, температуры и растворимости осадка на кривую титрования. Индикаторы. Ошибки титрования. Методы Фольгарда, Мора и Фаянса. Титрование с помощью адсорбционных индикаторов. Использование на практике окислительно-восстановительного титрования.

### **Физико-химические методы анализа**

**Оптические методы анализа. Спектры электромагнитного излучения.** Основные характеристики (длина волны, частота, волновое число, интенсивность и т.д.). Области ультрафиолетового, инфракрасного излучения и спектры видимой области. Спектры атомов. Атомно-спектроскопические методы анализа.

**Энергетические переходы. Вероятность электронных переходов. Количественный анализ и спектральные линии.** Методы монохроматизации световой энергии.

Классификация спектральных методов. Молекулярный спектр. Общая энергия молекулы. Электронная энергия, вращательная и колебательная энергии.

**Основные законы светопоглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера.** Первый закон светопоглощения: Бугер (1729) и Ламберт (1760). Электромагнитное излучение, интенсивность, монохроматический луч. Отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера, коэффициент молярного поглощения, оптическая плотность, спектр поглощения. Отклонение от основного закона светопоглощения и их причины, градуировочный график, закон аддитивности.

**Спектрофотометрия, сущность метода. Реакции, используемые в фотометрии.** Основные спектрофотометрические характеристики. Нахождение оптимальных условий спектрофотометрических реакций. Области применения спектрофотометрии. Методы определения концентрации. Источники возбуждения света.

**Люминесценция, сущность метода и классификация.** Источники возбуждения света. Характеристики молекулярной фотолюминесценции (флюоресценции). Закон Вавилова. Закон Левшина. Закон Стокса-Люмеля. Гашение люминесценции. Влияние температуры, концентрации и посторонних примесей. Использование люминесцентных свойств в аналитической химии.

**Атомно-спектральный анализ. Эмиссионный спектральный анализ.** Эмиссионно-пламенная спектрофотометрия. Источники возбуждения – пламя. Спектры пламени. Состав, структура и температура пламени. Введение навески в пламя. Горелки. Химические процессы в пламени. Факторы, влияющие на степень атомизации. Искровой заряд как источник возбуждения. Спектры. Температура плазмы.

**Атомно-абсорбционный анализ. Источники возбуждения.** Химические превращения и состояние веществ в плазме электрического разряда. Лазер, его применение. Многоэтапный анализ. Источники возбуждения. Методы получения поглощающих слоёв атомов. Электрические атомизаторы. Спектрофотометрические величины, связь между ними и концентрацией вещества. Факторы, влияющие на результаты анализов. Автоматизация атомно-абсорбционных методов. Возможности, преимущества и недостатки методов, области их применения.

**Масс-спектрометрия. Методы рентгеновского анализа.** Рентгено-флуоресцентный анализ. Ядерно-физические и радиохимические методы. Радиоактивационные методы анализа. Проведение анализа без применения свойств и строения определяемого вещества. Основные объекты анализа. Геологические объекты, металлы, сплавы, биологические и медицинские объекты, объекты окружающей среды (вода, воздух, почва и др.).

**Электрохимические методы анализа. Сущность электрохимических методов анализа и их классификация.** Электрохимическая ячейка. Индикаторный электрод и электрод сравнения.

**Потенциал электрохимического равновесия.** Наблюдаемый эффект при прохождении электрического тока через электрохимическую ячейку: уменьшение электропроводности под влиянием сопротивления раствора, концентрационная и кинетическая поляризация. Чувствительность и избирательность электрохимических методов анализа.

**Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды.** Выбор потенциала индикаторного электрода. Кривые амперометрического титрования, амперометрическое титрование с помощью одного и двух индикаторных электродов. Осаждение, комплексообразование и окислительно-восстановительные реакции в амперометрии, применение полярографического и амперометрического методов анализа на практике.

**Вольтамперометрия. Классификация. Электроды. Индикаторные и электроды сравнения.** Преимущества и недостатки ртутных электродов. Кривая вольтамперометрии, основные характеристики и получение кривых. Конденсаторный, миграционный и диффузионный токи

**Потенциометрия и кулонометрия. Сущность потенциометрии и кулонометрии.** Измерение потенциала. Уравнение Нернста. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы.

**Индикаторные электроды. Прямое и косвенное кулонометрическое определение** (кулонометрическое титрование). Внутренняя и внешняя генерация титранта. Достоинства и недостатки кулонометрии. Применение на практике кулонометрического титрования.

**Ионометрия, ионоселективные электроды и их классификация.** Применение на практике ионометрии. Определение концентрации ионов и рН. Потенциометрическое титрование. Измерение потенциала электрода при титровании. Методы определения т.э. Типы реакций, используемых в потенциометрическом титровании. Определение кислот и оснований. Теоретические основы кулонометрии. Законы Фарадея. Методы определения силы тока.

**Полярография. Потенциал полуволны и влияние на него различных факторов.** Уравнение Ильковича. Уравнение Ильковича-Гейровского для полярографической волны. Потенциал полуволны и влияние на него различных факторов. Качественный и количественный полярографический анализ. Типы полярографических методов анализа. Лекции проводятся в академических аудиториях с приспособлениями.

№	Темы лекций	часы
<b>2-семестр</b>		
1	Методы аналитической химии, классификация, основные понятия. Метрологические основы химического анализа Основные виды химического равновесия	2
2	Кислотно-основное равновесие. Современные понятия о кислотах и основаниях . Кислотно-основное равновесие в растворах солей. Буферные растворы	2
3	Равновесие в растворах комплексных соединений, основные характеристики, теории, классификация. Устойчивость комплексных соединений	2
4	Окислительно-восстановительное равновесие Гетерогенное равновесие Реакции осаждения	2
5	Методы разделения и концентрирование. Физико-химические методы разделения и концентрирования	2
6	Методы количественного анализа . Сущность и классификация метода Гравиметрический анализ.	2
7	Титриметрические методы анализа, сущность и классификация. Кислотно-основное титрование Кривые титрования	2
8	Окислительно-восстановительное титрование Комплексометрическое титрование, Осадительное титрование. Построение кривых титрования. Индикаторы	2
9	Оптические методы анализа классификация. Спектры электромагнитного излучения.	2
10	Энергетические переходы. Вероятность электронных переходов. Количественный анализ и спектральные линии.	2
11	Основные законы светопоглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера.	2
12	Спектрофотометрия, сущность метода, Реакции, используемые в фотометрии.	2
13	Люминесценция, сущность метода и классификация.	2
14	Атомно-спектральный анализ. Эмиссионный спектральный анализ.	2
15	Атомно-абсорбционный анализ. Источники возбуждения.	2
16	Масс-спектрометрия. Методы рентгеновского анализа.	2
	<b>Всего:</b>	<b>32</b>
17	Электрохимические методы анализа. Сущность электрохимических методов	2

	анализа и их классификация.	
18	Потенциал электрохимического равновесия.	2
19	Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды.	2
20	Вольтамперометрия. Классификация. Электроды. Индикаторные и электроды сравнения.	2
21	Потенциометрия и кулонометрия. Сущность потенциометрии и кулонометрии.	2
22	Индикаторные электроды. Прямое и косвенное кулонометрическое определение	2
23	Ионометрия, ионоселективные электроды и их классификация.	2
24	Полярография. Потенциал полуволны и влияние на него различных факторов.	2
	<b>Всего:</b>	<b>16</b>
	<b>Итого:</b>	<b>48</b>

### III. Лабораторные занятия

На лабораторных занятиях студент самостоятельно выполняет лабораторные работы, предварительно сдав коллоквиум по данной теме.

На лабораторных занятиях студент учится готовить растворы, буферные смеси, оптимизировать условия проведения качественных реакций, строить кривые титрования, отделять маскировать, определять состав неизвестных веществ.

№	Темы лабораторных работ	Часы
<b>3- семестр</b>		
1	Основные правила работы в химической лаборатории, техника безопасности. I, II группа катионов, аналитические реакции	4
4	III, IV, V группа катионов, аналитические реакции	4
5	Качественные реакции I, II, III группы анионов	4
8	Анализ смеси катионов I-III группы	4
9	Гравиметрия. Подготовка посуды к работе. Определение кристаллизационной воды из $\text{BaCl}_2$ . Приведение тиглей к постоянной массе и расчет результатов анализа.	4
11	Титриметрия. Кислотно-основное титрование. Контрольная работа	4
12	Оксидиметрия. Перманганатометрия. Приготовление 0,05 н. раствора $\text{KMnO}_4$ и его стандартизация стандартным раствором щавелевой кислоты. Определение концентрации ионов $\text{Fe}^{2+}$ в растворе	4
13	Комплексонометрия. Приготовление 0,05 н. раствора ЭДТА и его стандартизация стандартным раствором цинка. Комплексонометрическое определение концентрации ионов металла в воде	4
14	Эмиссионная спектроскопия. Определение содержания ионов металлов в руде	4
15	Качественный анализ сплавов с помощью Стиласкопа	4
16	Полуколичественное определение катионов хрома и марганца с помощью стиласкопа.	4
17	Качественный анализ состава руды с помощью эмиссионного анализа.	4
18	Количественный анализ содержания железа 111 спектрофотометрическим методом. Контрольная работа	4

19	Ознакомление с прибором Определение концентрации меди в сточных водах атомно-абсорбционным методом. AI 1200AAC фирмы AVRORA	4
20	Кислотно-основное фотометрическое титрование	4
21	Рефрактометрия. Определение концентрации натрия или глицерина	4
	<b>Всего</b>	<b>64</b>
	<b>4-семестр</b>	
14	Потенциометрия. Определение содержания сильных кислот или оснований.	4
15	Ионометрия. Определение содержания катионов или анионов с помощью ионселективных электродов. Определение натрий катионов	4
16	Окредоксометрическое (иона йода) потенциометрическое титрование.	4
17	Комплексонометрическое (ионы Fe <sup>3+</sup> ) потенциометрическое титрование.	4
18	Кулонометрия. Определение кислоты или щелочи методом кулонометрического титрования.	4
19	Кондуктометрия. Прямое кондуктометрическое определение концентрации уксусной кислоты.	4
20	Амперометрический анализ. Определение концентрации бихромата калия.	4
21	Полярографический метод анализа. Качественный и количественный анализ смеси металлов в растворе.	4
	<b>Всего:</b>	<b>32</b>
	<b>Итого:</b>	<b>96</b>

#### IV. Практические занятия

На практических занятиях студент должен научиться решать аналитические задачи и практическим навыкам по подготовке и анализу сложных веществ.

№	Темы практических занятий	Часы
	<b>3- семестр</b>	
1	Активность электролитов в растворах, коэффициент активности, связь между коэффициентом активности и ионной силой, закон Дебая-Гюккеля, закон действия масс гидролиз, степень гидролиза, константа гидролиза буферные растворы, буферная ёмкость, расчет pH буферного раствора	2
2	Электродвижущая сила (ЭДС), электродные потенциалы, редокс-пары, уравнение Нернста, водородные электроды, стандартные и формальные потенциалы. Гетерогенное равновесие. Растворимость. Коэффициент растворимости.	2
3	Гравиметрический анализ. Ошибки в гравиметрии. Навеска, количество осадка и объём раствора. Требования, предъявляемые к осаждаемой форме. Методы отделения осадка от раствора.	2
	<b>Всего:</b>	<b>6</b>
	<b>4- семестр</b>	
4	Титриметрический анализ. Методы анализа нахождения эквалентной точки. Индикаторная ошибка. Расчет результатов анализа в титриметрии. Определение концентрации в растворах, закон эквивалентов, грамм-эквивалент, понятие титра.	2

5	Области ультрафиолетового, инфракрасного излучения и спектры видимой области. Спектры атомов. Атомно-спектроскопические методы анализа.	2
6	Оптический метод анализа. Эмиссионный спектральный анализ	2
7	Первый закон светопоглощения: Бугер (1729) и Ламберт (1760). Электромагнитное излучение, интенсивность, монохроматический луч. Отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера.	2
8	Спектрофотометрические величины, связь между ними и концентрацией вещества. Факторы, влияющие на результаты анализов. Возможности, преимущества и недостатки методов, области их применения.	2
9	Сущность потенциометрии и кулонометрии. Измерение потенциала. Уравнение Нернста. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы.	2
10	Измерение потенциала электрода при титровании. Методы определения т.э. Определение кислот и оснований. Законы Фарадея. Методы определения силы тока.	2
11	Уравнение Ильковича-Гейровского для полярографической волны. Потенциал полуволны. Качественный и количественный полярографический анализ.	2
	<b>Всего:</b>	<b>16</b>
	<b>Итого:</b>	<b>22</b>

### V. Курсовая работа

№	Темы курсовых работ	Часы
1	Химическое равновесие.	1
2	Гидролиз. Буферные растворы	1
3	Комплексные соединения.	1
4	Органические реагенты в аналитической химии.	1
5	Гетерогенное равновесие.	1
6	Окислительно-восстановительное равновесие.	1
7	Гравиметрический анализ.	1
8	Титриметрия.	1
9	Кислотно-основное титрование	1
10	Окислительно-восстановительное титрование	1
11	Комплексометрическое титрование.	1
12	Осадительное титрование.	1
13	Оптические методы анализа.	1
14	Электрохимические методы анализа.	1
	<b>Всего</b>	<b>14</b>

### VI. Самостоятельная работа

Самостоятельную работу студенты выполняют на основании теоретических знаний, полученных на лекциях, для закрепления полученных знаний. Для этого они пользуются дополнительной литературой и сайтами из интернета, на основании чего готовят научной доклад и реферат.

№	Темы самостоятельных работ	Часы
1	Качественный анализ.	1
2	Химическое равновесие.	1
3	Гидролиз. Буферные растворы	1
4	Комплексные соединения.	1

5	Органические реагенты в аналитической химии.	1
6	Гетерогенное равновесие.	1
7	Окислительно-восстановительное равновесие.	1
8	Количественный анализ.	1
9	Гравиметрический анализ.	1
10	Гравиметрия	1
11	Титриметрия.	1
12	Кислотно-основное титрование	1
13	Окислительно-восстановительное титрование	1
14	Комплексометрическое титрование.	1
15	Осадительное титрование.	1
16	Оптические методы анализа.	1
17	Электрохимические методы анализа.	1
18	Фотометрическое определение металлов .	1
19	Закон Бугера-Ламберта-Бера.	1
20	Пламенная фотометрия.	1
21	Полярография.	1
22	Газовая хроматография.	1
23	Дифференциальная спектрофотометрия.	1
24	Определение содержания ионов железа в природных и сточных водах.	1
25	Титриметрическое определение смеси сильных и слабых кислот.	1
26	Полярографическое определение меди и кадмия в сплавах.	1
27	Потенциометрическое определение фосфорной кислоты.	1
28	Определение содержания калия и натрия пламенной фотометрией.	1
29	Фотометрическое определение цинка.	1
30	Потенциометрия.	1
31	Люминесценция.	1
32	Амперометрия.	1
33	История аналитической химии.	1
34	Теория индикаторов	1
	<b>Всего</b>	<b>34</b>

## МАТЕРИАЛЫ ЛЕКЦИЙ

### ЛЕКЦИЯ 1.

#### Методы аналитической химии, классификация, основные понятия Метрологические основы химического анализа

#### Основные виды химического равновесия

Известно, что знание истории науки вооружает ученого методологически, а знание своей дисциплины укрепляет любовь к науке и приобщает к ней. Многие ученые, к мнению которых следует прислушаться, полагали, что изучение истории служит даже инструментом развития сегодняшней науки. В.И. Вернадский писал, что «история науки является ... орудием достижения нового».

Изучение прошлого аналитической химии жизненно необходимо для понимания ее особенностей, механизмов развития, истоков ее методов, для оценки того, что нас ожидает. Знакомство с историей аналитической химии – это занятие, к тому же весьма интересное. В деятельности ученых прошлого часто можно увидеть пример, а иногда и идеал.

Д.К.Максвелл указал, что «Наука захватывает нас только тогда, когда заинтересовавшись жизнью великих исследователей, мы начинаем следить за историей их открытий».

Аналитическая химия – в известной степени первооснова всей химии, эту мысль мы встречаем у многих историков химической науки. Открытие новых элементов – ведь это аналитическая задача. Во всяком случае, так было до последнего времени, когда новые элементы стали «делать» физики-ядерщики, да и то без химико-аналитической методологии обойтись они не могли и не могут.

Во времена алхимии выполнен огромный объем экспериментальных работ, что обеспечило развитие техники химических операций и накопление обширной конкретной информации о свойствах веществ. Было найдено много способов различать вещества. Был отработан метод определения золота и серебра, основанный на «пробирной плавке» - плавлении в присутствии восстановителя и металла-носителя (обычно свинца), в расплаве которого хорошо растворяются драгоценные металлы. Во Франции в XIV веке этот способ был детально описан в королевском декрете Филиппа VI (1343г.) – всем было предписано пользоваться именно этим методом.

Для анализа начали использовать растворы: были открыты цинк, сурьма и висмут. Появились новые способы обнаружения веществ, основанные на переводе их в раствор. Была открыта реакция серебра с хлорид-ионами. Как пишут Ф.Сабадвари и А.Робинсон, авторы книги «История аналитической химии» в этот период было открыто большинство химических реакций, использованных впоследствии при разработке классической схемы качественного анализа. Монах Василий Валентин ввел понятия «Осаждение», «Осадок» и др.

Существенное место в истории аналитической химии занимает английский ученый Роберт Бойль (XVII в.), который ввел термин «Химический анализ». Со времен Р.Бойля и до первой половины XIX в. аналитическая химия была основной частью химии.

Термин «Химический анализ» впервые упомянут Р.Бойлем в письме к Ф.Клодию, написанном в 1654 г.

Р.Бойль систематически использовал экстракты растений (лакмус, фиалка и др.) и животных тканей для определения кислотности и щелочности растворов; он установил, что в щелочном растворе экстракт фиалки становится зеленым. Известное с древних времен свойство экстракта дубильных орешков окрашиваться в присутствии железа и меди было дополнено наблюдением, что интенсивность возникающей при этом окраски связана с содержанием металла в растворе. Известно, что Бойль судил о составе осадков по форме образующихся кристаллов; он проводил фракционную кристаллизацию. Бойль фактически отделил химию от медицины.

Одним из ведущих аналитиков XVIII столетия был А. Маргграф, который начал использовать микроскоп в химическом анализе, ввел новые методы, в том числе способ определения серебра с помощью хлорида.

В аналитической химии до самого последнего времени большое значение имел систематический качественный анализ. Если еще раз взглянуть на историю качественного химического анализа, то можно отметить некоторые ее вехи. Р.Бойль первым использовал сероводород как специфичный химический реагент для обнаружения олова и свинца. Бергман сделал сероводород одним из главных реактивов, используя его для получения осадков со многими металлами. В этом направлении много работали также Ж.Л.Гей-Люссак и другие химики. Отдельные качественные реакции накапливались еще со средних веков, в числе сравнительно новых можно назвать реакцию иода с крахмалом (Ф.Штрамайер, 1815), фосфора с молибдатом (Л.Ф.Сванберг, 1848). Для получения сероводорода стали использовать аппарат Киппа (1864). «Современная» сероводородная схема качественного анализа оформилась в трудах Г.Розе, К.Р.Фрезениуса и др. Позднее, в основном, в нынешнем веке были предложены и другие схемы.

На основе приведенных выше фактов и базируясь на истории развития аналитической химии задачей качественного химического анализа является разработка методов исследования состава вещества. Поскольку, в основном, анализ проводят в растворах, то практическая задача качественного анализа сводится к обнаружению катионов и анионов. Анализ их смесей в качественном анализе осуществляется систематическим и дробным методами.

Систематический метод анализа заключается в разделении смеси ионов с помощью специфичных реагентов на группы, подгруппы катионов и анионов с последующим обнаружением в рамках этих групп отдельных ионов характерными реакциями. Групповыми реагентами последовательно и в строго определенном порядке действуют на смесь ионов.

В практике качественного химического анализа в настоящее время существуют различные методы анализа: сероводородный, кислотно-основной, аммиачно-фосфатный, тиоацетамидный, бифтолатный и другие, но наиболее часто используется кислотно-основной метод. Каждый из этих методов имеет свою классификацию и деление катионов на специфичные аналитические группы.

Дробный метод анализа заключается в обнаружении отдельных ионов характерными реакциями без предварительного их разделения или отделения дробными реакциями определяемого иона от других ионов, находящихся с ним в растворе, а затем обнаруживают его характерной для него реакцией. В отличие от систематического метода анализа в дробном методе обнаружение необходимых ионов проводят в отдельных порциях раствора в разных последовательностях.

Реакции могут проводиться «мокрым» и «сухим» путями. Выполняемые мокрым путем реакции протекают между веществами в растворах: они происходят между ионами и при использовании этих реакций открываются фактически не элементы, а образованные ими ионы. Реакции сухим путем применяются при качественных определениях как вспомогательные. Вещества испытывают на способность окрашивать пламя горелки, на летучесть, выделение специфичного запаха и плавкость.

При проведении аналитической реакции необходимо придерживаться определенных условий, к которым относятся: концентрация реагирующих веществ, среда раствора, т.е. pH и температура. Для использования той или иной аналитической реакции необходимо, чтобы она была достаточно специфична и чувствительна. И чем она специфичнее, тем меньшее число ионов будет ее проявлять. Реакция на ион аммония действием щелочи при нагревании сопровождается выделением аммиака. Из числа известных неорганических соединений в данных условиях аммиак может образовываться только из солей аммония, и, следовательно, эта реакция является специфичной для открытия катионов аммония.

Реакция тем чувствительнее, чем меньшее количество вещества может быть открыто в данных условиях. Количественно чувствительность реакции оценивается открываемым минимумом вещества и его минимальной концентрацией. Открываемый минимум – это абсолютное количество вещества, которое ещё может быть обнаружено данной реакцией. Количество вещества выражают обычно в микрограммах (*мкг*) и миллионных долях. Минимальная концентрация открываемого вещества показывает при каком разбавлении

раствора данная реакция может давать положительный результат. Чаще всего её выражают отношением единицы массы определяемого вещества к массе или объему растворителя.

В практикуме качественного анализа студенты изучают методы разделения и идентификации элементов. Большинство реакции обнаружения катионов и анионов студенты прорабатывают по учебникам, рекомендуемым программой курса аналитической химии для университетов. В этих учебниках описывается классический сероводородный метод анализа и дается соответствующая классификация катионов и анионов. Использование сероводорода в качестве группового реагента связано с определенными трудностями, поэтому в практикум качественного анализа внедряется кислотно-основной метод, который более интересен в отношении качества разделения элементов и экономии времени на проведение анализа, не требует дорогостоящих реактивов. В отличие от сероводородного метода он не требует применения вредного и токсичного газа сероводорода; основными реагентами, используемыми в этом методе, являются: хлористоводородная и серная кислоты, щелочи и водный раствор аммиака.

## КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задачей качественного анализа является установление состава вещества, то есть выяснение из каких атомов, молекул, ионов и т.д. состоит вещество. Качественный анализ можно проводить химическими, физико-химическими и физическими методами.

*Химические методы* основаны на использовании аналитических реакций, проводимых с анализируемым веществом с помощью реактивов. Аналитическая реакция должна сопровождаться такими изменениями в системе, которые можно зафиксировать визуально или с помощью того или иного прибора. Если изменение, на основании которого можно сделать вывод о наличии в анализируемом веществе определенных компонентов, отмечается визуально, то соответствующий метод относится к классическому химическому методу. Если изменение в системе при выполнении аналитической реакции регистрируется с помощью физического прибора, то применяемый метод является *физико-химическим*.

Качественный анализ может быть осуществлен и без помощи аналитической реакции, а путем проведения определенных физических операций. Соответствующие методы относятся к *физическим*. Так как при проведении анализа физико-химическими и физическими методами применяют специальные приборы, эти методы часто называют *инструментальными*.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

*Качественным анализом называется определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе. Качественный анализ может быть дробным и систематическим. Дробный анализ* – обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы. *Систематический анализ* предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона. Существуют различные аналитические классификации катионов по группам – сульфидная (сероводородная), аммиачно-фосфатная, кислотно-основная, тиоацетамидная и т. д. Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, связана с положением соответствующих элементов в периодической системе и их электронным строением и имеет свои преимущества и недостатки. Основным недостатком сероводородной системы является необходимость работы с сероводородом, что требует хорошей вентиляции; склонность к образованию коллоидных сульфидных осадков, в результате чего нарушается разделение катионов на группы, и т. д. В кислотно-основной системе при разделении групп можно встретиться с затруднениями, особенно если концентрации разделяемых катионов сильно различаются. С подобными же затруднениями можно встретиться и в других системах разделения. Сознательный подход к групповому разделению позволяет в каждом конкретном случае использовать для этой цели метод, наиболее подходящий для анализируемой смеси

ионов. Также известны и различные аналитические классификации анионов по группам – по способности к образованию малорастворимых соединений, по

*Аналитическая реакция* – химическое превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками. В качестве аналитических реакций чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений; выделение или растворение осадков, газов; образование соединений, люминесцирующих в растворах.

*Окрашивание пламени газовой горелки.* При внесении в пламя газовой горелки некоторых металлов наблюдается окрашивание пламени в тот или иной цвет в зависимости от природы металла (табл.1). Окрашивание пламени кратковременно, так как атомы металла уносятся с газообразными продуктами горения.

Таблица 1

Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный	Таллий	Изумрудно-зеленый
Рубидий	Розово-фиолетовый	Свинец	Бледно-синий
Натрий	Желтый	Индий	Сине-фиолетовый
Калий	Фиолетовый	Мышьяк	Бледно-синий
Цезий	Розово-фиолетовый	Сурьма	Бледно-синий
Кальций	Кирпично-красный	Селен	Бледно-синий
Стронций	Карминово-красный	Теллур	Изумрудно-зеленый
Барий	Желто-зеленый	Медь	Зеленый, голубой
Бор	Зеленый	Молибден	Желто-зеленый

*Капельный анализ* – качественный анализ, в котором либо индикатор, либо анализируемая проба имеет малый размер (размер капли). Таким образом, в равной мере капельным может считаться как анализ капли сточной воды на наличие тяжелых металлов, так и анализ образца горной породы, поверхность которого протравили каплями кислоты. Наиболее распространенные способы проведения капельного анализа:

Анализ в стеклянной пробирке. Проведение качественной реакции в пробирке является самым распространенным способом анализа и не нуждается в специальных пояснениях. Анализ в пробирке позволяет проводить качественное определение как окрашенных веществ, так и соединений, образующих осадки и взвеси.

Анализ на фильтровальной бумаге. Анализ на бумаге может выполняться одним из следующих способов. Первый способ состоит в том, что на фильтровальную бумагу наносится капля реактива и капля анализируемого раствора. Второй способ состоит в предварительной пропитке бумаги реактивом. После того как бумага высохнет, на нее наносится капля пробы. Капельный анализ на фильтровальной бумаге имеет свои достоинства и свои недостатки, знание которых существенно помогает при разработке методик.

- 1) В ряде случаев компоненты фильтровальной бумаги принимают участие в качественной реакции, повышая или понижая чувствительность определения.
  - 2) Если на бумагу нанести нерастворимый реактив, то чувствительность реакции будет выше, нежели при использовании растворимого реактива.
  - 3) В процессе проведения анализа возможно проявление эффектов хроматографического разделения, что позволяет проводить определение нескольких компонентов. Например, с помощью нитрата серебра можно открыть смесь галогенидов, так как на бумаге будут явно различимы концентрические зоны различно окрашенных осадков галогенидов серебра.
  - 4) На бумаге трудно рассмотреть образование белых или бесцветных осадков.
- Анализ на часовом стекле. Анализ на часовом стекле отличается от анализа *Типы аналитических реакций и реагентов.* Аналитические реакции и

аналитические реагенты часто подразделяют на *специфические (характерные)*, *селективные (избирательные)*, *групповые*.

*Специфические* реагенты и реакции позволяют обнаруживать данное вещество и данный ион в присутствии других веществ или ионов. Специфических реагентов и реакций известно мало.

*Селективные* реагенты и реакции позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов. Таких реакций и реагентов известно значительно больше, чем специфических.

*Групповые* реагенты и реакции позволяют обнаруживать ионы определенной аналитической группы.

### **Макро-, полумикро-, микрометоды анализа**

В зависимости от массы анализируемого вещества и объема растворов методы анализа делят на макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро-, субмикро- и субультрамикрометоды. Соответственно различают и технику выполнения отдельных операций.

Наиболее широкое применение в качестве анализа получил полумикрометод с элементами микроанализа. Этот метод имеет ряд преимуществ: для выполнения реакции расходуется небольшое количество анализируемого вещества и реактивов; сокращается время, затрачиваемое на выполнение анализа, за счет замены фильтрования осадков центрифугированием; резко сокращается выброс вредных газообразных веществ, тем самым улучшаются санитарно-гигиенические условия работы.

### **«Сухой» метод анализа**

При выполнении анализа «сухим» методом исследуемые вещества и реактивы находятся в твердом состоянии. Большинство подобных определений связаны с нагреванием и образуют группу пирохимических методов анализа. К ним относят метод окрашивания пламени, метод окрашивания «перлов» буры, соды и других соединений, метод нагревания в калильной трубке и др. К «сухим» методам анализа относят и метод растирания порошков.

**Метод окрашивания пламени** основан на способности некоторых элементов и их соединений (щелочные, щелочноземельные металлы, медь, бор и др.) окрашивать пламя в определенный цвет. Например:

Пробу на присутствие иона проводят с помощью тщательно очищенной платиновой или никромовой проволоки, один конец которой вплавлен в стеклянную трубку небольшого диаметра, а другой согнут в маленькую петлю (ушко). Ушко раскаленной проволоки вводят в анализируемое вещество, а затем вносят в наиболее горячую часть газовой горелки.

**Метод образования окрашенных «перлов».** Некоторые вещества при сплавлении с тетраборатом натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , «фосфатной солью»  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и другими соединениями дают окрашенные стекла – «перлы». Для получения «перла» буры ушко раскаленной платиновой проволоки вводят в твердую буру, нагревают в пламени горелки до прекращения вспучивания, охлаждают и, коснувшись полученным «перлом» анализируемого вещества, вновь вводят ушко проволоки в пламя горелки, а затем охлаждают. По окраске «перла» судят о присутствии того или иного элемента.

Если вещество совсем не возгоняется, в его составе отсутствуют летучие компоненты. Судить о присутствии тех или иных соединений можно по окраске возгона. Так, соли аммония, хлорид и бромид ртути, оксиды мышьяка и сурьмы дают белый возгон, сернистые соединения ртути и мышьяка, иодид ртути, сера – желтый возгон; другие соединения ртути, мышьяка, иодиды – серый или черный возгон.

Наряду с возгонкой при нагревании может происходить выделение различных газов и паров, что даст информацию о качественном составе вещества. Например, кислород выделяется, если в анализируемой пробе присутствуют перманганаты, нитраты, пероксиды и др.; оксид углерода (IV)  $\text{CO}_2$  выделяется при разложении карбонатов; оксиды азота – при разложении нитратов и нитритов; пары воды – при разложении кристаллогидратов, гидроксидов, органических соединений и т. д.

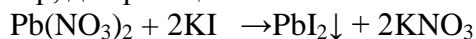
Калильная трубка представляет собой пробирку из тугоплавкого стекла или кварца длиной 5–6 см, диаметром 0,5 см. Небольшое количество анализируемого вещества насыпают в трубку, медленно и осторожно нагревают в пламени горелки и наблюдают за происходящим явлением.

**Метод растирания порошков.** Присутствие ионов того или иного элемента обнаруживают по образованию соединений с характерным цветом или запахом. Так, при растирании смеси тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{NCS}$  или тиоцианата калия  $\text{KNCS}$  с солями  $\text{Fe}^{3+}$  появляется красно-бурое окрашивание, а с солями  $\text{Co}^{2+}$  – синее. Растирание проводят в фарфоровой ступке или на специальной фарфоровой пластинке.

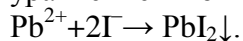
Все «сухие» методы анализа используют только для вспомогательных или проверочных определений.

### «Мокрый» метод анализа

Большинство аналитических реакций выполняют «мокрым» методом, т. е. проводят реакции с растворами. При анализе неорганических веществ реакции проходят между ионами, присутствующими в растворах анализируемых веществ и реактивов. Следовательно, механизм протекающих реакций может быть представлен только ионным уравнением. Например, для реакции



уравнение в ионной форме имеет вид:



Из ионного уравнения видно, что осадок  $\text{PbI}_2$  образуется при взаимодействии катионов  $\text{Pb}^{2+}$  и анионов  $\text{I}^-$ .

Один и тот же элемент может существовать в растворах в виде разных ионов:  $\text{Fe}^{3+}$  –  $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  –  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$  –  $\text{MnO}_4^-$  –  $\text{MnO}_4^{2-}$ ;  $\text{Sn}^{2+}$  –  $\text{SnO}_2^{2-}$  –  $\text{SnO}_3^{2-}$  и т. д. Каждый из этих ионов имеет свои характерные реакции.

Выполняют реакции «мокрым» методом в химических или центрифужных пробирках и на фильтровальной бумаге.

### Способы выполнения качественных реакций

По способу выполнения различают пробирочные, микрокристаллоскопические и капельные реакции. Большинство реакций осуществляют пробирочным методом.

Пробирочный метод состоит в том, что реактивы смешивают в специальных (центрифужных) пробирках. В них наблюдают образование осадков, окрашенных соединений, выделение газов. В пробирках же производят центрифугирование осадков, чтобы впоследствии отделить центрифугат от осадка для дальнейших операций.

Микрокристаллоскопические реакции позволяют обнаружить ионы, которые при взаимодействии с соответствующими реактивами образуют соединения, имеющие характерную форму и окраску кристаллов. Изучение полученных кристаллов проводят с помощью микроскопа. Эти реакции выполняют на тщательно вымытом и обезжиренном стекле. Техника выполнения реакции состоит в том, что каплю раствора анализируемого вещества помещают на предметное стекло, рядом наносят каплю реактива соединяют обе капли стеклянной палочкой, не перемешивая растворы. Через несколько минут рассматривают подмикроскопов образовавшиеся в месте соприкосновения капель кристаллы.

Микрокристаллоскопические реакции, как правило, имеют достаточно низкий предел обнаружения. Для его понижения каплю исследуемого раствора подсушивают или упаривают и только после этого добавляют реактив. Техника выполнения микрокристаллоскопических реакций для разных ионов различна.

Достоинствами этого метода также являются малый расход исследуемого вещества и реактива, быстрота и простая техника выполнения реакций. Недостаток метода – необходимость предварительного удаления из анализируемого раствора всех ионов, мешающих образованию характерных кристаллов.

Капельным анализом выполняют как реакции обнаружения, так и реакции разделения. Проводят анализ на фильтровальной бумаге. Одним из главных достоинств этого метода является низкий предел обнаружения, основанный на капиллярных и адсорбционных явлениях, происходящих в волокнах фильтровальной бумаги. Ионы отличаются друг от друга скоростью диффузии по капиллярам и способностью адсорбироваться. Поэтому при нанесении капли раствора на фильтровальную бумагу происходит накопление и разделение ионов по концентрическим зонам, в которых эти ионы могут быть обнаружены соответствующими реактивами. Так как каждый ион попадает в «свою» зону, его концентрация по сравнению с исходной увеличивается, этим и объясняется повышение чувствительности реакции.

Разделение ионов по зонам позволяет открывать данный ион без предварительного отделения его от других ионов. Таким образом, в условиях капельного анализа неспецифическая реакция становится специфической. Для гарантии полного разделения ионов по зонам часто на фильтровальную бумагу предварительно наносят «подстилку» – каплю реагента, который дает с мешающими ионами труднорастворимые соединения, сосредотачивающиеся в центре.

Капельный анализ дает возможность анализировать смеси ионов дробным методом, что сокращает время анализа и затрачиваемый объем реагирующих веществ.

Для выполнения реакции капиллярной пипеткой набирают такой объем исследуемого раствора, который удерживается капиллярными силами (капля не должна висеть на кончике капилляра). Затем вертикально поставленный капилляр плотно прижимают к листу фильтровальной бумаги, при этом на бумаге должно получиться влажное пятно диаметром в несколько миллиметров. Затем пипетку быстро удаляют, а к центру влажного пятна, соблюдая те же правила, прикасаются другой капиллярной пипеткой с соответствующим реактивом.

Если анализ не требует разделения ионов, капельные реакции можно выполнять на предметном или часовом стекле и на капельной пластинке.

## 1.1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ

В качественном химическом анализе преимущественно имеют дело с водными растворами электролитов, поэтому аналитическими реакциями открывают образующиеся при диссоциации катионы и анионы. В форме катионов существуют элементы различных групп периодической системы (IA, IB, II A, III B, IIIA, IVA, VIII), поэтому и аналитические свойства катионов различны. Однако с помощью групповых реактивов из общей смеси катионов можно выделить отдельные группы катионов со сходными аналитическими свойствами – *аналитические группы*. Групповые реактивы могут быть осадителями, избирательно осаждающими катионы определенной группы в виде различных соединений (карбонатов, сульфидов, хлоридов, сульфатов, фосфатов, гидроксидов и др.), или реагентами, селективно выделяющими из смеси труднорастворимых веществ группу растворимых соединений (растворимых комплексов и амфотерных гидроксидов и т. д.). Применение разнообразных групповых реактивов позволило разработать различные аналитические классификации катионов (и анионов). Наибольшее распространение получили сульфидная, кислотнo-основная и аммиачно-фосфатная классификации.

Сульфидная классификация, предложенная еще Н. А. Меншуткиным, основана на различной растворимости сульфидов, карбонатов и хлоридов. По этой классификации все катионы делят на пять аналитических групп. Сероводородный метод анализа, основанный на сульфидной классификации, имеет два основных недостатка: токсичность сероводорода требует специально оборудованных химических лабораторий; выполнение анализа отнимает много времени.

**Кислотнo-основная классификация** основана на различной растворимости гидроксидов, хлоридов, сульфатов. Групповыми реактивами этого метода являются растворы кислот и оснований. По кислотнo-основной классификации катионы делят на шесть аналитических групп (табл. 1).

## Кислотно-основная классификация катионов

№ группы	Катионы	Название группы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $[\text{Hg}_2^{2+}]$	Хлоридная	2М HCl	Образование малорастворимых хлоридов
II	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	Сульфатная	2М $\text{H}_2\text{SO}_4$	Образование малорастворимых в воде и кислотах сульфатов
III	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$	Амфолитная	2М NaOH	Образование растворимых солей типа $\text{NaAlO}_2$ , $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ , $\text{NaCrO}_2$ , $\text{Na}_2\text{SnO}_2$
IV	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$	Гидроксидная	2М NaOH	Образование малорастворимых гидроокисей
V	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	Аммиакатная	2М $\text{NH}_4\text{OH}$ (избыток)	Образование растворимых комплексов – аммиакатов
VI	$\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Растворимая	Нет группового реагента	Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде

Выполнение анализа по кислотно-основной схеме имеет определенные преимущества:

- используются кислотно-основные свойства элементов, способность к комплексообразованию, амфотерность гидроксидов, что обусловлено их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева;
- исключается токсичное действие сероводорода;
- сокращаются затраты времени на анализ.

Недостатком этой классификации является некоторая нечеткость в разделении катионов на аналитические группы. Так, ионы  $\text{Pb}^{2+}$ , относящиеся к I группе, осаждаются групповым реактивом в виде  $\text{PbCl}_2$  не полностью вследствие его значительной растворимости. Поэтому эти ионы частично переходят во II группу и осаждаются в виде  $\text{PbSO}_4$ . Некоторые операции этого метода достаточно трудоемки, например перевод сульфатов  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$  в соответствующие карбонаты. Кислотно-основный метод (как и сероводородный) значительно осложняется присутствием  $\text{PO}_4^{3-}$  –иона, поэтому при наличии этого иона приобретает определенные преимущества аммиачно-фосфатный метод.

### Лабораторный практикум по химическому анализу

Лабораторный практикум по качественному химическому анализу выполняется на основе кислотно-основной классификации катионов. Этот практикум включает в себя лабораторные работы двух типов: изучение реакций для катионов, входящих в каждую аналитическую группу, и изучение систематического хода анализа смеси катионов нескольких групп. Частные качественные реакции позволяют изучить аналитические свойства получаемых в результате реакций соединений, выяснить влияние конкретных условий выполнения реакций (температура, pH, концентрация реагента).

Лабораторные работы по систематическому ходу анализа выполняются в виде контрольной задачи, в которой используются навыки, приобретенные при выполнении качественных реакций.

Перед выполнением лабораторной работы по качественным реакциям студент пишет конспект, в который должны быть занесены:

1. дата выполнения работы;
2. название работы;
3. качественные реакции, без указания аналитического эффекта.

После выполнения лабораторной работы необходимо занести в конспект свои наблюдения (см. табл. 2) в графу «внешний эффект».

**Таблица 2**

**Форма записи при изучении аналитических реакций ионов**

Изучаемый ион	№ группы	Реактив	Уравнение реакции	Условия проведения	Внешний эффект
---------------	----------	---------	-------------------	--------------------	----------------

В отчете по анализу контрольной задачи смеси катионов должно содержаться:

1. Дата выполнения работы.
2. Название работы.
3. Ход анализа смеси катионов, содержащихся в конкретной задаче, полученной студентом. Реакции, которые давали аналитический эффект.
4. Вывод о наличии в задаче тех или иных катионов.

Результаты анализа смеси катионов также необходимо представить в виде схемы. Схема должна включать в себя основные этапы проведения анализа, реагенты, которыми действуют на смесь, условия проведения реакций, а также ионы, составляющие осадок или центрифугат (см. рис. 1).

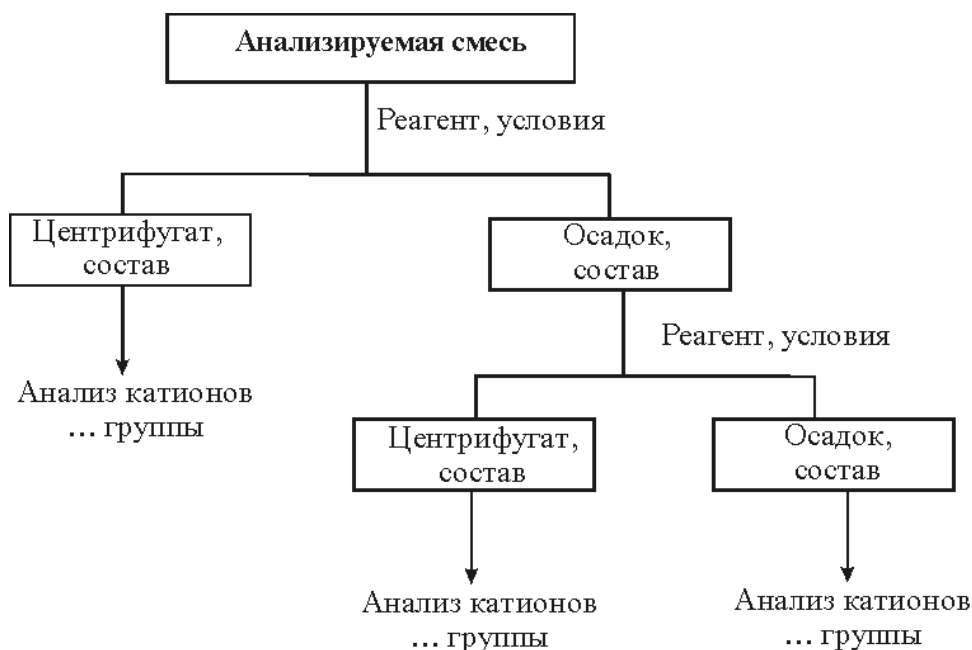


Рис. 1. Схема анализа контрольной задачи смеси катионов.

*Метрологические основы химического анализа*  
*Основные этапы анализа. Обработка результатов измерений*

Любая методика химического анализа имеет своей задачей *извлечение информации о веществе* с использованием тех или иных средств измерений. Таким образом, методика

анализа есть сложная, многостадийная *измерительная процедура*. Именно на стадии измерения (и последующей обработки и интерпретации результатов) ярко проявляется глубокое внутреннее единство самых различных методов анализа, а закономерности измерения химических величин имеют фундаментальное значение для всех разделов аналитической химии, составляя, по существу, ее философский базис. Изучением общих вопросов, связанных с измерением, обработкой и интерпретацией результатов химического анализа занимается специальный раздел аналитической химии, называемый *химической метрологией*.

Метрология химического анализа (от греч. metron-мера и logos-слово, учение), учение о математической обработке результатов химического анализа. Основная, особенность аналитических определений состоит в том, что их результат зависит от общего химического состава и физических свойств анализируемого объекта (так называемый матричный эффект). Поэтому, направления методике определения  $\text{Cu}$  в стали нельзя использовать для определения  $\text{Cu}$  в руде. Кроме того, анализ, как правило, многостадийный процесс. Сначала обычно отбирают пробу, часто эту пробу разлагают (вскрывают), затем иногда следует разделение компонентов, концентрирование и другие операции. Заключительная стадия анализа включает измерения аналитического сигнала-физической величины (например, интенсивности спектральных линий, силы электрического тока), с которой корреляционно связано содержание определяемого компонента, и расчет - переход от значения сигнала к содержанию. Каждая из стадий характеризуется своей погрешностью, которая входит в общую погрешность анализа.

#### **Химические величины, способы их выражения и измерения. Аналитический сигнал, градуировочная функция**

Основной химической величиной является *количество вещества ( $n$ )*, а основной единицей ее измерения - *моль*. По определению, 1 моль - это количество вещества, содержащее столько частиц, сколько атомов содержится в 0.012 кг изотопно чистого простого вещества  $^{12}\text{C}$ . Оно составляет приблизительно  $6.02045 \cdot 10^{23}$  частиц. Таким образом, по смыслу количество вещества есть *число частиц*, составляющих вещество. Эту величину не следует отождествлять ни с массой, ни с объемом, ни с какими-либо иными физическими характеристиками.

Наряду с количеством вещества в химии широко используют и производные от него величины. Важнейшая из них - *концентрация ( $c$ )*, представляющая собой количество вещества в единице объема.

С понятиями систематической и случайной погрешностей тесно связаны два важнейших метрологических понятия - *правильность* и *воспроизводимость* (или, по современной терминологии, *прецизионность*). Правильностью называется качество результатов измерения (или измерительной процедуры в целом), характеризующее малость (близость к нулю) систематической погрешности, воспроизводимостью (прецизионностью) - качество, характеризующее малость случайной погрешности. Иными словами, правильность результатов - это их несмещенность, а воспроизводимость - их стабильность. Обобщающее понятие, характеризующее малостью любой составляющей неопределенности, как систематической, так и случайной, - называется *точностью*. Мы назовем результаты точными только в том случае, если для них мала как систематическая, так и случайная погрешность. Таким образом, правильность и воспроизводимость - это две составляющие точности, называемые поэтому *точностными характеристиками*.

В химической метрологии традиционно принято оценивать точностные характеристики по отдельности. Рассмотрим основные способы количественной оценки воспроизводимости и правильности результатов химического анализа.

#### **Случайная погрешность: численные характеристики воспроизводимости**

Воспроизводимость характеризует степень рассеяния данных относительно среднего значения. Поэтому для оценки воспроизводимости необходимо предварительно вычислить среднее  $\bar{x}$  из серии результатов повторных (параллельных) измерений  $x_1, x_2, \dots, x_n$ :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} . \quad (9)$$

Отметим, что в обрабатываемой серии должны отсутствовать *промахи* - отдельные значения, резко отличающиеся от остальных и, как правило, полученные в условиях грубого нарушения измерительной процедуры (методики анализа). Поэтому прежде всего (еще до вычисления среднего) следует с помощью специальных статистических тестов (с. 23) и, если возможно, путем детального изучения условий эксперимента проверить серию данных на наличие промахов и, при обнаружении таковых, исключить их из рассмотрения.

В качестве меры разброса данных относительно среднего чаще всего используют *дисперсию*

$$V(x) = s^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (10)$$

и производные от нее величины - (абсолютное) *стандартное отклонение*

$$s(x) = \sqrt{V(x)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (11)$$

и *относительное стандартное отклонение*

$$s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}} . \quad (12)$$

По смыслу дисперсия - это усредненная величина квадрата отклонения результата измерения от своего среднего значения. Несмотря на то, что числитель выражения (10) содержит  $n$  слагаемых, знаменатель равен  $n-1$ . Причина состоит в том, что среди  $n$  слагаемых числителя только  $n-1$  независимых (поскольку по  $n-1$  значениям  $x_i$  и среднему  $\bar{x}$  всегда возможно вычислить недостающее  $n$ -е слагаемое). Величина знаменателя в выражении (10) обозначается  $f$  (или  $\nu$ ) и называется *числом степеней свободы* дисперсии  $s^2(x)$ . Оно играет очень важную роль при статистической проверке различных гипотез (с. 17).

В химическом анализе для характеристики воспроизводимости обычно используют не дисперсию, а абсолютное или, чаще всего, относительное стандартное отклонение. Это объясняется соображениями практического удобства. Размерности  $s(x)$  и  $x$  совпадают, поэтому абсолютное стандартное отклонение можно непосредственно сопоставлять с результатом анализа. Величина же  $s_r(x)$  - безразмерная и потому наиболее наглядная. С помощью относительных стандартных отклонений можно сравнивать между собой воспроизводимости не только конкретных данных, но и различных методик и даже методов в целом.

Среди всех существующих методов химического анализа наилучшие воспроизводимости (т.е. наименьшие  $s_r$ ) характерны прежде всего для "классических" химических методов анализа - титриметрии и, особенно, гравиметрии. В оптимальных условиях типичные величины  $s_r$  для них составляют порядка  $n \cdot 10^{-3}$  (десятые доли процента). Среди инструментальных методов такой же (а в ряде методик - и более высокой) воспроизводимостью обладает кулонометрия, особенно в прямом варианте (до  $n \cdot 10^{-4}$ ). Большинство прочих инструментальных методов характеризуются величинами  $s_r$  от 0.005 до 0.10. Методы с еще более низкой воспроизводимостью относятся к полуколичественным.

Несмотря на невысокую точность, они часто обладают другими достоинствами: исключительной простотой, экспрессностью, экономичностью (тест-методы). Они бывают очень полезны, например, для быстрой оценки состояния окружающей среды.

Подчеркнем, что любые величины  $s_r$ , приводимые для методик (тем более методов) в целом, являются лишь ориентировочными и обычно относятся лишь к *оптимальным* условиям их выполнения. В иных условиях, особенно при понижении содержания определяемого компонента (с. 32), эти величины могут быть значительно (на порядок и более) выше.

### Случайная погрешность: интервальная оценка

Вклад случайной погрешности в общую неопределенность результата измерения можно оценить с помощью методов теории вероятностей и математической статистики.

Ввиду наличия случайной погрешности одна и та же величина  $x$  при каждом последующем измерении приобретает новое, непрогнозируемое значение. Такие величины называют *случайными*. Случайными величинами являются не только отдельные результаты измерений  $x_i$ , но и средние  $\bar{x}$  (а также дисперсии  $s^2(x)$  и все производные от них величины). Поэтому  $\bar{x}$  может служить лишь *приближенной* оценкой результата измерения. В то же время, используя величины  $\bar{x}$  и  $s^2(x)$ , возможно оценить *диапазон* значений, в котором с заданной вероятностью  $P$  может находиться результат. Эта вероятность  $P$  называется *доверительной вероятностью*, а соответствующий ей интервал значений - *доверительным интервалом*.

Строгий расчет границ доверительного интервала случайной величины возможен лишь в предположении, что эта величина подчиняется некоторому известному *закону распределения*. Закон распределения случайной величины - одно из фундаментальных понятий теории вероятностей. Он характеризует относительную долю (частоту, вероятность появления) тех или иных значений случайной величины при ее многократном воспроизведении. Математическим выражением закона распределения случайной величины служит ее *функция распределения* (функция плотности вероятности)  $p(x)$ . Например, функция распределения, изображенная на рис. 3, означает, что для соответствующей ей случайной величины  $x$  наиболее часто встречаются значения вблизи  $x=10$ , а большие и меньшие значения встречаются тем реже, чем дальше они отстоят от 10.

В качестве примера не случайно приведена колоколообразная, симметричная функция распределения. Именно такой ее вид наиболее характерен для результатов химического анализа. В большинстве случаев закон распределения результатов химического анализа можно удовлетворительно аппроксимировать так называемой *функцией нормального (или гауссова) распределения*:

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} . \quad (13)$$

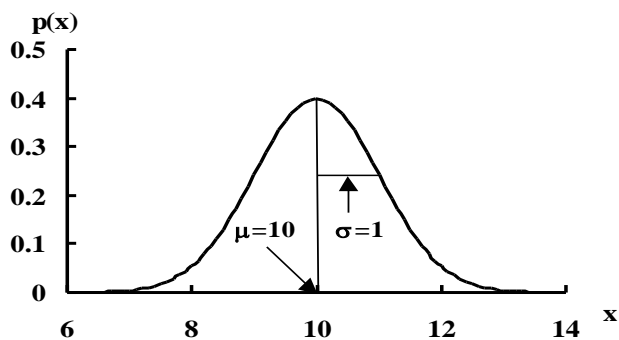


Рис. 3. Функция нормального распределения случайной величины  $x$  с параметрами  $\mu=10$  и  $\sigma=1$ .

характеризует положение максимума кривой, т.е. собственно *значение* результата анализа, а параметр  $\sigma$  - ширину "колокола", т.е. *воспроизводимость* результатов. Можно показать, что среднее  $\bar{x}$  является приближенным значением  $\mu$ , а стандартное отклонение  $s(x)$  - приближенным значением  $\sigma$ . Естественно, эти приближения тем точнее, чем больше объем экспериментальных данных, из которых они рассчитаны, т.е. чем больше число параллельных измерений  $n$  и, соответственно, число степеней свободы  $f$ .

В предположении подчинения случайной величины  $x$  нормальному закону распределения ее доверительный интервал рассчитывается как

$$x \pm t(P, f)s(x) . \quad (14)$$

Ширина доверительного интервала нормально распределенной случайной величины пропорциональна величине ее стандартного отклонения. Численные значения коэффициентов пропорциональности  $t$  были впервые рассчитаны английским математиком У.Госсетом, подписывавшим свои труды псевдонимом Стьюдент, и потому называются *коэффициентами Стьюдента*. Они зависят от двух параметров: доверительной вероятности  $P$  и числа степеней свободы  $f$ , соответствующего стандартному отклонению  $s(x)$ .

**Пример 1.** Для серии значений объемов титранта, равных 9.22, 9.26, 9.24 и 9.27 мл, рассчитать среднее и доверительный интервал среднего при  $P=0.95$ .

**Решение.** Среднее значение равно  $\bar{x} = \frac{9.22 + 9.26 + 9.24 + 9.27}{4} = 9.248$  мл. Стандартное отклонение равно

$$s(x) = \sqrt{\frac{(9.22 - 9.248)^2 + (9.26 - 9.248)^2 + (9.24 - 9.248)^2 + (9.27 - 9.248)^2}{4 - 1}} = 0.0222 \text{ мл.}$$

Табличное значение коэффициента Стьюдента  $t(P=0.95, f=3)=3.18$ . Доверительный интервал составляет  $9.248 \pm \frac{3.18 \cdot 0.0222}{\sqrt{4}} = 9.248 \pm 0.035 = 9.25 \pm 0.04$  мл (полученный результат

округляем так, чтобы полуширина доверительного интервала содержала только *одну* значащую цифру).

При расчете доверительного интервала встает вопрос о выборе доверительной вероятности  $P$ . При слишком малых значениях  $P$  выводы становятся недостаточно надежными. Слишком большие (близкие к 1) значения брать тоже нецелесообразно, так как в этом случае доверительные интервалы оказываются слишком широкими, малоинформативными. Для большинства химико-аналитических задач оптимальным

значением  $P$  является 0.95. Именно эту величину доверительной вероятности (за исключением специально оговоренных случаев) мы и будем использовать в дальнейшем.

Подчеркнем еще раз, что величина доверительного интервала сама по себе позволяет охарактеризовать лишь *случайную* составляющую неопределенности. Оценка систематической составляющей представляет собой самостоятельную задачу.

### **Систематическая погрешность: общие подходы к оценке**

Оценка правильности результатов анализа - проблема значительно более трудная, чем оценка воспроизводимости. Как видно из предыдущих разделов, для оценки воспроизводимости достаточно иметь только серию параллельных результатов измерения. Для оценки же правильности необходимо сравнение результата измерения с истинным значением. Строго говоря, такое значение никогда не может быть известно. Однако для практических целей можно вместо истинного использовать любое значение, систематическая погрешность которого пренебрежимо мала. Если при этом и случайная погрешность также пренебрежимо мала, то такое значение можно считать точной величиной (константой) и постулировать в качестве истинного. Величина, принимаемая за истинное значение, называется *действительной величиной* и обозначается  $a$ .

Важнейшие способы получения информации о действительном (или, по крайней мере, не содержащем систематической погрешности) значении содержания определяемого компонента в анализируемом образце состоят в следующем.

1. Данные независимого анализа. Образец анализируют повторно, используя другую методику анализа, о которой известно (из опыта практического применения), что она не содержит систематической погрешности. При этом важно, чтобы такая методика была действительно независима от проверяемой, т.е. чтобы она по возможности принадлежала к другому методу и не содержала общих операций пробоподготовки. Еще лучше, если такой сравнительный анализ проводят в другой лаборатории, особенно официально аккредитованной.

2. Способ "введено - найдено". В этом случае аналитик сам готовит для анализа образец с известным содержанием определяемого компонента. Полученный результат ("найдено") сравнивают с заданным содержанием ("введено").

3. Использование стандартных образцов. В качестве объекта анализа выбирают подходящий СО, а данные о содержании определяемого компонента берут из паспорта СО.

После получения тем или иным способом независимых данных о содержании определяемого компонента их необходимо сравнить с результатами, полученными с помощью проверяемой методики. Эта задача тоже далеко не так проста и требует отдельного рассмотрения.

#### **Обязательно вычисляемые характеристики:**

**1. Среднее значение случайной величины (оценка матожидания, среднее арифметическое, выборочное среднее):**

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

используется для вычисления среднего из *равноточных* результатов.

"**Равноточные**" означает, что они имеют одинаковую дисперсию. Они определены одним и тем же методом, либо разными методами, но обеспечивающими практически одинаковую точность.

Для **неравноточных результатов**, полученных разными методами, имеющими заметно разную ошибку,

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

где  $p_i$  — статистический вес  $i$  результата. Вес  $p_i$  учитывает **неравноточность** методов измерений и равен  $p_i = A/s_i^2$ , где  $s_i^2$  — дисперсия измерений данным методом,  $A$  — произвольная постоянная, одинаковая для всей выборки.

В частности, можно положить  $A = 1$ .

Учет **неравноточности** необходим при определении одной величины разными способами. Еще раз подчеркнем, что усреднять имеет смысл только измерения **одной и той же величины**, например, содержание определенного компонента в данном образце.

**2. Выборочная дисперсия (оценка дисперсии  $s^2$ )**

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

**3. Стандартное отклонение единичного измерения (среднеквадратичное отклонение, standard deviation, SD)**

$$s = \left( \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right)^{1/2}$$

Это основная характеристика разброса результатов от опыта к опыту.

Она зависит от выбранного метода и при неограниченном увеличении числа измерений сохраняет ненулевое значение.

Фактически характеризует **воспроизводимость** результатов. В аналитической химии часто применяют также относительное стандартное отклонение

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

**4. Стандартное отклонение средней величины**

$$s_{\bar{x}} = \left( \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \right)^{1/2}$$

Поскольку среднее значение  $\bar{x}$  получено из ограниченного числа результатов измерений (выборки), каждый из которых имеет погрешность, то оно тоже не является точным, т.е. содержит погрешность. Величина  $s_{\bar{x}}$  служит мерой этой неопределенности. Фактически она характеризует разброс значений  $\bar{x}$ , вычисляемых для многих выборок того же объема. При неограниченном возрастании объема выборки ( $n \rightarrow \infty$ )  $s_{\bar{x}} \rightarrow 0$ . Иначе говоря, увеличение числа измерений ведет к снижению случайной погрешности  $\bar{x}$  (увеличивает точность). Это снижение пропорционально  $(n)^{1/2}$ .

**Сравнение результатов обработки двух выборок.**

Например, одна и та же величина измеряется при помощи разных методов или разными людьми. Возникают вопросы: можно ли объединить обе выборки для совместной обработки, или между результатами есть значимое различие. Пусть есть две выборки:  $\{x_1, x_2 \dots x_n\}$  из  $n$  точек и  $\{y_1, y_2 \dots y_m\}$  из  $m$  точек. Статистические критерии позволяют ответить на вопрос: могут ли эти две выборки принадлежать одной генеральной совокупности или это маловероятно.

**Схема решения:**

1) рассчитывают характеристики для обеих выборок

$\bar{x}, s_x, s_{\bar{x}}, \bar{y}, s_y, s_{\bar{y}}$ .

2) При помощи **F — критерия** сравнивают оценки дисперсий выборок. Для этого рассчитывают величину

$$F = (s_x)^2 / (s_y)^2,$$

причем в числителе стоит та оценка  $s^2$ , которая больше.

Из таблиц находят  $F_{\text{табл}}(P_{\text{дов}}, f', f'')$ , где  $P_{\text{дов}}$  — доверительная вероятность;  $f' = n - 1, f'' = m - 1$ .

Если  $F \leq F_{\text{табл}}(P_{\text{дов}}, f', f'')$ , то можно переходить к следующему этапу,

если же  $F > F_{\text{табл}}(P_{\text{дов}}, f', f'')$ , то нельзя, и сравнение заканчивается поскольку выборки значимо различаются по дисперсии.

**Значения критерия Фишера  $F_{\text{табл}}(f', f'')$  для  $P_{\text{дов}} = 0,95$ .**

$f''$	$f'$					
	2	3	4	5	6	$\infty$
2	19,0	19,2	19,3	19,3	19,3	19,5
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	3,67
$\infty$	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,00

3) проверяют различие между  $\bar{x}$  и  $\bar{y}$  при помощи **объединенного t-критерия (Стьюдента)**. Если выполняется неравенство

$$|\bar{x} - \bar{y}| \leq t(P_{\text{дов}}, f) \sqrt{\frac{(n-1)s_x^2 + (m-1)s_y^2}{n+m-2}} \cdot \sqrt{\frac{n+m}{nm}}$$

где  $f = n + m - 2$  и  $t(P_{\text{дов}}, f)$  — табличная величина критерия Стьюдента для доверительной вероятности  $P_{\text{дов}}$  и  $f$  степеней свободы,

то значимого различия между выборками нет и их можно объединить.

После объединения выборок нужно заново рассчитать все характеристики.

Если неравенство не выполнено, то значимое различие есть и объединять выборки нельзя.

**Чувствительность, селективность и их характеристики**

**Т о ч н о с т ь**-качеств. характеристика анализа, отражающая близость результатов к истинным значениям; высокой точности соответствуют малые систематич. и случайные погрешности, т.е. правильность и высокая воспроизводимость.

Точность результатов анализа в целом и ее отдельные составляющие, правильность и воспроизводимость, могут сильно изменяться в зависимости от состава образца. При уменьшении содержания определяемого компонента и при увеличении содержания посторонних компонентов точностные характеристики непрерывно ухудшаются, и с какого-то момента определение, а затем и обнаружение компонента оказывается вообще

невозможным. Работоспособность методики в таких "экстремальных", неблагоприятных для анализа условиях характеризуют два важнейших понятия химической метрологии - *чувствительность* и *селективность*.

Качество методики анализа, характеризующее возможность определения или обнаружения вещества в области его малых содержаний, называется чувствительностью, а в присутствии посторонних компонентов - селективностью (избирательностью). Рассмотрим основные численные характеристики чувствительности и селективности.

### 2.1. Статистическая обработка результатов повторных определений

Методика такой обработки подробно описана в методическом пособии по гравиметрическому анализу. Поэтому, здесь приводятся только основные расчетные формулы и форма записи результатов выполнения математической обработки:

$$X = 1/n (X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n) \quad (16); \quad S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2 / (n-1)} \quad (17);$$

$$E = S \times t_{p,n} = \sqrt{n} \quad (18).$$

$X_1, X_2$  и т.д. – результаты повторных определений,  $n$  – число параллельных определений,  $S$  – стандартное отклонение,  $Sr$  - относительное стандартное отклонение  $E$  - полуширина доверительного интервала,  $t_{p,n}$  – коэффициент Стьюдента.

Таблица 2.1.

Результаты статистической обработки параллельных определений железа  
( $n=4$ ;  $P=0,95$ ;  $t=3,18$ )

№ n/n	$X_i$	$\bar{x}$	$\bar{x} - X_i$	$(\bar{x} - X_i)^2$	S	Sr	Найдено, мг.
1	$X_1=28,36$	28,35	0,01	0,0001	0,071	0,002	28,35 ± 0,11
2	$X_2=28,43$		0,08	0,0064			
3	$X_3=28,33$		0,02	0,0004			
4	$X_4=28,26$		0,09	0,0081			

## ЛЕКЦИЯ 2

**Кисотно-основное равновесие. Современные понятия о кислотах и основаниях.**

**Кисотно-основное равновесие в растворах солей. Буферные растворы**

Опыт показывает, что при протекании любой химической реакции **при определенных внешних условиях** (например, при постоянной температуре и постоянном общем давлении или же при постоянной температуре и постоянном общем объеме) рано или поздно наступает такое состояние, когда соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ становится постоянным, вполне определенным для данной температуры, и сохраняется таким до тех пор, пока не будет изменена температура. Подобное состояние соответствует состоянию устойчивого **химического равновесия**. При этом концентрации (или активности) реагентов (как исходных веществ, так и продуктов реакции) называются **равновесными концентрациями (или равновесными активностями)**. При химическом равновесии реакции не останавливаются - они продолжают протекать как в прямом, так и в обратном направлении, однако изменение концентрации всех реагентов за счет протекания реакции в прямом направлении компенсируется изменением их концентраций вследствие протекания реакции в обратном направлении, т. е. химическое равновесие является **динамическим**. Состояние химического равновесия может достигаться различными путями: можно ввести в систему только

исходные вещества, или же только продукты реакции, или же произвольную смесь исходных веществ и продуктов реакции - в любом случае через некоторое время в результате протекания реакции в том или ином направлении концентрации реагентов достигнут равновесных значений.

Химическое равновесие характеризуется также **подвижностью**.

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 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 (или сдвиге)** химического равновесия в сторону образования либо исходных веществ, либо продуктов реакции.

При изменении температуры соотношение между равновесными концентрациями реагентов меняется. Однако если первоначальная температура изменена до какой-то другой **постоянной** температуры, то в системе через некоторое время вследствие самопроизвольного протекания реакции в том или ином направлении снова будет достигнуто состояние химического равновесия, но уже при другом соотношении равновесных концентраций.

Таким образом, состояние химического равновесия при любой постоянной температуре характеризуется **определенным постоянным соотношением** равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ. Существенно, что постоянным сохраняется именно определенное **соотношение** между равновесными концентрациями реагентов, хотя самивеличины равновесных концентраций продуктов реакции и исходных веществ могут быть различными, что зависит от количеств реагентов, введенных в систему.

Для одной и той же реакции при постоянной температуре состояние химического равновесия может достигаться с различной скоростью, в зависимости от соотношения исходных количеств реагентов. Иногда для ускорения достижения состояния химического равновесия в систему вводят кроме реагентов другие вещества - катализаторы, которые, не изменяют постоянства соотношения равновесных концентраций реагентов, изменяют в одинаковое число раз скорости прямой и обратной реакций, что и приводит к изменению времени достижения состояния химического равновесия.

Итак, **состояние химического равновесия характеризуется постоянством соотношения равновесных концентраций всех продуктов реакции исходных веществ при постоянной температуре, динамичностью, подвижностью, возможностью самопроизвольного достижения равновесия с разных сторон - либо со стороны исходных веществ (когда для проведения реакции берутся только исходные вещества), либо со стороны продуктов реакции (когда в систему вводятся только продукты реакции).**

Указанное соотношение равновесных концентраций выражается через константу равновесия. Особенности истинного равновесия **в качественной форме** отражается **принципом смещения подвижного равновесия**, известным как **принцип Ле Шателье-Брауна**. Этот хорошо известный принцип можно формулировать, например, следующим образом: **если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого химического равновесия, оказывать внешнее воздействие, то в системе начнут самопроизвольно осуществляться процессы в таком направлении, которое ослабляет влияние внешнего воздействия, а само равновесие сместится в том же направлении.**

Так, например, повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса, а понижение температуры - в сторону протекания экзотермического процесса. При повышении давления в системе начинают самопроизвольно протекать процессы, сопровождающиеся уменьшением ее объема, а при понижении давления - процессы, сопровождающиеся увеличением объема системы.

Принцип смещения подвижного равновесия впервые сформулировал в 1884 г. французский физико-химик и металлург Анри Луи Ле Шателье (1850-1936). Несколько позже - в 1887-1888 г.г. его обосновал немецкий ученый Ф. Браун.

Формулировка Ле Шателье: «Любая система, находящаяся в состоянии устойчивого химического равновесия, будучи подвергнута влиянию внешнего воздействия, которое стремится изменить либо температуру, либо конденсированность (давление, концентрацию, число молекул в единице объема) всей системы или некоторых ее частей, может подвергнуться только тем изменениям, которые, если бы они происходили сами по себе, вызвали бы изменение температуры или конденсированности, противоположное по знаку тому изменению, которое вызывается внешним воздействием».

Формулировка Ф. Брауна: «Переход в новое состояние равновесия всегда имеет такой характер, что то произвольно произведенное изменение одной из переменных, которое вызывает переход, при самопроизвольном переходе убывает по абсолютной величине. Изменяющаяся система, находящаяся в устойчивом равновесии, таким образом, одновременно является и самоуспокаивающейся».

Однако принцип смещения подвижного равновесия не позволяет проводить количественные расчеты, которые оказались возможными только после термодинамического обоснования **закона действующих масс**.

### Константа химического равновесия

В 1864-1867 г.г. норвежские ученые К. М. Гульдберг (1836-1902) и П. Вааге (1833-1900) установили **закон действующих масс**, который на современном языке можно сформулировать следующим образом: **скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам**.

Так, для протекающей в растворе реакции



скорость прямой реакции  $v_1 = k_1 c_A^a c_B^b$ , а скорость обратной реакции  $v_2 = k_2 c_D^d c_E^e$ , где  $k_1$  и  $k_2$  - коэффициенты пропорциональности (константы скорости прямой и обратной реакций), постоянные при данной температуре;  $c_A$  и  $c_B$  - концентрации (в данный момент времени) исходных веществ А и В;  $c_D$  и  $c_E$  - концентрации (в данный момент времени) продуктов реакции D и E;  $a, b, d, e$  — стехиометрические коэффициенты.

В дальнейшем оказалось, что в сформулированной выше форме закон действующих масс справедлив **только для элементарных реакций**, т. е. для таких, которые осуществляются непосредственно в акте столкновения реагирующих частиц. Для реакций, не являющихся элементарными, показатели степеней при концентрациях в выражениях для скоростей химических реакций часто не равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам, т. е. часто  $v_1 = k_1 c_A^{v_1} c_B^{v_2}$ , и  $v_2 = k_2 c_D^{v_3} c_E^{v_4}$ , где  $v_1 \neq a, v_2 \neq b, v_3 \neq d, v_4 \neq e$ .

При протекании любой реакции при постоянной температуре рано или поздно наступит состояние химического равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций равны. Предположим, что реакция (2.7) - элементарная. Тогда в соответствии с законом действующих масс  $v_1 = k_1 c_A^{v_1} c_B^{v_2}$ ,  $v_2 = k_2 c_D^{v_3} c_E^{v_4}$ . При равновесии  $v_1 = v_2$ , т.е.

$$k_1 c_A^{v_1} c_B^{v_2} = k_2 c_D^{v_3} c_E^{v_4} \text{ и } k_1 / k_2 = c_D^{v_3} c_E^{v_4} / c_A^{v_1} c_B^{v_2},$$

где все концентрации **-равновесные**. Поскольку при постоянной температуре  $k_1 = const$  и  $k_2 = const$ , то и их отношение  $k_1 / k_2 = const$ . Обозначим эту константу через  $K_c$ , тогда

$$K_c = \frac{c_D^{v_3} c_E^{v_4}}{c_A^{v_1} c_B^{v_2}}. \quad (2.8)$$

Величина  $K_c$ , характеризующая при постоянной температуре (и постоянном объеме) постоянство соотношений равновесных концентраций реагентов, была названа Ванг-Гоффом **константой химического равновесия** или **константой равновесия**.

Из изложенного очевидно, что рассмотренным способом можно ввести выражение (2.8) для константы равновесия **только в случае элементарных реакций**. Однако практически все аналитические реакции не являются элементарными, а протекают довольно сложно, в несколько стадий. Оказывается, что для любой реакции, в том числе и для аналитических реакций, можно получить выражение константы химического равновесия на **основании строгого термодинамического рассмотрения**, которое приводит к следующему соотношению для константы химического равновесия реакции (2.7):

$$K_a = \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b} \quad (2.9)$$

где  $a_A, a_B, a_D, a_E$  - **равновесные активности** веществ А, В, D и E соответственно;  $K_a$  - **константа химического равновесия** для реакции (2.7), выраженная через равновесные активности реагентов.

Величина  $K_a$  называется **истинной термодинамической константой химического равновесия**; она зависит только от природы реакции (природы реагентов) и температуры и не зависит от концентраций.

Понятие химического равновесия и константы химического равновесия справедливы как для гомогенных, так и для гетерогенных систем.

Как мы видели выше, активность  $a_i$  любого  $i$ -го вещества в растворе связана с его концентрацией  $c_i$  соотношением  $a_i = f_i c_i$ , где  $f_i$  - коэффициент активности. В рассматриваемом случае  $a_A = f_A c_A, a_B = f_B c_B, a_D = f_D c_D, a_E = f_E c_E$ . Тогда, подставив эти выражения в формулу (3.11), получаем:

$$K_a = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b} \cdot \frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b},$$

где концентрации всех реагентов — равновесные. Введем обозначения

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b}, K_f = \frac{f_D^d f_E^e}{f_A^a f_B^b}, K_a = K_c K_f$$

и назовем  $K_c$  - функцией концентраций, а  $K_f$  - функцией коэффициентов активностей. Коэффициенты активности зависят от концентрации, а  $K_a$ , как указано выше, - от температуры. Поэтому функция концентраций  $K_c = K_a / K_f$  зависит как от температуры, так и от концентраций. Для предельно разбавленных растворов все  $c_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1, a_i \rightarrow c_i$ , т. е. для предельно разбавленных растворов концентрация по численной величине совпадает с активностью. Следовательно,

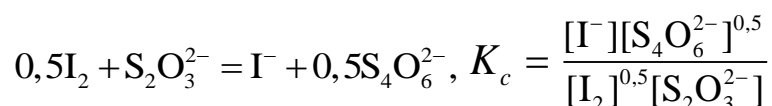
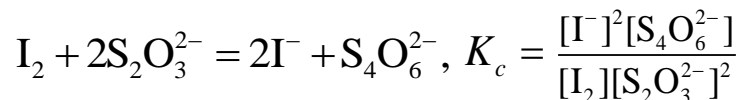
$$\lim K_c = K_a,$$

когда все  $c_i \rightarrow 0$ , т. е. для предельно разбавленных растворов величина (2.8) является **константой химического равновесия**. В этом случае она зависит только от природы химической реакции и температуры. Однако для реальных растворов, как мы знаем, коэффициенты активности реагентов не равны единице, поэтому для реальных растворов, строго говоря, величина  $K_c$  не является константой равновесия и может существенно изменяться не только с температурой, но и с изменением концентраций реагентов (иногда - на несколько порядков). Для каждого постоянного значения ионной силы водного раствора, как следует из правила ионной силы Льюиса и Рендалла и теории растворов сильных электролитов Дебая и Хьюккеля, коэффициенты активности ионов с одинаковым по абсолютной величине зарядом

одинаковы, но изменяются с изменением ионной силы раствора. Поэтому при различной ионной силе раствора значение  $K_c$  будет также различным.

В аналитической химии величину  $K_c$  часто используют в качестве константы равновесия. Из изложенного очевидно, что в таких случаях **необходимо указывать не только температуру, но и ионную силу водного раствора.**

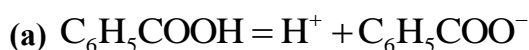
В дальнейшем **равновесные концентрации, выраженные в единицах молярности (моль/л)**, мы часто будем обозначать символами вещества в квадратных скобках, например:  $c_A = [A]$ ,  $c_B = [B]$ ,  $c_D = [D]$ ,  $c_E = [E]$  и т. д. Для одной и той же реакции, записанной разным способом, константа равновесия имеет неодинаковые числовые значения. Так, например, запишем  $K_c$  для реакции иода с тиосульфат-ионом:



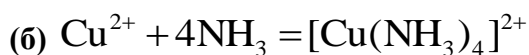
Ясно, что и  $K_a$  и  $K'_c$  константы равновесия одной и той же химической реакции окисления молекулярным иодом тиосульфат-иона до тетрагидрат-иона, однако их числовые значения различны:  $(K'_c)^2 = K_c$ . Поэтому, **приводя числовое значение константы равновесия какой-нибудь химической реакции, необходимо одновременно записывать и уравнение этой реакции.**

Если величина  $K_a$  называется истинной термодинамической константой равновесия (каковой она и является), то величина  $K_c$  называется **концентрационной константой равновесия.**

Поскольку  $K_a$  и  $K_c$  для многих реакций имеют очень высокие или, наоборот, очень низкие значения, то часто приводят не сами эти величины, а их десятичные логарифмы  $\lg K_a$  и  $\lg K_c$  или же показатели (десятичные логарифмы со знаком минус)  $pK_a = -\lg K_a$  и  $pK_c = -\lg K_c$ . Так, например, для реакций диссоциации бензойной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  в водном растворе и образования аммиачного комплекса меди (II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  также в водном растворе при 25 °C можно написать:



$$K_a = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)}{a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})} = 6,3 \cdot 10^{-5}; pK_a = -\lg(6,3 \cdot 10^{-5}) = 4,20;$$



$$K_a = \frac{a([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{NH}_3)^4} = 10^{12,03}; \lg K_a = 12,03.$$

Знание числового значения константы химического равновесия позволяет рассчитать такие важные величины, как степень превращения исходных веществ, равновесный выход продуктов реакции, степень диссоциации исходного вещества.

Под **степенью превращения** исходного вещества в продукты реакции подразумевают отношение количества прореагировавшего вещества (числа молей) к количеству (числу молей) того же вещества, введенного в исходную реакционную смесь.

Под **равновесным выходом** продуктов реакции часто понимают выраженное в процентах отношение количества продуктов реакции (числа молей) к общему количеству реагентов (обычно - к общему числу молей) в равновесной смеси.

За степень диссоциации исходного вещества (не только на ионы) принимают отношение количества продиссоциировавшего вещества к исходному количеству того же вещества.

Для аналитических реакций важна глубина их протекания: чем выше степень превращения исходных веществ в продукты реакции, тем меньше ошибка анализа. Обычно ограничиваются требованием о том, чтобы прореагировало не менее **99,99%** исходного вещества. Это условие позволяет оценить числовое значение константы равновесия аналитической реакции.

Пусть, например, в системе протекает аналитическая реакция



Если исходные концентрации реагентов А и В принять равными единице, то согласно указанному условию после протекания реакции (2.10) равновесные концентрации веществ А и В должны быть равны  $[A] = 10^{-4}$  и  $[B] = 10^{-4}$  (0,01% от единицы). Равновесная концентрация вещества D оказывается равной  $[D] = 1 - 10^{-4} \approx 1$ . Тогда

$$K_c = [D]/[A][B] = 1 / (10^{-4} \cdot 10^{-4}) = 10^8.$$

Итак, чтобы реакция типа (2.10) протекала практически до конца, необходимо соблюдение следующие условия: ее концентрационная константа равновесия была бы не менее  $10^8$ :  $K_c \geq 10^8$ .

Аналогично можно оценить числовое значение константа равновесия для реакций других типов, исходя из требования практически полного превращения исходных веществ в продукты реакции (не менее чем на 99,99%).

Как было показано выше, истинная термодинамическая константа равновесия  $K_a = K_c K_f$  не зависит от концентраций реагентов или коэффициентов активности. Изменение  $K_c$  компенсируется изменением  $K_f$ , так что все произведение  $K_a = K_c K_f$  остается постоянным при постоянной температуре. Если ионная сила раствора постоянна  $I_c = \text{const}$ , то и коэффициенты активности всех ионов сохраняются постоянными ( $f_i = \text{const}$ ) и не зависят от изменений концентраций реагентов, т. е. функция коэффициентов активности - также постоянна:  $K_f = \text{const}$ . В этих условиях, поскольку  $K_a = \text{const}$ , концентрационная константа  $K_c = K_a / K_f$  сохраняет постоянное значение и не зависит от изменения концентраций реагентов, хотя числовые значения  $K_c$  при разной ионной силе раствора будут, конечно, неодинаковыми.

Таким образом, **при постоянной ионной силе раствора концентрационная константа равновесия  $K_c$  не зависит от концентраций реагентов, коэффициентов активности ионов, а зависит только от природы рассматриваемой системы и температуры, т. е. играет роль истинной константы равновесия.** Этим обстоятельством широко пользуются в практических расчетах, поскольку концентрационные константы  $K_c$  бывают известны чаще, чем истинные термодинамические константы равновесия  $K_a$ .

Для поддержания постоянства ионной силы раствора к нему обычно добавляют индифферентные (не участвующие непосредственно в реакции) электролиты, такие, как хлорид калия КСl, нитрат калия  $\text{KNO}_3$  и др., в значительных концентрациях, так чтобы ионная сила раствора имела довольно высокое значение

( $I_c = 1 - 4$ ). При таких высоких значениях ионной силы раствора изменения концентраций реагентов - участников реакции - даже в сравнительно широких пределах почти не сказываются на величине  $I_c$ , остающейся практически постоянной.

Следовательно, при постоянном и достаточно высоком значении ионной силы раствора концентрационную константу равновесия  $K_c$  можно использовать для расчетов (без заметных

погрешностей) равновесных концентраций реагентов и других связанных с ними величин, независимо от того, как сильно отличаются от единицы коэффициенты активности ионов в растворе

### **Кислотно-основное равновесие. современные понятия о кислотах и основаниях .**

Концентрация - содержание растворенного вещества в единице объема или массы раствора или растворителя. Основные способы выражения концентрации: титр / Т / - количество г или мг растворенного вещества в 1 мл раствора; молярность / М / ~ количество, молей растворенного вещества в 1 л раствора; говоря об ионах,

концентрацию выражают количеством г-ионов вещества в 1 л раствора нормальность /N/ - количество г-эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора; моляльность - количество молей растворенного вещества в 1000 г растворителя; массовые / весовые / % - количество г растворенного вещества, в 100 г раствора.

Следует различать аналитическую и равновесную концентрации растворенного вещества, - Аналитическая концентрация - это общая концентрация растворенного вещества / С /. Равновесная концентрация - это концентрация определенной формы растворенного вещества / [ ] /. Квадратные скобки являются выражением молярной концентрации.

Экспериментально установлено, что эффективная концентрация ионов в растворе обычно меньше действительной равновесной концентрации ионов» Эта эффективная / действующая / концентрация растворенного вещества, в соответствии с которой электролит ведет себя в растворе, называется активностью. Например в 0.1 н. растворе HCl, которая диссоциирована практически нацело, равновесная концентрация ионов и H<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> равна 0,1 г-и/л, активность же этих ионов - 0,081 г-и/л, что записывается символами: [H<sup>+</sup>] = [Cl<sup>-</sup>] = 0.1 г-и/л,  $a_{H^+} = a_{Cl^-} = 0,081$  г-и/л, т.е. 0,1 н. раствор HCl ведет себя так, как будто концентрация ионов H<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в нем равна 0,081 г-и/л каждого. Активность - это мера не идеальности раствора. Это вспомогательная расчетная термодинамическая Функция; ото величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения, действительные для идеальных систем, делает эти уравнения применимыми к рассматриваемым растворим. Активность выражается в тех же единицах, что и концентрация.

Главной причиной того, что растворенное вещество ведет себя в растворе не соответственно своей равновесной концентрации являются электростатические силы в растворе, хотя и другие эффекты также оказывают влияние. Поскольку электростатические силы особенно существенны в том случае, когда в растворе имеются заряженные частицы - ионы, то необходимость пользования активностями особенно возникает в растворах электролитов. Возникновение между ионами в растворе силы электростатического притяжения и отталкивания уменьшают скорость движения ионов, уменьшают способность их к химическому взаимодействию, уменьшают осмотические свойства растворов, поэтому активность обычно меньше концентрации. Активность связана с равновесной концентрацией уравнением:

$$a = f [ ] \quad /1.1/$$

f - коэффициент активности, отражающий влияние электростатических сил /и других факторов/ на поведение частицы; это безразмерная величина.

Коэффициент активности является функцией заряда иона /z / и ионной силы раствора /μ /.

$$f = 1 - \frac{1}{2} [ ] \cdot Z^2 / \mu \quad /1.2/$$

В растворах с небольшой ионной силой электростатические силы незначительны, поэтому  $f \approx 1$ ,  $a \approx [ ]$ . Это имеет место в растворах слабых электролитов невысокой концентрации. В растворах с достаточно большой ионной силой коэффициент активности меньше единицы и активность меньше концентрации. В растворах сильных электролитов высокой концентрации /μ > 1/ коэффициент активности может быть больше единицы и активность - больше концентрации. Это объясняется уменьшением количества свободного растворителя, значительная часть которого идет на гидратации ионов, вследствие чего концентрация растворенного вещества /в расчете на свободный растворитель/ как бы повышается. Кроме того, в растворах сильных электролитов высокой концентрации имеет место ассоциация ионов с образованием ионных пар и более крупных групп ионов. Таким образом, коэффициенты активности сначала уменьшаются с увеличением ионной силы раствора, а затем увеличиваются. Для растворов с небольшой ионной силой можно считать, что коэффициенты активности не зависят от природы ионов, и ионы одинакового заряда в

растворах с одним значением ионной силы имеют одни и те же коэффициенты активности /правило ионной силы/. В растворах с большой ионной силой это правило не действует, т.к. начинает сказываться природа ионов.

Коэффициенты активности определяются экспериментально по осмотическим свойствам раствора / осмотическое давление, температура ЗАМЕРЗАНИЯ, Температура кипения, упругость пара/, по э.д.о. а другим свойствам. Вследствие невозможности изолирования одного сорта ионов от другого /катионов от анионов/ экспериментально определяется средний коэффициент активности электролита /  $f_{\pm}$  /. Для электролитов типа АВ и  $A_m B_n$  средние коэффициенты активности равны соответственно:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ \cdot f_{-}} = \sqrt{f_+^m \cdot f_-^n}$$

Дебай и Гюккель /1923/г./ вывела ряд уравнений для вычисления коэффициентов активностей отдельных ионов. Для растворов с небольшой ионной силой  $\leq 0,05$  для одновалентных ионов

$$\lg f = -0.5 Z^2 \sqrt{\mu} \quad /1.3/$$

/пределный закон Дебая и Гюккеля = ПЗДГ/.

Для растворов с большей ионной силой /до 0.1 для одновалентных ионов/:

$$\lg f = -0.5 Z^2 \sqrt{\mu} / 1 + \sqrt{\mu}$$

1,

/1.4/

/расширенный закон Дебая и Гюккеля = РЗДГ/.

Для растворов с еще большей ионной силой уравнения Дебая и Гюккеля усложняются введением эмпирических коэффициентов, связанных с размерами ионов.

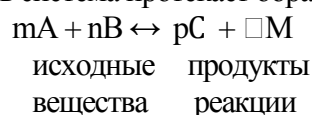
Коэффициенты активности приводятся в справочниках. Коэффициенты активности молекул можно считать равными единице.

Условно принимают, что чистые вещества в жидком и твердом виде находятся в стандартном состоянии и имеют активность, равную единице.

### Закон действия масс.

Все химические реакции можно считать процессами обратимыми, различающимся между собой лишь степенью обратимости, т.е. Реагируют между собой не только исходные вещества, но и продукты реакции. Если бы не протекали обратные реакции, то по прошествии какого-то времени в любой реакционной системе нельзя было бы обнаружить даже следов исходных веществ.

Пусть в системе протекает обратимая реакция:



Скорость химической реакции измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени:

$$V = dC / dt$$

Это есть величина переменная, зависящая от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов и концентраций реагирующих веществ /для газов - от давления/.

/Влияние температуры и катализаторов - самостоятельно/.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению активных концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реакции:

$$V_{A,B} = k_1 \cdot a_A^m \cdot a_B^n$$

$$V_{C,D} = k_2 \cdot a_C^p \cdot a_D^q$$

$k_1, k_2$  - константы скорости прямой и обратной реакций.

**Константа скорости реакции** есть скорость данной химической реакции при активностях реагирующих веществ, равных 1 м/л. Константа скорости реакции - постоянная величина для данных реагирующих веществ; она зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от концентраций реагирующих веществ.

Поскольку концентрации веществ А и В в процессе реакции уменьшаются, а концентрации веществ С и Д - увеличиваются, то скорость прямой реакции уменьшается, а обратной - увеличивается с течением времени, и наступает момент динамического равновесия, когда концентрации всех веществ в реакционной системе перестают изменяться, становятся постоянными, хотя и прямая и обратная реакции продолжают с одинаковой скоростью.

Концентрации веществ в реакционной системе при состоянии равновесия называются равновесными.

$$k_1 \cdot a_A^m \cdot a_B^n = k_2 \cdot a_C^p \cdot a_D^q \quad \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{k_1}{k_2} = K_{\text{равн}} = K_T \quad /2.1/$$

$K_1$  - термодинамическая константа равновесия.

Термодинамическая константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции, т.е. она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше или меньше скорости обратной реакции при активностях реагирующих веществ, равных единице, **при постоянной температуре. Если**

$K_1 : K_2 > 1$  реакция имеет тенденцию идти в прямом направлении и равновесие сдвинуто вправо; если  $k_1 : k_2 < 1$ , реакция имеет тенденцию идти в обратном направлении, равновесие сдвинуто влево; если  $K_1 : K_2 = 1$ , реакция обратима, т.е. в реакционной системе в момент равновесия присутствуют все компоненты реакции в соизмеримых концентрациях.

Уравнение /2.1/ является математическим выражением закона действия масс /з.д.м./: в состоянии химического равновесия отношение произведения активностей продуктов реакции к произведению активностей исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реакции, есть величина постоянная, называемая термодинамической константой равновесия.

$K_T$  является функцией природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит ни от начальных концентраций компонентов реакции, ни от присутствия посторонних веществ в растворе,  $K_T$  обычно не определяются экспериментально, а вычисляются из термодинамических данных. Приводимые в справочниках константы равновесия являются именно  $K_T$ .

Если в уравнении /2.1/ заменить активности всех веществ через /1.1/, то оно примет вид:

где

$$K_T = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} = K_C \cdot F, \quad \text{где}$$

$$K_C = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad /2.2/, \quad F = \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n} \quad /2.3/, \quad K_C = \frac{K_T}{F}$$

$$K_C = K_T / F \quad /2.4/$$

$K_C$  - концентрационная константа равновесия,

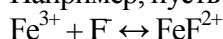
$K_C$  является функцией не только природы реагирующих веществ и температуры, от которых зависит, но и ионной силы раствора, которая влияет на коэффициенты активности. При постоянстве ионной силы раствора  $K_C$  является для данной реакции величиной постоянной, независимой от начальных концентраций компонентов реакции. Но для каждого значения ионной силы раствора имеется своя  $K_C$ . Если  $\mu \rightarrow 0$ ,  $f \rightarrow 1$ , то  $K_C \rightarrow K_T$ .

$K_T$  иногда находят экспериментально экстраполяцией  $K_C$  на нулевое значение ионной силы раствора.

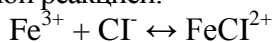
Если в системе кроме компонентов основной реакции присутствуют посторонние вещества, вступающие в побочный, так называемые конкурирующие химические реакции с компонентами основной реакции, то состояние равновесия в системе наступает тогда, когда каждая химическая реакция приходит к равновесию. В состоянии равновесия в системе будет находиться несколько

форм каждого компонента,, причем равновесные концентрации каждого компонента основной реакции будут составлять только какую-то часть /долю/ от общей равновесной концентрации всех форм данного компонента в системе.

Например, пусть основная реакция:



идет в растворе, содержащем HCl. В системе возможны следующие реакции, конкурирующие с основной реакцией:



В момент равновесия железо, не связанное с фтором, будет находиться в растворе в виде  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeCl}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ;

фтор в виде  $\text{F}^-$  и  $\text{HF}$ ; кроме того, в -растворе будут находиться фтористые комплексы железа различного состава от  $\text{FeF}^{2+}$  до  $\text{FeF}_6^{3-}$ .

Равновесные концентрации компонентов основной реакции можно выразить равенствами:

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}} \quad C_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}^{2+}] + \dots + [\text{FeCl}_4^-]$$

$$[\text{F}^-] = C_{\text{F}} \gamma_{\text{F}} \quad C_{\text{F}} = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$$

$$[\text{FeF}^{2+}] = C_{\text{FeF}} \gamma_{\text{FeF}} \quad C_{\text{FeF}} = [\text{FeF}^{2+}] + \dots + [\text{FeF}_6^{3-}]$$

$\gamma_{\text{Fe}} \quad \gamma_{\text{F}} \quad \gamma_{\text{FeF}}$  - мольные доли соответственно  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{FeF}^{2+}$

Мольная доля показывает, какую часть составляет концентрация данной формы от суммы концентраций всех форм данного элемента в растворе /C/:

$\gamma = [ ] / C$  /Конкурирующими могут быть реакции различных типов: комл-лексообразования,, окисления - восстановления, осаждения, об- разования слабых кислот или оснований и другие. Вычисление мольных долей производится, в зависимости от типа конкурирующей реакции,, по определенным уравнениям.

Если в системе наряду с компонентами основной реакции присутствуют посторонние вещества, вступающие в конкурирующие реакции с компонентами основной реакции, то в соответствии с вышесказанным можно написать:

$$K_T = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \cdot \frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n} \cdot \frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n}$$

$$K_T = K_C \cdot F = K_{\text{усл}} \cdot \gamma \cdot F, \text{ где}$$

$$K_{\text{усл}} = \frac{C_C^p \cdot C_D^q}{C_A^m \cdot C_B^n} \quad /2.5/, \quad \gamma = \frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \quad /2.6/$$

$$K_{\text{усл}} = K_T / \gamma^F = K_C / \gamma \quad /2.7/$$

$K_{\text{усл}}$  - условная или эффективная константа равновесия ,  
 $K_{\text{усл}}$  является функцией не только природы реагирующих веществ, температуры и ионной силы раствора, но и **концентраций** посторонних веществ, вступающих в конкурирующие реакции с компонентами основной реакции, поскольку от них зависят **мольные доли** компонентов основной реакции.  $K_{\text{усл}}$  является для данной реакции постоянной величиной, независимой от начальных **концентраций** компонентов основной реакции, при условии постоянства ионной силы раствора и концентраций посторонних веществ, вступающих в конкурирующие реакции с компонентами основной реакции. У каждой химической реакции может быть множество  $K_{\text{усл}}$ .

Ни условные, ни концентрационные константы равновесия справочниках не даются. В справочниках приводятся термодинамические константы равновесия простейших реакций. Если реакция является сложной, т.е. проходящей через ряд стадий, то для таких реакций  $K_r$  обычно также не даются. Однако, константы равновесия сложных реакций всегда можно выразить и вычислить через константы равновесия простейших реакций.

### ЛЕКЦИЯ 3.

#### Равновесие в растворах комплексных соединений, основные характеристики, теории, классификация. Устойчивость комплексных соединений

**Гидролизом** называется обменная реакция вещества с водой. В результате гидролиза солей сильных кислот и слабых оснований ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) или слабых кислот и сильных оснований ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) образуются слабодиссоциированные кислоты или основания, что приводит к нарушению равенства концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе, и раствор приобретает кислую или щелочную реакцию.



$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} .$$

В разбавленных растворах  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  можно считать постоянной:

$$K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_z = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} ,$$

где  $K_z \sim$  константа гидролиза.

Константа диссоциации уксусной кислоты

$$K_{\text{д,к}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} ; \quad a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} / K_{\text{д,к}} .$$

После подстановки (учитывая, что  $a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_w$ )

$$K_z = K_w / K_{\text{д,к}} .$$

Аналогично для соли сильной кислоты и слабого основания ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) можно получить

$$K_z = K_w / K_{\text{д,о}} .$$

Для соли слабой кислоты и слабого основания



$$K_z = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{NH}_4\text{OH}}}{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{NH}_4^+}} ;$$

$$a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} / K_{\text{д,к}} ; \quad a_{\text{NH}_4\text{OH}} = a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-} / K_{\text{д,о}} ;$$

$$K_z = a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+} / K_{\text{д,к}} \cdot K_{\text{д,о}} = K_w / K_{\text{д,к}} \cdot K_{\text{д,о}} .$$

Таким образом, константы гидролиза солей можно рассчитать, зная константы диссоциации соответствующих слабых кислот и оснований.

Наряду с константой гидролиза реакции гидролиза характеризуются также степенью гидролиза. **Степень гидролиза**  $\beta \sim$  доля молекул соли, подвергшихся гидролизу, от общего числа молекул соли.

Для гидролиза  $\text{CH}_3\text{COONa}$

$$\beta = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]}, \quad K_z = \frac{\beta c - \beta c}{c(1 - \beta)} = \frac{c\beta^2}{1 - \beta} ,$$

где  $c \sim$  исходная концентрация  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

В случае гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты связь между  $K_2$  и  $\alpha$  точно такая же. Зная  $K_2$ , можно рассчитать  $\alpha$ , решая уравнение

$$c\alpha^2 + K_2\alpha - K_2 = 0.$$

При малых значениях  $\alpha$  ( $\alpha \ll 1$  и  $1 \sim \alpha \ll 1$ )  $K_2 = c\alpha^2$  и  $\alpha = \sqrt{K_2/c}$ .

Если соль образована слабой кислотой и слабым основанием,

$$K_2 = \frac{\beta c - \beta c}{c^2(1-\beta)^2} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2}.$$

При  $\alpha \ll 1$   $K_2 = \alpha^2$  и  $\alpha = \sqrt{K_2}$ .

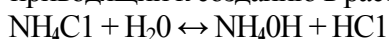
Анализ уравнений показывает, что степень гидролиза солей слабых кислот и сильных оснований и солей сильных кислот и слабых оснований уменьшается с ростом концентрации соли и увеличивается при разбавлении растворов; степень гидролиза солей слабого основания и слабой кислоты от концентрации раствора практически не зависит.

Зависимость  $K_2$  от температуры:  $K_w$  возрастает с ростом температуры очень значительно,  $K_0$  от  $T$  почти не зависит, следовательно,  $K_2$  с повышением температуры увеличивается, соответственно возрастает и  $\alpha$ .

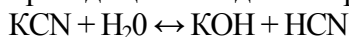
**По понятиям** классической теории гидролиз - это взаимодействие ионов растворенной соли с ионами  $H^+$  или  $OH^-$  воды, или **расщепление соли** водой. Именно вследствие гидролиза многие соли, не содержащие в своем составе ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , создают в водном растворе кислую или щелочную среду.

**Различают следующие три случая гидролиза.**

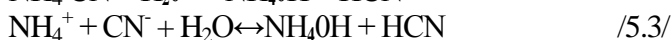
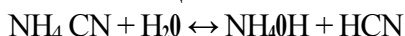
1. Гидролиз соли по катиону, или гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты, приводящий к созданию в растворе кислой среды:



2. Гидролиз соли по аниону, или гидролиз соли сильного основания и слабой кислоты, приводящий к созданию в растворе щелочной среды:

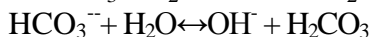
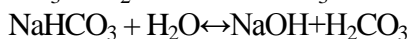
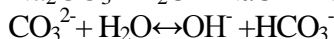
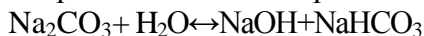


3. Гидролиз соли по катиону и аниону, или гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты. В результате такого гидролиза среда в растворе может быть любой: нейтральной, кислой или щелочной:



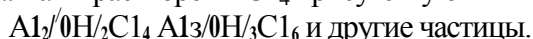
Соли сильного основания и сильной кислоты не гидролизуются, поскольку ионы  $H^+$  и  $OH^-$  воды не могут связываться в малодиссоциированные продукты..

Гидролиз солей многозарядных ионов протекает ступенчато:

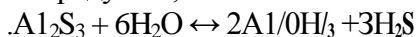


Наиболее сильно гидролиз всегда идет по первой ступени, т.к. именно в первой ступени гидролиза образуются наименее диссоциированные продукты, т.е. вещества с наименьшими константами диссоциации. Продукты первой ступени гидролиза - кислые или основные соли, вернее, ионы, являются основными продуктами гидролиза, поскольку продуктов второй /и последующих / ступеней гидролиза образуется несоизмеримо меньше. Именно по этой причине реакции гидролиза подобных солей следует писать только по первой ступени до образования кислых или основных солей.

В последнее время установлено, что при гидролизе солей многозарядных катионов образуются не простые основные соли, а **полимеры** сложного состава. Так в растворе  $AlCl_3$  присутствуют



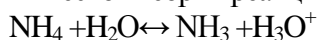
В тех. случаях, когда конечные продукты гидролиза выделяются из раствора в виде осадка или газа, гидролиз идет до конца и писать его следует без промежуточных ступеней сразу до конечных продуктов;



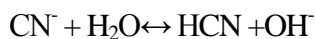
Гидролиз. - обратимая реакция и, как всякая обратимая реакция, имеет свою константу равновесия, называемую константой гидролиза /  $K_r$ /. Как всякая константа равновесия,  $K_r$  зависит только от природы соли и температуры и не зависит от начальной концентрации соли. Процесс гидролиза можно характеризовать и степенью гидролиза / $\alpha_r$ /. Степень гидролиза - это отношение концентрации гидролизованного иона к начальной концентрации этого иона. Если в соли гидролизуется только один из ионов, то степень гидролиза иона можно назвать и степенью гидролиза соли. Если в соли гидролизуется и катион, и анион, то следует говорить о степени гидролиза каждого иона отдельно, хотя иногда степень гидролиза катиона и аниона может быть одинаковой / об атом - ниже/. Степень гидролиза является величиной безразмерной и выражается в долях единицы или в процентах.. Степень гидролиза зависит от температуры и природы соли, а также и от начальной концентрации соли.

Равновесие гидролиза, как и любой другой обратимой реакции, может быть смещено в желаемую сторону на основе закона действия масс. Для усиления гидролиза применяют обычно повышение температуры, разбавление раствора и связывание хотя бы одного из продуктов гидролиза. Для подавления гидролиза пользуются обычно введением одного из продуктов гидролиза. Так, усилить гидролиз  $NH_4Cl$  /реакция 10.1/ можно введением  $NaOH$  за счет связывания ионов  $H^+$  в молекулы  $H_2O$  подавить гидролиз этой соли можно введением либо аммиака, либо  $HCl$ , т.е. ионов  $H^+$ .

Гидролиз с точки зрения протолитической теории не представляет собой реакцию особого типа, а является частным случаем реакции кислотной или основной диссоциации, где в качестве кислоты или основания выступают ионы. Так, реакции /10.1/ и /10.2/, представляющие собой по понятиям классической теории реакции гидролиза солей, являются по понятиям протолитической теории реакциями кислотной и основной диссоциации:



Кисл.1 осн.2 осн.1 кисл.2



Осн.1 кисл.2 кисл.1 осн.2

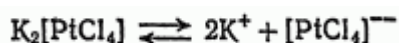
Эти реакции в принципе ничем не отличаются от реакций диссоциации молекулярных кислот или оснований.

В современной химической литературе, особенно переводной, термин "гидролиз" встречается, довольно редко. В советской химической литературе, особенно учебной, этот термин пока сохраняется.

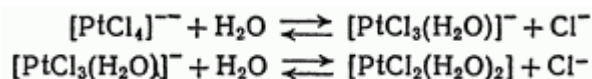
В растворах комплексных соединений существует система динамических равновесий, зависящая от характера растворенного вещества и природы растворителя.

Растворам комплексных соединений, относящихся к электролитам, свойственны динамические ионные равновесия, характерные для электролитов. Иначе говоря, комплексные соединения в растворах подвержены в значительной степени первичной электролитической диссоциации. Не изменяющиеся в концентрированном растворе комплексные соли при разбавлении ведут себя так же, как и простые соли, т. е. распадаются на ионы. Это подтверждается изменением электропроводности растворов комплексных соединений.

Например, в водном растворе  $K_2[PtCl_4]$  протекает первичной электролитической диссоциации согласно следующему уравнению:



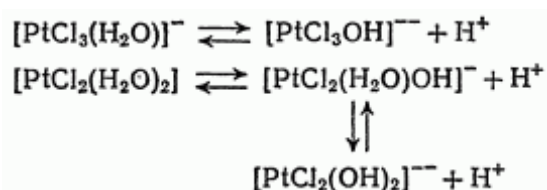
Для комплексных ионов характерно наличие в растворах сольватационных равновесий следующего типа:



В результате подобных сольватационных процессов, вызываемых обменными реакциями комплексных ионов с молекулами растворителя, возникают гидратированные ионы соответствующих элементов и в растворе появляются «вымытые» из комплекса ионы или молекулы.

В неводных растворителях роль молекул воды играют молекулы соответствующего растворителя.

Сольватационное равновесие комплекса вызывает в ряде случаев равновесие кислотно-основного типа. Например:

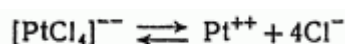


Подобно ступенчатой диссоциации электролитов, первые ступени сольватационного равновесия и отвечающего ему кислотно-основного равновесия более резко выражены чем последующие.

В противоположность ионным и кислотно-основным равновесиям, устанавливающимся практически моментально, сольватационные равновесия устанавливаются со временем.

Комплексные ионы в растворах подвергаются также, но в меньшей степени, вторичной электролитической диссоциации. Вторичную электролитическую диссоциацию комплексов обычно, ради простоты, рассматривают вне связи с сольватационными процессами и изображают в виде общепринятых простых уравнений электролитической диссоциации.

Например,  $[\text{PtCl}_4]^{--}$  ионы способна диссоциировать с образованием простых ионов:



Таким образом, вторичная электролитическая диссоциация комплексных ионов рассматривается как обратимый процесс.

**Ионное равновесие в растворах электролитов: диссоциация воды и слабых электролитов, pH растворов, гидролиз, буферные растворы, произведение растворимости.**

Диссоциация воды протекает по схеме



Константу диссоциации можно выразить как

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Так как степень диссоциации воды очень мала, то  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  можно считать постоянной и ввести ее в значение константы диссоциации

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

При  $T = \text{const}$ ,  $K_w = \text{const}$  и не зависит от концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ;  $K_w$  называется *ионным произведением воды*. При  $25^\circ\text{C}$   $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ . В нейтральном растворе  $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$  моль/л.

$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$  ~ *водородный показатель*, введенный Зеренсеном (1909).  $\text{pH} = 7$

отвечает нейтральному раствору только при  $25^\circ\text{C}$ .  $K_w$  очень сильно зависит от температуры (увеличивается в 100 раз в интервале  $20 - 100^\circ\text{C}$ ), то есть с ростом  $T$  концентрация образующихся ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  будет увеличиваться, и при  $t < 25^\circ\text{C}$   $\text{pH} = 7$  будет соответствовать кислому раствору, а при  $t > 25^\circ\text{C}$  ~ щелочному.

Кислые растворы – такие, в которых  $a_{\text{H}^+} > a_{\text{OH}^-}$ ; щелочные ~ такие, где  $a_{\text{OH}^-} > a_{\text{H}^+}$ . Так как мерой кислотности служит  $a_{\text{H}^+}$ , то в ряду кислот более сильной будет та, у которой при одинаковой аналитической концентрации  $a_{\text{H}^+}$  выше (то есть больше степень диссоциации).

Из температурной зависимости  $\text{p}K_w$ , воспользовавшись уравнением изохоры реакции, можно вычислить тепловой эффект диссоциации воды. При  $20^\circ\text{C}$  он равен  $57,3$  кДж/моль, что практически совпадает по абсолютной величине с экспериментально найденной теплотой нейтрализации сильной кислоты сильным основанием в водных растворах, поскольку протекающая при этом реакция обратна процессу диссоциации воды.

Следует помнить, что величины концентраций ионов  $\text{H}^+$  в выражении для  $\text{pH}$  можно использовать взамен активностей только в случае достаточно разбавленных растворов.

### Диссоциация слабых электролитов

При диссоциации слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Рассмотрим простейший пример, когда молекула распадается только на два иона:



На основании закона действующих масс напишем выражение для константы равновесия  $K_a$ :

$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$K_a$  зависит от  $T$ , но не зависит от концентрации растворенного вещества.

Активность растворителя (воды) в разбавленных растворах можно считать постоянной:

$$K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_\delta = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Величина  $K_\delta$  называется *термодинамической константой диссоциации* (или просто константой диссоциации).

Заменив активности произведениями аналитических концентраций на соответствующие коэффициенты активности, получим

$$K_\delta = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot \frac{f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}}{f_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_c \cdot \frac{f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}}{f_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

где  $K_c$  ~ классическая константа диссоциации.

Для точных расчетов ионных равновесий необходимо пользоваться термодинамической константой диссоциации  $K_\delta$ . Коэффициенты активности можно рассчитать по уравнениям Дебая – Гюккеля. Согласно теории Дебая – Гюккеля, отличие активности от концентрации обусловлено только кулоновским взаимодействием, поэтому для незаряженных частиц  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $f_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1$  и, следовательно,

$$K_\delta = K_c \cdot \frac{f_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot f_{\text{H}_3\text{O}^+}}{1} = K_c \cdot f_{\pm}^2$$

## ЛЕКЦИЯ 4.

### Окислительно-восстановительное равновесие Гетерогенное равновесие Реакции осаждения

Для того, чтобы определить термодинамическую возможность протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах, используют понятие электрического потенциала  $E$ , выраженного в вольтах. Для реакции  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  в качестве критерия используют уравнение Нернста:

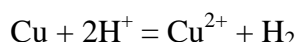
$$E = E^0 - (RT/nF)\ln([C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b),$$

где  $E^0$  – стандартный потенциал,  $n$  – число переданных от окислителя к восстановителю электронов,  $F$  – постоянная Фарадея. Если ограничиться температурой  $25^\circ \text{C}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ), подставить значения  $R$  и  $F$ , и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то получим:

$$E = E^0 - (0,058/n)\lg([C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b).$$

Если для данной реакции рассчитанное значение  $E > 0$ , то реакция не пойдет, вернее, равновесие будет смещено влево и тем сильнее, чем больше  $E$ . Если  $E < 0$ , равновесие смещено вправо и тем сильнее, чем более отрицательно  $E$ .

Используя уравнение Нернста, можно рассмотреть такую «странную» реакцию:



и выяснить, каков будет ее потенциал  $E$  в разных условиях. Пусть, для простоты, давление водорода равно 1 атм, а концентрация ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, т.е. меняется только концентрация ионов меди. Учитывая, что все окислительно-восстановительные потенциалы принято записывать как реакции восстановления (например, для меди  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ ), уравнение Нернста для рассматриваемой реакции получается в виде:

$$E = E^0 + 0,029\lg[\text{Cu}^{2+}].$$

Пусть в растворе уже есть соль меди, причем  $[\text{Cu}^{2+}] = 1$  моль/л. Тогда  $\lg[\text{Cu}^{2+}] = 0$  и  $E = E^0$ . Стандартный электродный потенциал для меди  $E^0$  известен и равен +0,34 В. Это значит, что в рассмотренных условиях медь не будет переходить в раствор в виде ионов. Напротив, термодинамически разрешена обратная реакция  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 = \text{Cu} + 2\text{H}^+$ ; возможность вытеснения металлов (меди, серебра, ртути) из растворов их солей водородом (под давлением) доказал в 1865 русский химик Н.Н.Бекетов. А можно ли заставить реакцию идти в обратном направлении, т.е. растворить медь в кислоте? Для сдвига равновесия вправо нужно снизить значение  $E$  и сделать его отрицательным. Как видно из формулы Нернста, для уменьшения  $E$  надо уменьшить концентрацию ионов меди в растворе. Формула показывает также, что это снижение должно быть очень сильным. Действительно, даже если в растворе будет всего  $10^{-9}$  моль/л ионов меди, т.е. в миллиард раз меньше стандартной концентрации, потенциал

$$E = E^0 + 0,029\lg[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,029\lg(10^{-9}) = 0,34 + 0,029(-9) = +0,08 \text{ В}$$

и реакция не пойдет. А ведь при такой ничтожной концентрации в 1 л раствора содержится всего лишь 0,000064 мг ионов меди. Даже в чистой воде растворимость меди выше, не говоря уже о соляной или серной кислотах. Потому-то медь не растворяется ни в воде, ни в разбавленных кислотах. Вернее, растворение идет только первые мгновения, пока меди в

растворе совсем нет и  $E < 0$ , но как только концентрация ионов меди достигнет ничтожно малого значения, потенциал  $E$  станет положительным и реакция остановится (речь здесь не идет о кислотах-окислителях типа азотной или горячей концентрированной серной кислоты, в которых механизм растворения меди совсем другой.)

Легко подсчитать, при каких концентрациях ионов меди потенциал  $E$  снизится до нуля и далее станет отрицательным. Условию  $E = 0$  соответствует уравнение

$$0,34 + 0,029 \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0, \text{ откуда } \lg[\text{Cu}^{2+}] = -11,7 \text{ или приблизительно } [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Можно ли практически достичь таких малых значений? Химикам известны различные способы снижения концентрации ионов меди (и других металлов) до очень низких значений. Один из них – связывание ионов в очень прочные комплексы, которые почти не диссоциируют с образованием свободных ионов. К таким мощным комплексообразователям относятся, например, цианид-ионы. Поэтому в присутствии цианида калия медь будет растворяться даже в воде (при этом идет только одноэлектронное окисление до  $\text{Cu}^+$ ):



Дополнительный фактор, который способствующий снижению потенциала  $E$  – высокая концентрация ионов водорода в растворе. Но практически повысить эту концентрацию можно не очень сильно; например, в концентрированной соляной кислоте  $[\text{H}^+] = 10$  моль/л. Но в этих условиях анионы  $\text{Cl}^-$ , которых в растворе тоже много, способны связывать в довольно прочные комплексы однозарядные катионы  $\text{Cu}^+$ . В результате медь может медленно реагировать и с концентрированной соляной кислотой:



В растворах же крепкой йодоводородной кислоты растворяется с выделением водорода даже серебро, поскольку ионы  $\text{Ag}^+$  в этом случае связываются в очень прочные йодидные комплексы, почти не диссоциирующие на ионы  $\text{I}^-$  и  $\text{Ag}^+$ .

### Гетерогенные равновесия в аналитической химии

**Закон действующих масс применим как к гомогенным равновесиям (например, к равновесиям в жидких растворах), так и к гетерогенным равновесиям, т. е. к равновесиям в гетерогенных системах.**

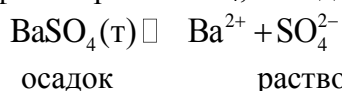
**Гомогенная система** - это система, состоящая только из одной фазы (жидкой, твердой или газообразной). Растворы представляют собой типичные гомогенные системы.

**Гетерогенная система**- это система, состоящая из нескольких фаз, например, из двух несмешивающихся жидких фаз, из твердой и жидкой фаз и т. д.

**Гетерогенное равновесие**- это равновесие, устанавливающееся на границе раздела фаз.

В аналитической химии часто встречаются гетерогенные системы и равновесия двух типов: осадок (твердая фаза) какого-либо вещества, находящийся в равновесии с насыщенным раствором того же вещества (жидкая фаза), и две равновесные жидкие фазы, например, водный раствор и органический растворитель, не смешивающиеся друг с другом, между которыми распределено растворенное вещество, находящееся в равновесии с обеими жидкими фазами.

Примером системы первого типа может служить насыщенный водный раствор сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ , находящийся в равновесии с осадком сульфата бария:



Примером системы второго типа может служить экстракционная система, состоящая из слоя жидкого тетрахлорида углерода  $\text{CCl}_4$ , над которым расположен водный слой;

причем в обеих контактирующих жидких фазах растворен молекулярный иод  $I_2$ , вследствие чего жидкая органическая фаза окрашена в фиолетовый цвет (основная часть иода содержится в жидкой органической фазе), а водная - в желтый:

$I_2$  (органическая фаза)  $\square$   $I_2$  (водный раствор).

В гетерогенной системе при постоянной температуре рано или поздно самопроизвольно достигается состояние равновесия.

## 2. Способы выражения растворимости малорастворимых сильных электролитов

Сильные электролиты, растворимость которых не превышает  $\square 10^{-2}$  моль/л, обычно считают малорастворимыми. Примером могут служить такие соли, как сульфат бария  $BaSO_4$ , карбонат кальция  $CaCO_3$ , хлорид серебра  $AgCl$ , растворимость которых в воде очень низкая. Растворившаяся часть малорастворимого сильного электролита в растворе полностью распадается на ионы. Непродиссоциировавшие молекулы сильного электролита в растворе отсутствуют.

Под **растворимостью** обычно подразумевают концентрацию насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре. Используют различные способы выражения растворимости, например, *массовую растворимость вещества  $c_m$* , *молярную растворимость вещества  $S$*  и др.

*Массовая растворимость вещества  $c_m$*  - это масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в одном литре его *насыщенного* раствора:

$$c_m = m/V,$$

где  $m$  - масса растворенного вещества, г;  $V$  - объем насыщенного раствора, л. Массовая растворимость вещества выражается в г/л.

*Молярная растворимость вещества  $S$*  - это количество растворенного вещества (т. е. число молей этого вещества), содержащееся в одном литре его *насыщенного* раствора:

$$S = m/(MV),$$

где  $m$  - масса растворенного вещества, г;  $M$  - молярная масса растворенного вещества в г/моль;  $V$  - объем насыщенного раствора, л. Молярная растворимость вещества выражается в моль/л.

Применяются и другие способы выражения растворимости и иные обозначения.

## ЛЕКЦИЯ 5.

### Методы разделения и концентрирование. Физико-химические методы разделения и концентрирования

Растворимость малорастворимого сильного электролита зависит от его природы и природы растворителя, температуры, давления (обычно зависимость от давления мала, если не поглощаются и не выделяются газообразные вещества), присутствия других электролитов в растворе (как имеющих, так и не имеющих одноименные ионы с рассматриваемым малорастворимым электролитом), а также различных веществ (в том числе нейтральных молекул), способных образовывать комплексные соединения с данным малорастворимым электролитом или вступающих с ним в другие химические реакции.

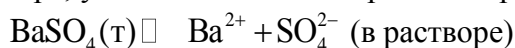
#### 3. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита

**Произведение растворимости** малорастворимого сильного электролита - это величина, равная произведению равновесных активностей (или равновесных концентраций) ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Применимо к сильным электролитам, у которых молярная растворимость  $S \square 10^{-2}$  моль/л. Обозначается символами  $PP$ ,  $L$ ,  $K_S^o$  и т. д. Мы в дальнейшем будем обозначать произведение растворимости символом  $K_S^o$ .

Рассмотрим произведение растворимости малорастворимого сильного электролита.

**а) Произведение растворимости сульфата бария для водных растворов.**

В гетерогенной системе, состоящей из находящихся в равновесии осадка сульфата бария и его насыщенного раствора, устанавливается гетерогенное равновесие



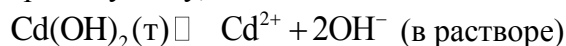
Сульфат бария — сильный электролит. В водном растворе он полностью распадается на ионы. Непродиссоциировавшие молекулы  $\text{BaSO}_4$  в водном растворе не существуют. По определению

$$K_S^o(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] f(\text{Ba}^{2+}) f(\text{SO}_4^{2-}).$$

Так как растворимость сульфата бария в воде очень мала ( $\sim 10^{-5}$  моль/л), то концентрация ионов бария и сульфат-ионов ничтожно мала и их коэффициенты активности практически равны единице. Тогда  $K_S^o(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ . При комнатной температуре  $K_S^o(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ .

**б) Произведение растворимости гидроксида кадмия  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  для водных растворов.**

Рассуждая аналогично предыдущему, имеем:

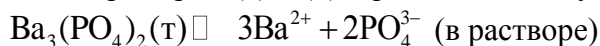


$$K_S^o[\text{Cd}(\text{OH})_2] = a(\text{Cd}^{2+}) a(\text{OH}^-)^2 = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 f(\text{Cd}^{2+}) f(\text{OH}^-)^2.$$

Полагая  $f(\text{Cd}^{2+}) \approx 1$ ,  $f(\text{OH}^-) \approx 1$ , получаем  $K_S^o[\text{Cd}(\text{OH})_2] = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ . При комнатной температуре  $K_S^o[\text{Cd}(\text{OH})_2] = 2,2 \cdot 10^{-14}$  для свежесозданного гидроксида кадмия.

**в) Произведение растворимости ортофосфата бария  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  для водных растворов.**

Рассмотрение, аналогичное примерам (а) и (б), приводит к следующим результатам:

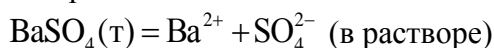


$$K_S^o[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = a(\text{Ba}^{2+})^3 a(\text{PO}_4^{3-})^2 = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 f(\text{Ba}^{2+})^3 f(\text{PO}_4^{3-})^2$$

При малых концентрациях ионов  $f(\text{Ba}^{2+}) \approx 1$  и  $f(\text{PO}_4^{3-})^2$ . Тогда  $K_S^o[\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2] = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$ . Эта величина равна  $6 \cdot 10^{-39}$  при комнатной температуре.

Аналогичное рассмотрение можно провести и для других малорастворимых сильных электролитов.

Покажем теперь, что  $K_S^o = \text{const}$  при постоянной температуре. Рассмотрим гетерогенное равновесие в водной среде:



Для этого химического равновесия, как и для любого другого равновесия, можно написать выражение истинной термодинамической константы химического равновесия  $K$ :

$$K = a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}) / a(\text{BaSO}_4(\text{т})) \text{ или } K a(\text{BaSO}_4(\text{т})) = a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}).$$

При постоянной температуре константа химического равновесия постоянна, т. е.  $K = \text{const}$ . Активность чистого твердого вещества (в данном случае сульфата бария) принимается постоянной и равной единице:  $a(\text{BaSO}_4(\text{т})) = \text{const} = 1$ . Тогда

$K a(\text{BaSO}_4(\text{т})) = \text{const}$  как произведение двух постоянных величин. Обозначая эту константу через  $K_S^o(\text{BaSO}_4)$  получаем:

$$K_s^o(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const.}$$

В чистой воде растворимость сульфата бария мала, поэтому коэффициенты активности  $f(\text{Ba}^{2+}) \approx 1$  и  $f(\text{SO}_4^{2-}) \approx 1$ . Следовательно, как и в вышерассмотренном примере (а),  $a(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}]/(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}]$ ,  $a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}] f(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}]$ . Окончательно имеем:

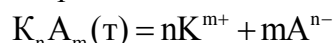
$$K_s^o(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const.}$$

Учитывая, что аналогичное рассмотрение справедливо для любого малорастворимого сильного электролита, мы можем заключить, что **произведение растворимости есть постоянная величина при постоянной температуре.**

Произведение растворимости, выраженное через молярные растворимости ионов, - размерная величина, поскольку размерны молярные растворимости ионов. Однако обычно, приводя числовые значения произведения растворимости, единицы измерения для краткости не указывают. Это не приводит ни к каким недоразумениям, так как равновесные концентрации ионов сильного электролита в насыщенном растворе этого электролита в подобных случаях всегда выражают через молярную растворимость ионов.

Произведение растворимости зависит от тех же факторов, что и растворимость.

Установим теперь связь произведения растворимости с молярной растворимостью **сильного электролита**. Рассмотрим общий случай. Пусть осадок малорастворимого сильного электролита  $K_nA_m$  находится в равновесии с его насыщенным раствором:



Произведение растворимости  $K_s^o$  равно

$$K_s^o = [K^{m+}]^n [A^{n-}]^m f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m, \quad (3.1)$$

где  $[K^{m+}]$  и  $[A^{n-}]$  - равновесные концентрации катионов и анионов, соответственно;  $f(K^{m+})$  и  $f(A^{n-})$  - их коэффициенты активности.

Пусть  $S$  - молярная растворимость *электролита*  $K_nA_m$ . Нетрудно видеть, что  $[K^{m+}] = nS$ ,  $[A^{n-}] = mS$ , так как одна молекула электролита распадается при диссоциации на  $n$  катионов и  $m$  анионов. Проведя подстановку этих выражений в уравнение (3.1), получаем:

$$K_s^o = n^n S^n m^m S^m (K^{m+})^n f(A^{n-})^m,$$

или

$$K_s^o = n^n m^m S^{m+n} (K^{m+})^n f(A^{n-})^m,$$

Решаем последнее уравнение относительно  $S$ :

$$S = \{ K_s^o / [n^n m^m f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m] \} \quad (3.2)$$

Для равновесия в чистой воде, когда концентрации катионов и анионов очень малы, их коэффициенты активности приблизительно равны единице:  $f(K^{m+}) \approx 1$ ,  $f(A^{n-}) \approx 1$ . В этом случае уравнение (3.2) переходит в выражение (3.3):

$$S = [ K_s^o / (n^n m^m) ]^{1/(m+n)} \quad (3.3)$$

Для сравнения растворимости сильных малорастворимых электролитов **однотипного состава** можно непосредственно сопоставлять их произведения растворимости  $K_s^o$ .

Например, произведение растворимости сульфатов кальция, стронция, свинца, бария однотипного состава при комнатной температуре уменьшается в указанной последовательности катионов (от кальция к барию). В той же последовательности понижается и их молярная растворимость  $S$  в воде:

Соединение	$K_s^o$	$S$ , моль/л
$\text{CaSO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$

SrSO <sub>4</sub>	3,2·10 <sup>-7</sup>	5,66·10 <sup>-4</sup>
PbSO <sub>4</sub>	1,6·10 <sup>-8</sup>	1,26·10 <sup>-4</sup>
BaSO <sub>4</sub>	1,1·10 <sup>-10</sup>	1,05·10 <sup>-5</sup>

Для сравнения же растворимости сильных малорастворимых электролитов **неоднотипного состава** лучше пользоваться не значениями  $K_S^o$ , а величинами  $S$ . Так, например, произведение растворимости солей серебра (I) уменьшается очень сильно (на несколько порядков) при переходе от хлорида серебра AgCl к молибдату серебра Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и далее - к Сульфиту серебра Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, и ортофосфату серебра Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Однако их молярная растворимость  $S$  в воде, рассчитанная по формуле (4.3) из величин  $K_S^o$ , меняется намного меньше:

Соединение	$K_S^o$	$S$ , моль/л
AgCl	1,78·10 <sup>-10</sup>	1,33·10 <sup>-5</sup>
Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	2,8·10 <sup>-12</sup>	8,88·10 <sup>-5</sup>
Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,5·10 <sup>-14</sup>	1,55·10 <sup>-5</sup>
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,3·10 <sup>-20</sup>	0,62·10 <sup>-5</sup>

Молярная растворимость  $S$  даже возрастает при переходе от хлорида серебра к молибдату или сульфиту серебра, хотя произведение растворимости  $K_S^o$ , напротив, понижается.

Поскольку произведение растворимости обычно очень малая величина, то часто вместо числового значения  $K_S^o$  приводят его показатель

$$p K_S^o = -\lg K_S^o$$

Иногда в практических расчетах используют **условное произведение растворимости**  $K_S^o$ , которое не является постоянной величиной, а зависит от концентраций реагентов и других веществ, присутствующих в системе.

Условное произведение растворимости по форме напоминает произведение растворимости, однако в формулу для условного произведения растворимости входят уже не равновесные концентрации ионов, а суммы равновесных концентраций всех форм данного иона в растворе, т. е. учитывается наличие побочных реакций (побочных равновесий).

#### 4. Условие образования осадков малорастворимых сильных электролитов

##### Условие образования осадков

Рассмотрим условие образования осадка малорастворимого сильного электролита вначале в частном случае - образование осадка сульфата бария BaSO<sub>4</sub> в водной среде. Произведение растворимости этой соли для чистой водной среды

$$K_S^o = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const при } T = \text{const.}$$

Концентрации ионов бария  $c(\text{Ba}^{2+})$  и сульфат-ионов  $c(\text{SO}_4^{2-})$  в растворе сульфата бария в чистой воде одинаковы и равны концентрации  $c$  растворенного сульфата бария, независимо от того, является ли раствор насыщенным или ненасыщенным:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c.$$

Назовем произведение концентраций ионов  $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$  **ионным произведением**.

В ненасыщенном растворе сульфата бария концентрации ионов  $c(\text{Ba}^{2+})$  и  $c(\text{SO}_4^{2-})$  меньше их концентрации  $S$  в насыщенном растворе, поэтому ионное произведение меньше произведения растворимости:

$$c(\text{Ba}^{2+}) < S, c(\text{SO}_4^{2-}) < S,$$

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = c^2 < K_s^o = S^2.$$

Из ненасыщенного раствора осадок сульфата бария не выпадает.

Если ионное произведение будет больше произведения растворимости, то это означает, что концентрация ионов в растворе выше их молярной растворимости:

$$c(\text{Ba}^{2+}) > S, c(\text{SO}_4^{2-}) > S,$$

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s^o = S^2,$$

т. е. раствор - пересыщенный. Осадок будет выпадать до тех пор, пока концентрации ионов станут равными их концентрации в насыщенном растворе, т. е. до тех пор, пока ионное произведение сравняется с произведением растворимости:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = S, c(\text{SO}_4^{2-}) = S,$$

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = K_s^o = S^2.$$

Таким образом, условием образования осадка сульфата бария и выпадения его из раствора является неравенство

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s^o(\text{BaSO}_4), \quad (3.4)$$

т. е. ионное произведение должно быть больше произведения растворимости.

Аналогично условию (3.4) можно указать условия образования осадков и для других малорастворимых сильных электролитов, например:

а) для тиоцианата серебра  $\text{AgSCN}$  ( $K_s^o = 1,1 \cdot 10^{-12}$ )

$$c(\text{Ag}^+)c(\text{NCS}^-) > K_s^o(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12};$$

б) для сульфида платины  $\text{PtS}$  ( $K_s^o = 8 \cdot 10^{-73}$ )

$$c(\text{Pt}^{2+})c(\text{S}^{2-}) > K_s^o(\text{PtS}) = 8 \cdot 10^{-73};$$

в) для ортофосфата кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $K_s^o = 2,0 \cdot 10^{-29}$ )

$$c(\text{Ca}^{2+})c(\text{PO}_4^{2-}) > K_s^o[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 2,0 \cdot 10^{-29};$$

г) для гидроксида марганца (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  ( $K_s^o = 1 \cdot 10^{-56}$ )

$$c(\text{Mn}^{4+})c(\text{OH}^-)^4 > K_s^o[\text{Mn}(\text{OH})_4] = 1 \cdot 10^{-56};$$

д) для гексанитрокобальтата (III) натрия и калия  $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  ( $K_s^o = 2,2 \cdot 10^{-11}$ )

$$c(\text{Na}^+)c(\text{K}^+)^2 c\{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}\} > K_s^o\{\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\} = 2,2 \cdot 10^{-11}$$

В общем случае условие образования осадка малорастворимого сильного электролита  $\text{K}_n\text{A}_m$ , состоящего из  $n$  катионов  $\text{K}^{m+}$  и  $m$  анионов  $\text{A}^{n-}$ , имеет вид:

$$c^n(\text{K}^{m+})c^m(\text{A}^{n-}) > K_s^o(\text{K}_n\text{A}_m) \quad (3.5)$$

т. е. ионное произведение должно быть больше произведения растворимости сильного малорастворимого электролита.

Если ионное произведение меньше произведения растворимости, то осадок не выпадает.

### Дробное осаждение и дробное растворение осадков

Учет величин  $K_s^o, S$  и условия (3.5) позволяет осуществлять **избирательное осаждение** различных ионов, что широко используется в качественном химическом анализе.

Так, например, прибавление насыщенного водного раствора сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  к водным растворам солей катионов стронция  $\text{Sr}^{2+}$ , свинца  $\text{Pb}^{2+}$ , бария  $\text{Ba}^{2+}$  приводит к помутнению растворов вследствие образования осадков сульфатов стронция  $\text{SrSO}_4$ , свинца  $\text{PbSO}_4$  или бария  $\text{BaSO}_4$  соответственно, поскольку эти сульфаты менее растворимы в воде,

чем сульфат кальция. В то же время прибавление насыщенного водного раствора сульфата бария к растворам солей кальция, стронция и свинца не вызывает образование осадков соответствующих сульфатов и помутнение раствора. Эти явления можно объяснить, если сравнить произведения растворимости сульфатов кальция, стронция, свинца, бария и учесть условие (3.5).

Действительно, при комнатной температуре произведение растворимости указанных сульфатов уменьшается в последовательности:

$$K_S^o(\text{CaSO}_4)=2,5 \cdot 10^{-5} > K_S^o(\text{SrSO}_4)=3,2 \cdot 10^{-7} > K_S^o(\text{PbSO}_4)=1,6 \cdot 10^{-8} >$$

$$K_S^o(\text{BaSO}_4)=1,1 \cdot 10^{-10}.$$

В насыщенном водном растворе сульфата кальция концентрация сульфат-ионов равна  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а в насыщенном водном растворе сульфата бария -  $1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л, т. е. примерно на два порядка меньше. Прибавим к раствору какой-то соли бария насыщенный раствор сульфата кальция (или наоборот). Чтобы из раствора начал выпадать осадок сульфата бария, необходимо выполнение условия (3.4), т. е. ионное произведение

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Но концентрация сульфат-ионов  $c(\text{SO}_4^{2-}) \approx 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (полагая, что смешение растворов мало влияет на концентрацию насыщенного раствора сульфата кальция). Тогда концентрацию ионов бария  $[\text{Ba}^{2+}]$ , выше которой будет наблюдаться выпадение осадка сульфата бария, можно рассчитать следующим образом:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10},$$

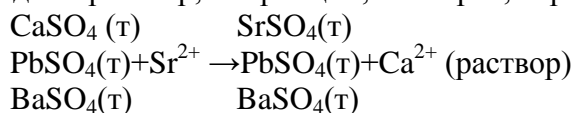
$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-10} / [5 \cdot 10^{-3}] = 0,22 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При такой концентрации ионов бария будет наблюдаться образование осадка в насыщенном растворе сульфата кальция. Это очень низкая концентрация, значительно ниже, чем даже в насыщенном водном растворе чистого сульфата бария ( $1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Поэтому при содержании ионов бария в растворе  $c(\text{Ba}^{2+}) > 0,22 \cdot 10^{-7}$  моль/л прибавление насыщенного раствора сульфата кальция и приводит к образованию осадка и помутнению раствора.

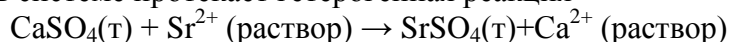
Рассуждая аналогичным образом, можно объяснить, почему наблюдается помутнение растворов вследствие образования осадков сульфатов при прибавлении: насыщенного раствора сульфата кальция к растворам солей стронция и свинца (помимо растворов солей бария), насыщенного раствора сульфата стронция к растворам солей свинца и бария; насыщенного раствора сульфата свинца к растворам солей бария.

На основе сопоставления значений  $K_S^o$ ,  $S$  с учетом условия (4.5) можно также объяснить явление **избирательного (дробного) растворения** того или иного малорастворимого сильного электролита, находящегося в смеси с осадками других малорастворимых сильных электролитов.

Пусть, например, имеется смесь осадков сульфатов кальция, свинца и бария в водной среде. Если в эту систему прибавить раствор соли стронция  $\text{Sr}^{2+}$ , то кальций из осадка перейдет в раствор, а стронций, наоборот, перейдет в осадок в виде сульфата стронция:



т. е. в системе протекает гетерогенная реакция



Объясняется это тем, что растворимость сульфата стронция меньше растворимости сульфата кальция. Сульфаты свинца и бария останутся в осадке, так как их растворимость меньше растворимости сульфата стронция.

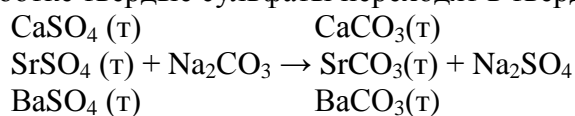
Чем больше различие между значениями произведения растворимости однотипных малорастворимых сильных электролитов, тем легче можно провести селективное осаждение или селективное растворение.

## Перевод одних малорастворимых электролитов в другие

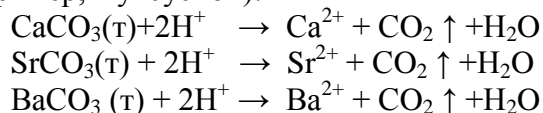
При проведении анализа иногда возникает необходимость перевести малорастворимые осадки в другие, также малорастворимые осадки.

Так, например, при систематическом анализе катионов для отделения катионов кальция, стронция и бария от остальных катионов их осаждают разбавленной серной кислотой или растворами сульфатов, переводя в малорастворимые осадки сульфатов кальция  $\text{CaSO}_4$ , стронция  $\text{SrSO}_4$  и бария  $\text{BaSO}_4$ . Осадок, состоящий из смеси этих сульфатов, отделяют от маточного раствора. Для открытия катионов кальция, стронция и бария в этой смеси ее необходимо перевести в растворимое состояние и в полуденном растворе идентифицировать каждый из указанных катионов с помощью той или иной реакции. Однако сульфаты кальция, стронция и бария не растворяются ни в воде, ни в кислотах, ни в щелочах.

Для перевода катионов кальция, стронция и бария в раствор из осадка смеси их сульфатов эту смесь обрабатывают при нагревании раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При такой обработке твердые сульфаты переходят в твердые же карбонаты:

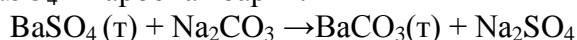


Образовавшуюся нерастворимую в воде смесь карбонатов растворяют в какой-либо кислоте (например, в уксусной):



Катионы кальция, стронция и бария при этом переходят в раствор, в котором их затем открывают различными реакциями.

Рассмотрим превращение твердых сульфатов в твердые карбонаты на примере перевода сульфата бария  $\text{BaSO}_4$  в карбонат бария:



Произведения растворимости сульфата и карбоната бария равны соответственно  $1,1 \cdot 10^{-10}$  и  $4,0 \cdot 10^{-10}$ . Чтобы сульфат бария растворялся и затем переходил в осадок в форме карбоната бария, необходимо в соответствии с уравнением (4.5) выполнение следующих условий:

$$\begin{array}{l} c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) < 1,1 \cdot 10^{-10}, \\ c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-}) > 4,0 \cdot 10^{-10}. \end{array}$$

Поскольку ионное произведение  $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$  при этом меньше произведения растворимости сульфата бария, то он будет растворяться, а поскольку ионное произведение  $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$  больше произведения растворимости карбоната бария, то перешедшие в раствор катионы бария будут осаждаться в форме карбоната бария. Сульфат-ионы станут накапливаться в растворе и их необходимо периодически удалять.

В равновесном растворе над осадком сульфата бария концентрация ионов бария равна  $c(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}] = (1,1 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Следовательно, для образования осадка карбоната бария необходимо, чтобы концентрация карбонат-ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  превышала величину

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_s^o(\text{BaCO}_3) / [\text{Ba}^{2+}] = 4,0 \cdot 10^{-10} / 1,05 \cdot 10^{-5} = 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Это значение соответствует очень низкой концентрации карбонат-ионов в растворе, которую легко превзойти на несколько порядков путем введения соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в раствор.

При большом избытке карбонат-ионов  $c(\text{CO}_3^{2-}) > 3,81 \cdot 10^{-5}$  моль/л ионное произведение  $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$  будет во много раз превышать произведение растворимости карбоната бария и последний выпадает в осадок. За счет этого в растворе понижается концентрация ионов бария  $c(\text{Ba}^{2+})$ , увлекаемых в осадок карбоната бария, так что ионное произведение

$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$  становится меньше произведения растворимости сульфата бария, который будет поэтому растворяться. Перешедшие в раствор ионы  $\text{Ba}^{2+}$  снова осаждаются в форме карбоната бария. Процесс продолжается до тех пор, пока практически весь твердый сульфат бария превратится в твердый карбонат бария.

Операцию обработки осадка сульфата бария раствором соды при нагревании (нагревание применяют для повышения скорости процесса) повторяют несколько раз, периодически удаляя раствор, в котором накапливаются сульфат-ионы, поскольку они препятствуют растворению сульфата бария.

Аналогичным образом осуществляется и перевод твердых сульфатов кальция и стронция в твердые карбонаты кальция и стронция.

### **Влияние добавок посторонних электролитов на растворимость малорастворимых сильных электролитов**

#### **Влияние добавок электролита с одноименным ионом**

Рассмотрим гетерогенное равновесие



Это равновесие характеризуется константой равновесия - произведением растворимости  $K_s^0 = \text{const}$  при  $T = \text{const}$ . Введем в систему растворимый электролит, содержащий одноименные ионы ( $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{Ba}^{2+}$ ), например, ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . Тогда концентрация этих ионов в растворе увеличится по сравнению с исходной концентрацией  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , обусловленной растворимостью чистого сульфата бария. Но произведение растворимости - величина постоянная при постоянной температуре:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const при } T = \text{const}.$$

Поэтому рост  $[\text{SO}_4^{2-}]$  приведет к уменьшению концентрации ионов бария  $[\text{Ba}^{2+}]$ , т. е. растворимость сульфата бария уменьшится.

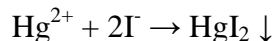
Аналогичное рассмотрение можно провести для любого другого электролита.

Таким образом, **введение в раствор электролита, содержащего одноименные с осадком ионы, не образующие с ним растворимые комплексные соединения, понижает растворимость малорастворимого сильного электролита, т. е. увеличивает полноту осаждения вещества.**

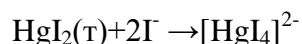
К такому же выводу можно прийти и на основе учета принципа смещения подвижного равновесия Ле Шателье-Брауна. Однако этот принцип позволяет сделать лишь качественное заключение о том, в какую сторону смещается равновесие при введении одноименных ионов в раствор, тогда как использование произведения растворимости и концентраций дает возможность получить количественные результаты.

Заметим, однако, что если вводимые одноименные с осадком ионы образуют с ним растворимые комплексные соединения, то при достаточно большом избытке этих ионов наблюдается не понижение растворимости вещества, а, наоборот, растворение осадка.

Так, например, в присутствии иодид-ионов  $\text{I}^-$  ионы двухвалентной ртути  $\text{Hg}^{2+}$  дают красный осадок иодида ртути(II):

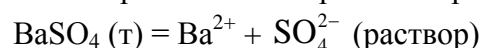


При избытке иодид-ионов в растворе гетерогенное равновесие  $\text{HgI}_2(\text{т}) = \text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^-$  (раствор) не смещается, однако, влево, как следовало бы ожидать, исходя из принципа смещения подвижного равновесия Ле Шателье-Брауна. Наблюдается, наоборот, растворение осадка вследствие образования растворимых комплексных тетраиодомеркурат (II) - ионов  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ :



#### **Влияние добавок постороннего (индифферентного) электролита**

Рассмотрим то же гетерогенное равновесие



Введем в систему какие-то растворимые электролиты, не содержащие одноименных с осадком ионов (например, KCl, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Br и т. д.). При этом общее число ионов в растворе возрастает, увеличиваются силы электростатического взаимодействия между всеми ионами и повышается ионная сила раствора  $I_c = 0,5 \sum c_i z_i^2$ , где все символы имеют обычный смысл.

В этом случае коэффициенты активности  $f(\text{Ba}^{2+})$  и  $f(\text{SO}_4^{2-})$  уже могут заметно отличаться от единицы, поэтому произведение растворимости следует выражать уже не через равновесные концентрации ионов  $[\text{Ba}^{2+}]$  и  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , а через их равновесные активности  $a(\text{Ba}^{2+})$  и  $a(\text{SO}_4^{2-})$ :

$$K_s^o = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const.}$$

Учитывая, что  $a(\text{Ba}^{2+}) = f(\text{Ba}^{2+})[\text{Ba}^{2+}]$  и  $a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-})[\text{SO}_4^{2-}]$ , имеем:

$$K_s^o = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] f(\text{Ba}^{2+}) f(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const.} \quad (3.6)$$

При не слишком высоких концентрациях растворов с ростом ионной силы раствора  $I_c$  коэффициенты активности ионов уменьшаются (становятся меньше единицы) в соответствии с уравнением второго приближения теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c} / (1 + \sqrt{I_c}).$$

Но величина  $K_s^o$  в уравнении (3.6) должна оставаться постоянной при постоянной температуре. Поэтому уменьшение произведения  $f(\text{Ba}^{2+})f(\text{SO}_4^{2-})$  в формуле (4.6) должно компенсироваться увеличением произведения  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  за счет возрастания равновесных концентраций  $[\text{Ba}^{2+}]$  и  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , т. е. происходит повышение растворимости осадка сульфата бария.

Аналогичные рассуждения справедливы для любого малорастворимого сильного электролита.

Таким образом, **введение в гетерогенную систему добавок постороннего (индифферентного) электролита приводит к изменению растворимости малорастворимого сильного электролита вследствие изменения коэффициентов активности ионов.** Это явление называется **солевым эффектом**.

При не очень больших значениях ионной силы раствора (картина, достаточно часто встречающаяся для аналитических систем) **введение посторонних электролитов обычно повышает растворимость осадка**, так как уменьшаются коэффициенты активности ионов. При больших значениях ионной силы раствора возможно не увеличение, а, наоборот, уменьшение растворимости осадка при введении в систему посторонних электролитов, так как при высоких ионных силах раствора, как было показано выше (см. гл. 3), коэффициенты активности ионов могут быть больше единицы. В общем случае следует говорить об изменении растворимости осадков.

Солевой эффект проявляется всегда, также и при введении в гетерогенную систему таких электролитов, которые имеют с осадком одноименные ионы. Однако солевой эффект в меньшей степени изменяет растворимость осадка (в несколько раз) по сравнению с влиянием одноименных ионов (в несколько десятков и в сотни раз).

## ЛЕКЦИЯ 6

### Методы количественного анализа. Сущность и классификация метода Гравиметрический анализ

В задачу количественного анализа входит определение абсолютных количеств компонентов или их соотношений в исследуемом образце. По способу измерения

определяемого компонента методы количественного анализа можно классифицировать следующим образом:

1. Методы, основанные на измерении массы вещества - гравиметрические методы;
2. Методы, основанные на измерении объемов растворов реагирующих веществ – титриметрические методы;
3. Методы, основанные на измерении какого-либо физического параметра, связанного с концентрацией определяемого компонента - физико-химические и физические методы.

Результаты количественного анализа выражают в процентах определяемого компонента, в граммах его на тонну образца или литр анализируемого раствора, миллиграммах или микрограммах на миллилитр раствора и т.п. Малое и ультромалое содержание компонентов удобно выражать в частях на тысячу, миллион или миллиард частей образца, что соответствует  $n \times 10^{-1}$ ,  $n \times 10^{-4}$  или  $n \times 10^{-7}$  %.

### **Основные вопросы количественного анализа**

1. Гравиметрический анализ. Сущность метода. Осаждаемая и гравиметрическая формы. Кристаллические и аморфные осадки. Схема образования осадка. Коэффициент формы осадка и относительное пересыщение. Метод возникающих реагентов (гомогенное осаждение). Коллоидообразование. Строение коллоидной частицы. Причины устойчивости и коагуляции коллоидных частиц.
2. Титриметрический анализ. Сущность метода. Методы титриметрии: кислотное-основное, окислительно-восстановительное, комплексиметрическое титрование. Особенности методов. Расчет и анализ кривых титрования. Факторы, влияющие на скачок титрования. Точка эквивалентности (т.э.) и конечная точка титрования (КТТ). Индикаторы. Индикаторные ошибки титрования. Титрование многокомпонентных систем.
3. Физико-химические методы анализа. Классификация методов. Общая характеристика спектральных методов. Электрохимические методы. Ионметрия. Ионоселективные мембранные электроды. Различные типы мембранных электродов: стеклянные, гомогенные и гетерогенные твёрдые мембраны, жидкие и плёночные мембранные электроды. Ферментные электроды. Роль мембран в живой природе (биоэлектроды).
4. Ошибки количественного анализа. Погрешности результатов анализа. Типы ошибок. Оценка воспроизводимости: дисперсия, стандартное отклонение (S). Понятие о доверительном интервале. Приёмы выявления систематических ошибок. Правильность методов анализа.

### **Гравиметрический анализ. сущность гравиметрического анализа, области применения.**

Принцип анализа гравиметрии заключается в определении массы продуктов реакций осаждения. При этом должны оправдываться следующие предположения:

1. Соблюдается закон постоянных и кратных отношений;
2. Осадок или его весовая форма имеет строго определённый состав;
3. Растворимость реакций пренебрежимо мала;
4. Осадок хорошо отделяется от жидкой фазы.

Добавки посторонних ионов повышают растворимость, а добавки одноимённых понижают, если ни один из компонентов реакций не принимает участия в дальнейших химических равновесиях (в образовании комплексов). На практике, однако, вследствие явления пресыщения после осаждения наблюдаются несколько более высокие концентрации, нежели равновесные. Пресыщение можно сделать незначительным, если прибавлять осадитель по каплям и лишь в небольшом избытке. При этом также уменьшается и адсорбция собственных и посторонних ионов осадком. Напротив, при осаждении на носителе, когда для отделения следов используются именно явления адсорбции на осадках, осадитель приливают струёй и в избытке.

Для гравиметрических определений необходимы пробы такого размера, чтобы можно было отбирать миллиграммовые навески. Достоинством гравиметрии является высокая точность (относительная стандартное отклонение (Sr) равно  $10^{-2} - 10^{-4}$  для главных и

побочных составных частей), малые затраты на аппаратуру и отсутствие необходимости в градуировке. Недостатком же являются относительно большие затраты времени.

Примеры информации о составных частях пробы, позволяющей судить о формах связи

Составная часть пробы	Реакция при добавлении серебра
Ионогенный хлор (хлорид-ион), например в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ;	Немедленное выпадение осадка $\text{AgCl}$
Координационно связанный хлор, например в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ ;	Медленное образование осадка $\text{AgCl}$
Гомеполярно связанный хлор, например в $\text{CCl}_4$ ;	Отсутствие осадка

Реакция осаждения очень часто применяют для химического обнаружения, т.е., для определения природы составных частей, при этом используются специфические реакции для отдельных частей и селективные - для систематического разделения этих частей. Гравиметрические способы применяют для точных количественных определений, в основном при высоких и средних содержаниях искомых составных частей в пробе. Благодаря разделению, связанному с селективными осаждениями, возможен анализ многокомпонентных проб. В ограниченных рамках возможны также одновременные, совместные определения косвенным путем. Сведения о составе соединений в растворе, особенно неорганических комплексных соединений, можно получить из факта появления или не появления осадков, а также скорости их появления.

Комбинируя гравиметрию с другими методами анализа, получают специальные методы, общим для которых является количественное определение путем взвешивания; назовем важнейшие из них.

Электрогравиметрия – электрохимическое осаждение составных частей пробы;

Термогравиметрия – определение разности масс при термических превращениях и реакциях;

Гравиметрическое титрование – определение разности массы израсходованного раствора вместо его объема;

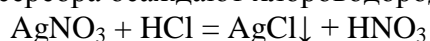
Газовая гравиметрия – определение изменений массы вместо изменений объема или давления при анализе газообразных продуктов реакции.

### Сущность гравиметрического анализа

Гравиметрический анализ состоит в определении массы и содержания какого-либо элемента, радикала или химического соединения, находящегося в испытуемой пробе в процентах. Искомую составную часть выделяют либо в чистом виде; либо в виде определенного соединения.

Определение начинается с взятия навески анализируемого вещества и перевода его в раствор. Далее определяемый компонент осаждают из раствора в виде какого-либо малорастворимого соединения (осаждаемая форма), которая затем отделяют от маточного раствора, удаляют все посторонние примеси, адсорбировавшиеся на осадке, и переводят посредством высушивания или прокаливания в устойчивое состояние (соединение) вполне определенного состава – весовую форму.

Определив массу выделенного соединения, можно затем легко вычислить массу определяемого компонента и его содержание в навеске в процентах. Например, требуется определить содержание серебра в нитрате серебра. Для этого необходимо взять точную (аналитическую) навеску этой соли. Допустим, отвешено 0,2549 г. Соль растворяют в воде и ион серебра осаждают хлороводородной кислотой:



Полученный осадок после соответствующей обработки взвешивают на аналитических весах. Допустим, массу «весовой» формы при этом оказалось равной 0,2148 г. Находят массу серебра в осадке:

143,35 г AgCl содержат 107,90 г Ag

0,2148 г AgCl - X г Ag

$X = (0,2148 \times 107,90) / 143,35 = 0,1617$  (г)

Следовательно, в навеске 0,2549г. нитрата серебра содержалось 0,1617 г серебра. Далее находят содержание серебра:

0,2549г AgNO<sub>3</sub> содержат 0,1617г Ag

10г AgNO<sub>3</sub> - Y г Ag

$Y = (0,1617 \times 100) / 0,2549 = 63,44$  (г), т.е. 63,44 %.

### Осаждение

При осаждении, если не соблюдать определенные условия, форма осадков может получиться различная. При неправильном осаждении кристаллических осадков могут получиться мелкокристаллические, проходящие через фильтр и сильно загрязняющие осадки. Полученные осадки в ходе анализа приходится прокаливать. При прокаливании осадки химически изменяются. Поэтому, в гравиметрическом анализе различают осаждаемую и весовую формы. В некоторых случаях осаждаемая и весовая формы по своему составу одинаковы:

BaSO <sub>4</sub> <u>прокаливание</u>	BaSO <sub>4</sub>
осаждаемая	весовая
форма	форма

В других случаях осаждаемая и весовая формы имеют различный состав:

CaCO <sub>3</sub> <u>прокаливание</u>	CaO + CO <sub>2</sub>
осаждаемая	весовая
форма	форма

Как осаждаемая, так и весовая формы должны отвечать определенным требованиям.

Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:

1. Малая растворимость – не более  $1 \times 10^{-7}$ - $10^{-8}$  моль/л;
2. Осадок должен быть крупнокристаллическим;
3. Необходимо, чтобы осаждаемая форма достаточно легко и полно превращалась в весовую форму;

Требования, предъявляемые к весовой форме:

1. Точное соответствие состава химической формуле;
2. Достаточная химическая устойчивость. Она не должна поглощать оксид углерода(IV) воздуха, водяные пары, не должны окисляться кислородом воздуха и не разлагаться при более высоких температурах;
3. Содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим, так как в этом случае погрешности взвешивания менее скажутся на результатах анализа.

Перечисленные требования к осадкам предъявляют, в свою очередь, требования к осадителю: он должен образовывать осадок с используемым компонентом с наименьшей растворимостью. Если нам необходимо осадить кальций, то наибольшую точность количественного его определения дает осаждение кальция в виде оксалата кальция CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, растворимость которого ниже растворимости всех других солей кальция. Выгодно, чтобы осадитель был веществом летучим. Выпавший осадок оказывается загрязненным посторонними примесями, в том числе и ионами осадителя, которые приходится отмывать. Однако, отмывание может оказаться недостаточно полным и при прокаливании оставшаяся часть улетучивается. Осадитель должен быть специфическим, т.е. осаждать избирательно (определенный ион, не затрагивая других). Например, Al<sup>3+</sup> определяют, осаждая его аммиаком в виде гидроксида Al(OH)<sub>3</sub> с последующим прокаливанием и взвешиванием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако, в присутствии железа(III) такое определение невозможно, так как железо(III) также

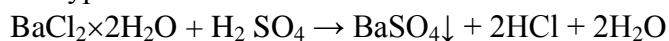
осаждается аммиаком. Если специфический реактив трудно подобрать, то в таком случае мешающие примеси тем или иным способом удаляют из растворов.

Величина навески влияет на точность проведенного анализа. Чем больше масса навески; тем выше точность. Таким образом, при уменьшении навески возрастает относительная ошибка анализа. Установлено, что величина осадка в случае кристаллических осадков должна составлять около 0,5г, а в случае аморфных осадков – около 0,2-0,3г.

233,43 г  $BaSO_4$  получаются из 244,31 г  $BaCl_2 \times 2H_2O$

0,5 г  $BaSO_4$ ----- X г  $BaCl_2 \times 2H_2O$ , из пропорции находим содержание хлорида бария, которое равно 0,52(г).

Исходя из взятой навески, нетрудно рассчитать необходимое количество осадителя согласно уравнению:



На 244,31 г  $BaCl_2 \times 2H_2O$  идет 98,06г  $H_2SO_4$

На 0,5234 г  $BaCl_2 \times 2H_2O$  ----- X г  $H_2SO_4$

$X = (0,5234 \times 98,06) / 244,31 = 0,21$  (г)  $H_2SO_4$ .

Далее перейдем от массы серной кислоты к ее объему. Предположим, что в лаборатории имеется 2н. раствор серной кислоты. Рассчитаем, в каком объеме этой кислоты содержится 0,2102г ее.

98,06 г  $H_2SO_4$  содержится в 1000 мл раствора

0,2101г  $H_2SO_4$  ----- X мл ---

$X = (0,2101 \times 1000) / 98,06 = 2$  (мл).

Таким образом, на осаждение бария из навески 0,5234г  $BaCl_2 \times 2H_2O$  потребуется приблизительно 2 мл 2н. раствора серной кислоты.

В большинстве случаев возникает необходимость принимать меры для того, чтобы понизить растворимость осадков. Степень полноты осаждения зависит от количества прибавленного осадителя, т.е.

$$[Ba^{+2}] \times [SO_4^{-2}] = PPBaSO_4 = 1,08 \times 10^{-10}.$$

Для того, чтобы уменьшить концентрацию  $Ba^{+2}$  в растворе после их осаждения эквивалентным количеством  $SO_4^{-2}$ , необходимо увеличить концентрацию сульфат-ионов, т.е. действовать избытком осадителя серной кислоты. Например, если мы возьмем не 2 мл раствора кислоты, как вычислено, а 3 мл, то осаждение  $Ba^{+2}$  должно стать практически полным. Обычно употребление полуторного избытка осадителя (серной кислоты) является достаточным.

Таким образом, небольшой избыток осадителя понижает растворимость осадка сульфата бария в 100 раз, что доказано экспериментальным путем. Следует, однако, иметь в виду, что применение осадителя, кроме полезного действия, в некоторых случаях может привести к нежелательным результатам. Многие труднорастворимые осадки вступают с избытком осадителя в химическое взаимодействие, давая при этом, те ли иные растворимые соединения.

Кроме этого, присутствие в растворе других ионов создает повышенную растворимость осадка из-за так называемого солевого эффекта.

### Кристаллизация

Процесс кристаллизации характеризуется двумя стадиями: образование зародышевых центров кристаллизации и дальнейший их рост. Для получения крупнокристаллического осадка необходимо, способствовать протеканию второй стадии процесса и как можно сильнее ослабить первую стадию процесса кристаллизации. Мелкие кристаллические осадки неудобны: они проходят через поры фильтра, закупоривая их; имея большую развитую поверхность, больше адсорбируют посторонние вещества, медленно оседают на дно сосуда.

Аморфные (объемные) осадки, вроде гидроксида алюминия, довольно трудно промываются и весьма склонны увлекать с собой имеющиеся в растворе посторонние вещества. Крупнокристаллические осадки легко фильтруются и промываются.

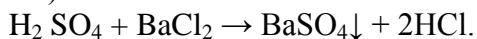
### Условия, необходимые для получения правильных форм осадков

С целью получения правильных и удобных для работы форм осадков необходимо:

- осаждение вести из относительно разбавленных растворов;
- осаждение производят из горячих растворов. Благодаря несколько большей растворимости образование мелких кристаллов уменьшается;
- приливать осадитель необходимо постепенно при помешивании, чтобы концентрация взаимодействующих ионов не была очень большой, поскольку при этом ионы металлов успевают расположиться в кристаллическую решетку;
- прибавлять вещества, способствующие повышению растворимости осадка (например, HCl к сульфату бария и т.д.). В этом случае тормозится первая стадия процесса кристаллизации;
- полученные осадки должны некоторое время постоять («созревание осадка»), ибо при этом, мелкие кристаллики растворяются, крупные растут (укрупняются).

### Загрязнение осадков и борьба с ним

Выпадающий осадок увлекает с собой различные примеси. Выпадение в осадок вместе с осаждаемым соединением каких-либо посторонних веществ называется соосаждением. Причины осаждения различны. Основной причиной является адсорбция – удержание загрязнений поверхностью осадка. Адсорбция может носить как избирательный, так не селективный характер. Например, при осаждении сульфат-ионов ионами бария (барий(II) в избытке):



Адсорбированный барий(II), в свою очередь, свяжет противоположно заряженные ионы раствора хлора до нейтрализации избыточного заряда.

Случаи соосаждения можно разделить на две категории: первая соосажденные примеси находятся на поверхности осадка, вторая – соосажденные примеси окклюдируются, т.е. захвачены внутри частиц осадка.

В первом случае адсорбированные примеси находятся в равновесии с теми же ионами в растворе и обычно могут быть удалены промыванием. Примеси, находящиеся в внутренней части осадка; удалить промыванием практически нельзя. Поэтому, для перевода их обратно в раствор необходимо вновь растворить весь осадок (перекристаллизация).

### Фильтрация и промывание

Фильтрация проводят через беззольные фильтры. При сгорании и прокаливании такого фильтра он оставляет весьма мало золы, масса которого выходит за пределы чувствительности весов. Если же масса золы превышает 0,0002 г, то ее необходимо вычитать из массы осадка.

Беззольные фильтры бывают различной плотности и применяются в зависимости от размеров частиц осадка. Для фильтрации аморфных осадков, как правило, применяются наименее плотные, быстро фильтрующие фильтры (черная лента), а для фильтрации кристаллических осадков следует брать фильтры средней плотности (белая лента) и, наконец, для отделения мелкокристаллического осадка берут наиболее плотные фильтры (синяя лента).

Следует заметить, что фильтрация необходимо заканчивать на одном занятии без длительных перерывов, так как иначе осадок высохнет, превратится в плотную массу и промыть его хорошо будет уже невозможно. Промывание проводят промывными жидкостями, а не дистиллированной водой, поскольку в ней будет больше растворяться осадок. Поэтому, к дистиллированной воде, как правило, добавляют вещества, содержащие одноименный ион с осадком, которые должны достаточно легко удаляться при прокаливании осадка и не должны образовывать отмываемыми от осадка веществами каких-либо нелетучих соединений.

А теперь давайте рассмотрим величину потери осадка сульфата бария при определении процентного содержания бария в хлориде бария, содержащем две молекулы воды. Подсчитаем общий объем жидкости, с которым соприкоснется осадок сульфата бария.

Объем раствора при растворении навески $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	– 100мл
Объем раствора серной кислоты (осадителя)	– 30мл
Промывание декантацией три раза	– 40мл
Промывание на фильтре три раза	– 30мл

Всего . . . . . 200мл

Растворимость серной кислоты равна 0,0025г/л, а теперь найдем растворимость серной кислоты в нашем объеме жидкости;

В 1000мл раствора содержится 0,0025г серной кислоты

В 200мл ----- X г серной кислоты

$X = (0,0025 \times 2000) / 1000 = 0,0005$  (г) серной кислоты.

Установленные потери велики и находятся в пределах чувствительности весов. Однако, прибавление к промывной жидкости серной кислоты (одноименного иона осадка) приводит к значительному понижению растворимости сульфата бария, которым можно уже пренебречь.

### Высушивание и прокаливание

После промывания осадка воронку накрывают листком фильтровальной бумаги, сгибая её край вокруг воронки. Предварительно необходимо записать на ней формулу осадка и фамилию работающего. Затем с помощью промывалки смачивают фильтровальную бумагу. Влажные края фильтровальной бумаги плотно прижимают к наружной стенке воронки. Получается крышечка, предохраняющая от попадания всяких загрязнений. Воронку с содержимым помещают в термостат, где и высушивают при температуре 80-90°C. Когда бумага становится сухой, то приступают к прокаливанию осадка с последующим доведением массы тигля до постоянного значения. Прокаливание осадка осуществляется в тигле, помещенном в муфельную печь с довольно высокой температурой. Прокаливание тигля с осадком повторяется неоднократно до достижения постоянной массы. До помещения тигля с осадком в муфельную печь (конечно после достижения постоянной массы тигля без осадка) соответственно, тигель с осадком ставят в фарфоровый треугольник и осторожно нагревают до обугливания осадка и фильтра (фактически этому процессу подвергается лишь фильтр).

После того как произойдет обугливание и перестанет выделяться дым, при помощи тигельных щипцов переносят тигель с осадком в муфельную печь. После прокаливания тигель с осадком переносят в эксикатор и по охлаждению взвешивают. Прокаливание тигля с веществом и взвешивание повторяют неоднократно до получения постоянной массы. Время прокаливания может быть различным и зависит от структуры осадка. Так например, сульфат бария прокаливают около 45 мин. при определенной температуре, осадок оксалата кальция – 60 мин. и т.д.

### Аморфные и кристаллические осадки, условия их получения, требования предъявляемые к ним.

В [гравиметрическом анализе](#) к осадку предъявляется ряд требований.

- 1 Осадок должен быть практически нерастворим. Для уменьшения растворимости обычно применяют избыток осадителя (см. [разд. 5.1.1](#)). Осадки часто представляют собой соли [слабых кислот](#), поэтому полнота их осаждения зависит от концентрации ионов водорода в растворе (см. [разд. 5.1.3](#)).
- 2 [Гравиметрическая форма](#) после [высушивания](#) или [прокаливания](#) должна соответствовать определенной формуле. Это требование связано с чистотой осадка, так как при его образовании из раствора могут быть [захвачены](#) посторонние вещества. Кроме того, некоторые осадки имеют переменный состав, например, [фосфаты](#) двухвалентных

металлов:  $\text{MeHPO}_4$  и  $(\text{Me})_3(\text{PO}_4)_2$ , что не позволяет использовать их в количественном анализе.

- 3 Осадок должен получаться в форме, удобной для отделения его от раствора [фильтрованием](#). Это требование связано, главным образом, с размерами зерна осадка.

#### *Образование осадков и их свойства*

Создание оптимальных условий осаждения при количественных определениях имеет большое значение, так как потери вещества здесь недопустимы.

Процесс образования твердой [фазы](#) в растворе достаточно сложен. Часто наблюдается так называемый индукционный период, который продолжается от момента смешения растворов реагентов до появления осадка. Для различных веществ продолжительность индукционного периода различна. Например, при осаждении  $\text{BaSO}_4$  он достаточно велик, а при осаждении [AgCl](#) - непродолжителен. Наличие индукционного периода объясняется тем, что образование осадка проходит через ряд стадий. Вначале образуются зародышевые или первичные кристаллы. Образовавшиеся первичные кристаллы и их агрегаты еще не создают поверхности раздела, т.е. выделения вещества в осадок. Эта стадия формирования осадка соответствует существованию [коллоидных систем](#). Затем первичные кристаллы или их агрегаты образуют более крупные частицы, которые выпадают в осадок. Этот процесс может идти двумя путями, которые определяют форму осадка, т.е. образование кристаллического или [аморфного](#) осадка.

*Кристаллические осадки.* В этом случае при прибавлении в раствор порции осаждающего реагента не появляются новые центры кристаллизации, новые агрегаты. Раствор некоторое время остается в [пересыщенном состоянии](#). При постепенном введении осадителя выделение вещества из пересыщенного раствора происходит преимущественно на поверхности ранее образовавшихся зародышевых кристаллов, которые постепенно растут, при этом получается кристаллический осадок, состоящий из сравнительно небольшого числа достаточно крупных кристаллов. Такое осаждение протекает тогда, когда [растворимость](#) осадка достаточно велика или ее повышают путем нагревания или прибавления тех или иных реагентов, например, кислот.

В процессе формирования осадка очень большое значение имеет пересыщение раствора. Его характеризуют так называемым относительным пересыщением:

$$\text{ОП} = \frac{Q - S}{S},$$

где  $Q$  – концентрация осаждаемого вещества,  $S$  – его растворимость. Из приведенной формулы следует, что чем выше будет растворимость образующегося осадка и чем ниже концентрация осаждаемого вещества и осадителя, тем меньше будет относительное пересыщение, меньше число первичных кристаллов, и тем крупнее они будут.

Таким образом, можно сформулировать правила осаждения кристаллических осадков:

- 1 Вести осаждение из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя.
- 2 Прибавлять осадитель медленно, особенно в начале осаждения.
- 3 Непрерывно перемешивать раствор, чтобы избежать

местных пересыщений при добавлении осадителя.

4 Вести осаждение из горячего раствора (иногда нагревают и раствор осадителя).

5 Прибавлять при осаждении вещества, повышающие растворимость осадка.

При образовании кристаллических осадков нередко достаточно полное выделение соответствующего вещества из раствора происходит не сразу, а через более или менее длительный промежуток времени. Поэтому в таких случаях после добавления осадителя реакционную смесь оставляют на несколько часов для созревания осадка. При этом происходит ряд процессов, приводящих к укрупнению кристаллов осадка и получению их в чистой, практически свободной от примесей форме.

Причиной укрупнения кристаллов является растворение мелких кристаллов и рост за их счет более крупных кристаллов. Это явление объясняется поверхностным натяжением, стремящимся возможно сильнее уменьшить поверхность соприкосновения раствора с осадком. В результате мелкие кристаллы растворяются, и происходит рост крупных кристаллов. Вследствие меньшей растворимости крупных кристаллов раствор, насыщенный относительно них, является ненасыщенным относительно мелких кристаллов, которые растворяются. При этом раствор становится пересыщенным относительно крупных кристаллов, и растворенное вещество отлагается на их поверхности. Течение указанных процессов связано с диффузией вещества в растворе от мелких кристаллов к крупным, которая протекает при комнатной температуре достаточно медленно. Повышение температуры ускоряет диффузию и увеличивает растворимость, поэтому ускоряет созревание осадка.

Важным процессом, происходящим при созревании осадка, является совершенствование формы кристаллов, и, как следствие, повышение чистоты осадка. Вследствие динамического равновесия между раствором и осадком одни ионы (обычно образующие дефекты на поверхности кристаллической решетки) переходят в раствор с поверхности твердой фазы, а другие осаждаются на ее поверхности. В результате такой перекристаллизации образуются кристаллы более правильной формы.

Аморфные осадки. В этом случае при осаждении происходит коагуляция первоначально образующегося коллоидного раствора. Для создания условий, способствующих коагуляции, необходимо по возможности нейтрализовать одноименные заряды коллоидных частиц, препятствующие их соединению. Для этого к раствору прибавляют какой-либо электролит, противоположно заряженные ионы которого, адсорбируясь на поверхности частиц, дают им возможность дальнейшей коагуляции.

Другим фактором устойчивости коллоидных систем является сольватация (гидратация) коллоидных частиц, т.е. адсорбция ими молекул растворителя. В результате этого коллоидные частицы окружаются сольватными оболочками, препятствующими их соединению в более крупные агрегаты. Разрушение сольватных оболочек может быть достигнуто за счет добавления электролитов достаточно высокой концентрации. Ионы электролитов, сольватируясь, отнимают молекулы растворителя от коллоидных частиц, а также нейтрализуют заряды этих частиц, что способствует их коагуляции.

Коагуляции способствует повышение температуры раствора. Оно уменьшает адсорбцию ионов и способствует разрушению сольватных оболочек частиц.

Таким образом, правила осаждения аморфных осадков следующие:

- Проводить осаждение из концентрированного раствора концентрированным раствором осадителя.

- Проводить осаждение из горячего раствора.
- Проводить осаждение в присутствии подходящего электролита-коагулянта.

Аморфные осадки после осаждения сразу подвергают дальнейшим операциям: перенесению на фильтр и промыванию для предотвращения образования скрытокристаллической структуры при выдерживании под реакционным раствором

## ЛЕКЦИЯ 7

### Титриметрические методы анализа, сущность и классификация. Кислотно-основное титрование Кривые титрования

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Для рассмотрения материала настоящего раздела потребуются следующие определения.

*Титрованный*, или *стандартный*, раствор – раствор, концентрация которого известна с высокой точностью.

*Титрование* – прибавление титрованного раствора к анализируемому для определения точно эквивалентного количества.

Титрующий раствор часто называют *рабочим раствором* или *титрантом*. Например, если кислота титруется щелочью, раствор щелочи называется титрантом.

Момент титрования, когда количество прибавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называется *точкой эквивалентности (стехиометричности)*.

В титриметрическом анализе может быть использована не любая химическая реакция. Реакции, применяемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

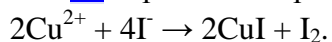
- 1) реакция должна протекать количественно, т.е. константа равновесия реакции должна быть достаточно велика;
- 2) реакция должна протекать с большой скоростью;
- 3) реакция не должна осложняться протеканием побочных процессов;
- 4) должен существовать способ определения окончания реакции.

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

В методах прямого титрования определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Для проведения анализа этим методом достаточно одного рабочего раствора.

В методах обратного титрования (или, как их еще называют, методах титрования по остатку) используются два титрованных рабочих раствора: основной и вспомогательный. Широко известно, например, обратное титрование хлорид-иона в кислых растворах. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток титрованного раствора нитрата серебра (основного рабочего раствора). При этом происходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ . Не вступившее в реакцию избыточное количество  $\text{AgNO}_3$  оттитровывают раствором тиоцианата аммония (вспомогательного рабочего раствора):  $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}$ . Содержание хлорида можно рассчитать, т.к. известно общее количество вещества (моль), введенное в раствор, и количество вещества  $\text{AgNO}_3$ , не вступившее в реакцию с хлоридом.

Третьим основным видом титриметрических определений является титрование заместителя (титрование по замещению, косвенное титрование). В этом методе к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия затем оттитровывают рабочим раствором. Например, при иодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток KI. Происходит реакция



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

Известны и более сложные титриметрические методики анализа, являющиеся комбинацией этих трех основных.

#### Химический эквивалент

Расчет результатов титриметрического анализа основан на принципе эквивалентности, в соответствии с которым вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Если определяемое вещество А реагирует с раствором титранта В по уравнению



то эквивалентными массами веществ будут  $\nu_A M(A)$  и  $\nu_B M(B)$ , где  $M(A)$  и  $M(B)$  – молярные массы веществ А и В, а  $\nu_A$  и  $\nu_B$  – стехиометрические коэффициенты.

Уравнению реакции можно придать вид



где  $\nu_A > \nu_B$ , что означает, что одна частица вещества А будет эквивалентна  $\nu_B/\nu_A$  частиц вещества В.

Отношение  $\nu_B/\nu_A$  обозначают символом  $f_3$  и называют *фактором эквивалентности* вещества В

$$f_3(B) = \nu_B/\nu_A.$$

Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньшей единицы.

Величину  $\nu_B/\nu_A B$  или равную ей  $f_3(B)B$  называют эквивалентом вещества В.

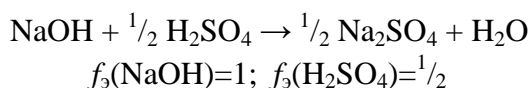
Во избежание противоречий необходимо приводить реакции к единой общей основе. Для реакций кислотно-основного взаимодействия такой основой может быть ион водорода. В окислительно-восстановительных реакциях количество реагирующего вещества удобно связывать с числом электронов, принимаемых или отдаваемых данным веществом. Это позволяет дать следующее определение.

*Эквивалентом называется реальная или условная частица, которая может присоединять, высвободить или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.*

При использовании термина "эквивалент" всегда необходимо указывать, к какой конкретной реакции он относится.

Под *условной частицей* понимаются как реально существующие частицы (молекулы, ионы, электроны и т.д.), так и доли таких частиц (например,  $1/2$  иона) или их группы.

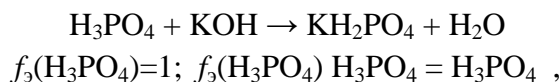
Единицей количества вещества эквивалента является моль. Например, в реакции



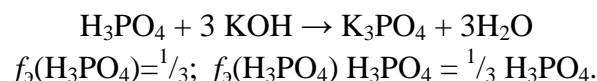
Эквивалент серной кислоты в этой реакции будет составлять половину молекулы (условная частица)



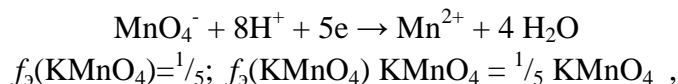
Для реакции



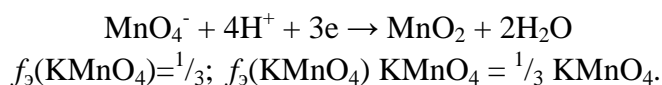
а для реакции



В полуреакции



но в полуреакции



Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие. Таким образом,

*Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в реакции окисления-восстановления.*

Важное значение в титриметрическом анализе имеет понятие молярной массы эквивалента.

*Молярной массой эквивалента ( $M_3$ ) вещества X называют массу одного моля эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X. Для молярной массы эквивалента в литературе встречается также термин "эквивалентная масса".*

Таким образом, молярная масса эквивалента – это масса авогадрова числа эквивалентов (вообще говоря, условных частиц):  $M_3=f_3 \times M$ , где  $M$  – молярная масса вещества (масса авогадрова числа молекул, т.е. реальных частиц). Следовательно, масса вещества может быть выражена из соотношений  $m=v \times M = v \times M_3 / f_3 = n \times M_3$ , где  $n=v/f_3$  – количество вещества эквивалента.

*Отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему раствора называется молярной концентрацией эквивалента:  $C(f_3(\text{X})\text{X})=n(f_3(\text{X})\text{X})/V$ .*

Например,  $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/л.

Вместо обозначения единицы измерения моль/л допускается сокращение "н", происхождение которого связано с тем, что молярную концентрацию эквивалента называют также *нормальной концентрацией*. Например, 1н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , т.е. 1 моль эквивалента  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на литр раствора. При использовании молярной концентрации эквивалента следует указывать реакцию, в которой применяется раствор данной нормальности, или приводить фактор эквивалентности

**Кислотно-основное титрование. Титрование кислот и оснований в водных и неводных средах**

## Рабочие растворы

В качестве рабочих используются растворы сильных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований (NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub> и др.) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколько угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, но их рекомендуется хранить во фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают CO<sub>2</sub> из воздуха.

Растворы кислот и щелочей стандартизируют по одному из первичных установочных веществ: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O (для кислот), гидрофталату калия, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH и т.д. (для щелочей). Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение специальных ампул, выпускаемых промышленностью (фиксаналов

## Кривые титрования и выбор индикатора

В методах, основанных на реакциях кислотно-основного взаимодействия, кривые титрования обычно показывают зависимость pH раствора от объема добавленного титранта. Для построения кривой титрования рассчитывают значения pH: 1) до точки эквивалентности (т.э.); 2) в т.э.; 3) после т.э.

### *Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием*

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 М HCl раствором 0,1 М NaOH при комнатной температуре. Поскольку объем раствора при титровании изменяется, это необходимо учитывать множителем  $100/(100+V)$ , где V—объем добавленного раствора титранта. Расчет кривой титрования начинается с вычисления pH исходного титруемого раствора. Сильные кислоты и основания в воде диссоциированы полностью, поэтому концентрация ионов H<sup>+</sup> будет равна концентрации HCl, т.е. 0,10 М, и, следовательно, pH=1,00. Значения pH раствора HCl до точки эквивалентности будут определяться концентрацией неоттитрованной кислоты. При добавлении 10,0 мл щелочи в реакцию вступает 10% кислоты, и в растворе остается 90% неоттитрованной HCl. Концентрация ионов водорода в этом растворе составит  $[H^+] = 0,1 \times 0,9 \times 100/110 = 0,082$  моль/л, т.е. pH=1,09. Если добавить 50 мл щелочи, прореагирует 50% исходного количества кислоты, и концентрация ионов водорода в растворе составит  $[H^+] = 0,1 \times 0,5 \times 100/150 = 0,033$  моль/л, а pH=1,48. При объеме добавленной щелочи 90,0 мл в растворе останется 10% первоначального количества кислоты, т.е.  $[H^+] = 0,1 \times 0,1 \times 100/190 = 0,0053$  моль/л и pH=2,28. При введении 99,0 мл щелочи в растворе будет  $[H^+] = 0,1 \times 0,01 \times 100/199 = 0,000503$  моль/л и pH=3,30, а если добавить 99,9 мл, то  $[H^+] = 0,1 \times 0,001 \times 100/199,9 = 5 \times 10^{-5}$  моль/л и pH=4,30. В точке эквивалентности, когда вся кислота прореагирует со щелочью, pH раствора определяется автопротолизом воды и становится равным 7,00.

После точки эквивалентности pH раствора будет определяться количеством добавленной щелочи. Концентрация ионов OH<sup>-</sup> растет пропорционально количеству добавленного раствора NaOH. Если добавить 0,1 мл ( $0,1 \times 10^{-3}$  л) 0,1 М NaOH, то объем раствора увеличится до 200,1 мл (0,2001 л) и  $[OH^-] = 0,1 \times 10^{-3} \times 0,1/0,2001 = 5 \times 10^{-5}$  моль/л, pOH=4,30 и pH=9,70. При добавлении 1,0 мл ( $1 \times 10^{-3}$  л) щелочи  $[OH^-] = 1 \times 10^{-3} \times 0,1/0,201 = 4,98 \times 10^{-4}$  моль/л, pOH=3,30, pH=10,70. Аналогично находим, что при добавлении 10,0 мл щелочи  $[OH^-] = 1 \times 10^{-2} \times 0,1/0,210 = 4,76 \times 10^{-3}$  моль/л, pOH=2,32, pH=11,68. По этим данным построим кривую титрования в координатах pH–V(NaOH) (рисунок 2.1)

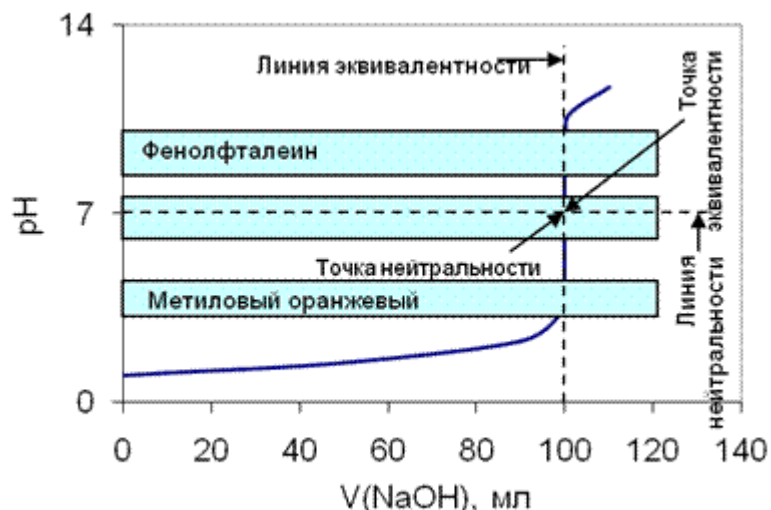


Рисунок 2.1 - Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М НСl 0,1 М раствором NaOH

Прямую, параллельную оси абсцисс и пересекающую ось ординат при pH 7,0, называют *линией нейтральности*. Прямую, параллельную оси ординат и пересекающую ось абсцисс при значении эквивалентного объема щелочи ( $V_{\text{NaOH}}=100,0$  мл), называют *линией эквивалентности*. Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности, называют *точкой эквивалентности*, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности – *точкой нейтральности*.

При титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают.

В начале титрования pH изменяется очень медленно. Например, если оттитровать половину имеющегося количества кислоты ( $V_{\text{NaOH}}=50,0$  мл), pH среды изменится примерно на 0,5 единицы по сравнению с исходным (от 1,00 до 1,48). Даже если оттитровать 90% кислоты, изменение pH составит всего 1,28. С уменьшением концентрации остающейся кислоты возрастание pH при титровании становится более резким. Титрование последних 0,1% кислоты приводит к резкому изменению pH на 2,7 единицы (от 4,30 до 7,00). Введение избытка в 0,1% NaOH по сравнению с эквивалентным количеством вызывает рост pH раствора также на 2,7 единицы.

Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называют *скачком титрования*.

Это наиболее важный участок кривой титрования, так как по нему осуществляется выбор индикатора и решаются ряд других важных вопросов, связанных с процессом титрования.

Погрешности многих титриметрических методов не превышают 0,1%, поэтому величиной скачка считают изменение pH от состояния, когда раствор недотитрован на 0,1%, к состоянию, когда он на 0,1% перетитрован. В рассматриваемом случае при интервале  $\pm 0,1\%$  скачок титрования составляет 5,4 единиц (от 4,3 до 9,7). Расчеты показывают, что величина скачка титрования зависит от концентрации реагирующих веществ. Чем ниже концентрация реагентов, тем меньше скачок титрования. Повышение температуры также уменьшает скачок титрования.

Кривая титрования сильного основания сильной кислотой рассчитывается аналогично и представляет собой зеркальное отображение (относительно линии нейтральности) кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.

### Кисотно-основные индикаторы и их выбор

Для обнаружения точки эквивалентности применяют индикаторы. В кислотно-основном титровании наиболее широкое распространение получили цветные индикаторы, окраска которых зависит от рН раствора.

По химической природе кислотно-основные индикаторы являются слабыми органическими кислотами или основаниями, частично диссоциирующими в растворе:  $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ , где HInd – недиссоциированная молекула индикатора;  $\text{Ind}^-$  – анион индикатора. Согласно теории ионных окрасок Оствальда, HInd и  $\text{Ind}^-$  имеют разную окраску. Изменение цвета индикатора при изменении рН эта теория связывает со смещением равновесия диссоциации индикатора. С увеличением концентрации ионов водорода это равновесие смещается влево (в соответствии с принципом Ле Шателье \*), и раствор приобретает окраску HInd; при уменьшении кислотности возрастает концентрация  $\text{Ind}^-$ , и окраска раствора изменяется. Если одна из форм индикатора (HInd или  $\text{Ind}^-$ ) бесцветна, то индикатор называют одноцветным, в отличие от двухцветных, у которых окрашены обе формы. У одноцветных индикаторов (например, фенолфталеина) при изменении рН происходит обесцвечивание раствора или появление окраски.

Равновесие диссоциации индикатора характеризуется константой диссоциации  $K_{\text{HInd}}$

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (1)$$

Рассмотрим один из наиболее распространенных индикаторов – метиловый оранжевый. Кислая форма HInd у него имеет красный цвет, а основная  $\text{Ind}^-$  – желтый. Из выражения (1) можно получить

$$\frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (2)$$

Это соотношение показывает, что с увеличением концентрации ионов водорода дробь  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  будет уменьшаться. Если кислотность раствора снижать, то отношение  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  будет расти, и интенсивность желтой окраски увеличится. При логарифмировании (2) получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (3)$$

Глаз человека способен установить появление окрашенных частиц, если их содержание будет примерно в 10 раз или более превышать концентрацию других окрашенных частиц в растворе. Это означает, что если отношение  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  будет близко к значению 10/1 и больше, то цвет раствора на глаз будет восприниматься как цвет индикаторной формы  $\text{Ind}^-$ , а если отношение  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  будет близко к 1/10 и меньше, то цвет раствора будет восприниматься как окраска индикаторной формы HInd. При выполнении условия  $0,1 \leq [\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \leq 10$  наблюдается промежуточная окраска индикатора.

Интервал рН, в котором индикатор изменяет свою окраску, называется интервалом перехода индикатора.

Чтобы его найти, подставим предельные значения отношения  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ , равные 10 и 0,1, в уравнение (3)

$$\Delta pH = pK_{HInd} \pm 1 . \quad (4)$$

Выражение (4) показывает, что интервал перехода индикатора составляет примерно две единицы pH. Область pH, в которой находится интервал перехода, определяется величиной  $pK_{HInd}$ . Если  $pK_{HInd} < 7$ , интервал перехода находится в кислой области; если  $pK_{HInd} > 7$  – в щелочной. Соотношение (4) является приближенным, так как оно не учитывает спектральную чувствительность глаза и разницу в интенсивности окраски кислотной и щелочной форм индикатора. Например, у [метилового оранжевого](#)  $pK_{HInd}=3,36$ . Из формулы (4) следует, что изменение цвета метилового оранжевого будет происходить в области pH от 2,36 до 4,36. Экспериментально наблюдаемый интервал перехода этого индикатора лежит в области pH 3,1...4,4. В таблице 1 приведены параметры некоторых часто используемых кислотно-основных индикаторов (см. также [табл. 1 Приложения](#)).

Таблица 1.1-Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал перехода pH	$pK_{HInd}$	Изменение окраски
Метиловый фиолетовый	0...1,8	–	Желтая– фиолетовая
Тимоловый синий	1,2...2,8	1,65	Красная– желтая
Метиловый оранжевый	3,1...4,4	3,36	Красная– желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,9...5,4	4,90	Желтая–синяя
Метиловый красный	4,4...6,2	5,00	Красная– желтая
Бромтимоловый синий	6,0...7,6	7,3	Желтая– синяя
Феноловый красный	6,4...8,2	8,00	Желтая– красная
Тимоловый синий	8,0...9,6	9,20	Желтая– синяя
Фенолфталеин	8,2...9,8	9,53	Бесцветная– красная
Тимолфталеин	9,3...10,5	9,6	Бесцветная – синяя
Ализариновый желтый	9,7...10,8	–	Желтая– красная

Кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в области интервала перехода, независимо от того, достигнута или не достигнута [точка эквивалентности](#).

Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования. Наблюдаемое при титровании резкое изменение цвета индикатора при добавлении лишь одной капли титранта связано с резким (в несколько единиц) изменением pH в области скачка. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить задолго до наступления точки эквивалентности (в недотитрованных растворах) или после нее (в перетитрованных). При этом изменение цвета раствора не будет столь резким, как вблизи точки эквивалентности.

Выбирают индикатор с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. У правильно подобранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования. Если такого перекрывания нет, индикатор для данного титрования не подходит. Отличным индикатором для рассмотренного выше титрования сильной кислоты сильным основанием

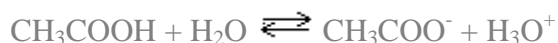
является бромтимоловый синий, интервал перехода которого находится в середине скачка титрования (рис. 2.1). Фенолфталеин также может быть использован для данного титрования, так как его интервал перехода (8,2...9,8) захватывает область скачка титрования. Явно непригодным индикатором для титрования 0,1 М HCl раствором NaOH был бы, например, метиловый оранжевый (табл. 1.1).

Величину pH, при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называют *показателем титрования* и обозначают рТ. Показатель титрования находится близко к середине интервала перехода индикатора. У метилового оранжевого рТ 4,0, у фенолфталеина 9,0 и т.д. Правило выбора индикатора можно сформулировать также, пользуясь понятием рТ. Индикатор пригоден для данного титрования, если его рТ лежит в пределах скачка титрования.

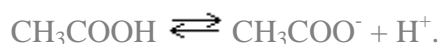
Применение цветных кислотно-основных индикаторов является широко распространенным и наиболее простым, но не единственным методом определения точки эквивалентности. Наряду с цветными, используют также флуоресцентные и хемилюминесцентные индикаторы. С большим успехом применяют различные физико-химические методы: потенциометрию, кондуктометрию, фотометрию и др. Потенциометрические измерения позволяют следить за изменением pH в ходе всего процесса титрования, экспериментально получать кривую титрования и по скачку pH определять точку эквивалентности. В ходе реакции кислотно-основного взаимодействия существенно изменяется электрическая проводимость раствора, поэтому во многих случаях для обнаружения точки эквивалентности используют кондуктометрические измерения. Физико-химические способы фиксации точки эквивалентности рассмотрены в учебном пособии «Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа».

#### Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,100 М CH<sub>3</sub>COOH раствором 0,100 М NaOH. В начальной точке кривой титрования pH раствора будет определяться диссоциацией уксусной кислоты



или упрощенно



Концентрацию ионов водорода в растворе слабой одноосновной кислоты можно определить по уравнению  $[\text{H}^+] = \sqrt{K C_{\text{к-ты}}}$ ,  $[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10} = 1,32 \cdot 10^{-3}$  и pH=2,89. Здесь K - константа диссоциации уксусной кислоты (табл. 4 Приложения).

При добавлении в этот раствор гидроксида натрия в результате реакции появится эквивалентное количество ацетат-иона, который в смеси с уксусной кислотой образует ацетатный буферный раствор. Поэтому всю ветвь кривой титрования до точки эквивалентности можно рассчитать по формуле, использующейся для расчета pH буферных растворов, образованных слабой кислотой и ее хорошо растворимой солью

$$[\text{H}^+] = K \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = K \frac{\nu_{\text{к-ты}}}{\nu_{\text{соли}}}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg K - \lg \frac{V_{\text{к-ты}}}{V_{\text{соли}}} = \text{p}K - \lg \frac{V_{\text{к-ты}}}{V_{\text{соли}}} = \\ &= \text{p}K - \lg \frac{0,1 \cdot 0,1 - C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}, \end{aligned}$$

где  $C_{\text{NaOH}}=0,100$  – концентрация титранта, моль/л;  $V_{\text{NaOH}}$  – объем добавленного раствора титранта, л;  $\text{p}K = -\lg K = -\lg(1,74 \times 10^{-5}) = 4,76$ .

Рассчитаем несколько значений pH на кривой титрования до точки

эквивалентности:  $\text{pH}=3,76$  при  $V_{\text{NaOH}}=9$  мл;  $\text{pH}=4,76$  при  $V_{\text{NaOH}}=50$  мл;  $\text{pH}=5,76$

при  $V_{\text{NaOH}}=91$  мл;  $\text{pH}=6,76$  при  $V_{\text{NaOH}}=99$  мл;  $\text{pH}=7,76$  при  $V_{\text{NaOH}}=99,9$  мл.

Эквивалентное количество щелочи ( $V_{\text{NaOH}}=100$  мл) приведет к образованию в растворе  $0,100$  моль/л ацетат-ионов (ацетата натрия),  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , являясь солью слабой кислоты и сильного основания, подвергается гидролизу и придает раствору щелочную реакцию



Рассчитаем pH среды раствора, обусловленный гидролизом соли, концентрация которой с учетом разбавления раствора титрантом равна  $0,05$  М

$$\begin{aligned} K_{\text{гидр}} &= \frac{K_w}{K} = \frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_{\text{гидр}} C_{\text{соли}}} = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \\ \text{pOH} &= 5,27; \quad \text{pH} = 14 - 5,27 = 8,73. \end{aligned}$$

После точки эквивалентности pH раствора определяется количеством добавленной щелочи. Как и в случае титрования сильной кислоты сильным основанием (см. выше), концентрация ионов  $\text{OH}^-$  растет пропорционально количеству добавленного раствора  $\text{NaOH}$ . Исходя из этого, можно рассчитать следующие точки на кривой титрования:  $\text{pH}=9,70$  при  $V_{\text{NaOH}}=100,1$  мл,  $\text{pH}=10,70$  при  $V_{\text{NaOH}}=101$  мл,  $\text{pH}=11,68$  при  $V_{\text{NaOH}}=110$  мл. Построенная по этим результатам кривая титрования изображена на рисунке 2.2.

В этом случае линия нейтральности пересекается кривой титрования еще до точки эквивалентности. Вблизи точки эквивалентности ( $\pm 0,1\%$ ) наблюдается скачок титрования от  $\text{pH} 7,76$  до  $\text{pH} 9,70$ , а точка эквивалентности находится при  $\text{pH} 8,73$ . Характерной особенностью кривых титрования слабых одноосновных кислот является несовпадение точки эквивалентности с точкой нейтральности и расположение точки эквивалентности в щелочной области.

Скачок титрования  $0,1$  М уксусной кислоты намного меньше, чем соляной или другой сильной кислоты. Он составляет всего около двух единиц pH вместо 5,4 единиц при титровании  $0,1$  М соляной кислоты. С уменьшением концентрации кислоты и увеличением температуры скачок уменьшается. Он уменьшается также с уменьшением константы диссоциации кислоты.

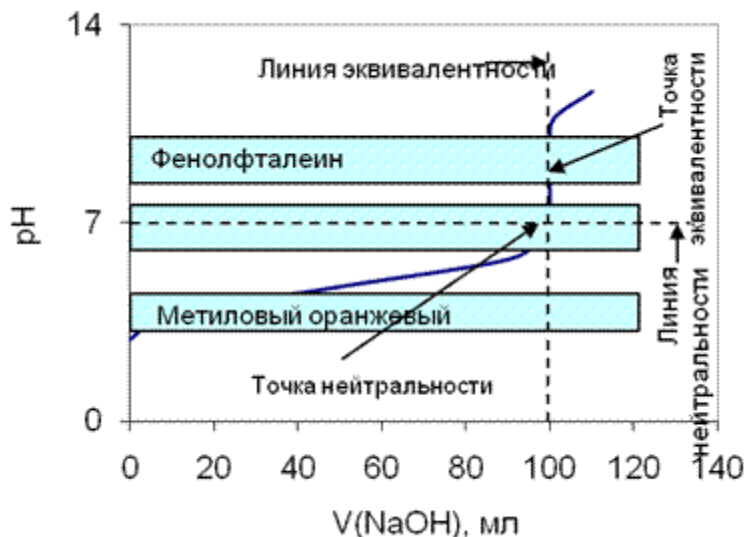
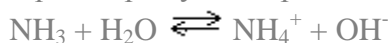


Рисунок 2.2 - Кривая титрования 100,0 мл 0,1 М уксусной кислоты 0,1 М раствором NaOH

Из рис.2.2 видно, что интервалы перехода бромтимолового синего и метилового оранжевого не перекрываются скачком титрования уксусной кислоты и, следовательно, для данного титрования оба индикатора непригодны. Наиболее подходящим индикатором для титрования уксусной кислоты является фенолфталеин.

Кривая титрования слабого одноосновного основания сильной кислотой

Начальная точка такой кривой характеризует равновесие в растворе слабого основания. Если титруется раствор аммиака, pH раствора будет определяться равновесием



Концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в 0,1 М растворе  $\text{NH}_3$  можно вычислить по формуле:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

$$\text{pOH} = 2,87$$

$$\text{pH} = 14 - 2,87 = 11,13.$$

При добавлении к 100,0 мл этого раствора 9,0 мл 0,1 М HCl концентрация  $\text{NH}_3$  снизится до 0,091 моль/л, а концентрация иона  $\text{NH}_4^+$  увеличится до 0,009 моль/л. В результате образуется смесь слабого основания и его соли, т.е. буферный раствор.

$$[\text{OH}^-] = K \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = K \frac{V_{\text{осн}}}{V_{\text{соли}}}$$

$$\text{pOH} = -\lg K - \lg \frac{V_{\text{осн}}}{V_{\text{соли}}} = \text{p}K - \lg \frac{V_{\text{осн}}}{V_{\text{соли}}} =$$

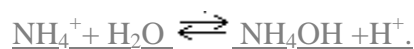
$$= \text{p}K - \lg \frac{0,1 \cdot 0,1 - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}},$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

где  $C_{\text{HCl}}=0,100$  – концентрация титранта, моль/л;  $V_{\text{HCl}}$  – объем добавленного раствора титранта, л;  $\text{p}K=-\lg K=-\lg(1,76 \times 10^{-5})=4,75$ .

Рассчитаем несколько значений рН на кривой титрования до точки эквивалентности: рН=10,25 при  $V_{\text{HCl}}=9\text{мл}$ ; рН=9,25 при  $V_{\text{HCl}}=50\text{мл}$ ; рН=8,25 при  $V_{\text{HCl}}=91\text{мл}$ ; рН=7,25 при  $V_{\text{HCl}}=99\text{мл}$ ; рН=6,25 при  $V_{\text{HCl}}=99,9\text{мл}$ .

Эквивалентное количество кислоты ( $V_{\text{HCl}}=100\text{мл}$ ) приведет к образованию в растворе 0,100моль/л ионов  $\text{NH}_4^+$  (хлорида аммония).  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , являясь солью слабого основания и сильной кислоты, подвергается гидролизу и придает раствору кислую реакцию



Рассчитаем рН среды раствора, обусловленный гидролизом соли, концентрация которой с учетом разбавления раствора титрантом равна 0,05 М

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{гидр}} C_{\text{соли}}} = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{рН} = 5,27$$

После точки эквивалентности рН раствора определяется количеством добавленной кислоты.  $\text{H}^+$  растет пропорционально количеству добавленного раствора  $\text{HCl}$ . Исходя из этого, можно рассчитать следующие точки на кривой титрования: рН=4,3 при  $V_{\text{HCl}}=100,1\text{мл}$ , рН=3,3 при  $V_{\text{HCl}}=101\text{мл}$ , рН=2,32 при  $V_{\text{HCl}}=110\text{мл}$ .

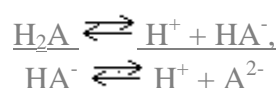
Можно отметить плавное уменьшение рН в ходе титрования и скачок в области точки эквивалентности. Скачок титрования практически полностью находится в кислой области.

Точка эквивалентности расположена при рН=5,27 и не совпадает с точкой нейтральности. Скачок титрования 0,1 М раствора аммиака в пределах  $\pm 0,1\%$  от точки эквивалентности находится в пределах рН от 6,25 до 4,3 и составляет 2 единицы рН.

### *Кривые титрования многоосновных (полипротонных) кислот и оснований*

Главное различие в расчетах кривой титрования одно- и многоосновных кислот связано со ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот и, как следствие, с возможным существованием двух и более скачков титрования. Кривая титрования многоосновной кислоты до первой точки эквивалентности рассчитывается по тем же соотношениям, которые использовались для расчета кривой титрования одноосновной кислоты, учитывая диссоциацию многоосновной кислоты только по первой ступени. Возможность титрования кислоты с заданной точностью по первой точке эквивалентности зависит от соотношения ступенчатых констант диссоциации кислоты.

Рассмотрим с этой точки зрения кислоту  $\text{H}_2\text{A}$ , ступенчатая диссоциация которой



характеризуется константами  $K_1$  и  $K_2$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Титрование кислоты  $H_2A$  по первой ступени с погрешностью не большей, чем 1%, означает, что взаимодействие кислоты со щелочью по первой ступени должно пройти не менее чем на 99%, а по второй – не более чем на 1%. Эти условия можно записать следующим образом:

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \geq \frac{99}{1}$$

$$\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \leq \frac{1}{99}$$

Но из выражений констант диссоциации следует, что

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Тогда с учетом приведенных выше неравенств справедливы следующие условия:

$$\frac{K_1}{[H^+]} \geq \frac{99}{1}$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} \leq \frac{1}{99}$$

Поскольку величины  $[H^+]$  в этих выражениях относятся к одному и тому же раствору, можно записать соотношения:

$$\frac{K_1}{K_2} \geq 99 \cdot 99 \quad \text{или} \quad \frac{K_1}{K_2} \geq 10^4$$

Таким образом, титрование многоосновной кислоты по первой ступени с погрешностью, не большей одного процента, возможно, если вторая константа диссоциации будет на 4 порядка меньше, чем первая. Аналогичный расчет показывает, что если различие в константах диссоциации будет составлять 6 или более порядков, погрешность определения может быть снижена до 0,1%.

Например, у фосфорной кислоты  $H_3PO_4$   $pK_1=2,12$ ;  $pK_2=7,21$  и  $pK_3=12,38$ . Вторая константа диссоциации отличается от первой примерно на 5 порядков, следовательно, погрешность титрования фосфорной кислоты по первой ступени будет меньше 1%, но больше, чем 0,1%. У щавелевой кислоты  $pK_1=1,25$ ;  $pK_2=4,27$ , поэтому погрешность титрования щавелевой кислоты по первой ступени будет превышать 1%.

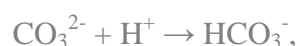
Расчет показывает, что кривая титрования фосфорной кислоты имеет два четко выраженных скачка титрования с точками эквивалентности при  $pH=(pK_1+pK_2)/2=(2,12+7,21)/2=4,67$  и при  $pH=(pK_2+pK_3)/2=(7,21+12,38)/2=9,80$ . Интервалы перехода метилового оранжевого и фенолфталеина показывают, что метиловый

оранжевый изменяет окраску в области первой точки эквивалентности, а фенолфталеин – в области второй. Следовательно, фосфорную кислоту можно оттитровать как одноосновную, если в качестве индикатора взять метиловый оранжевый, и как двухосновную, если использовать фенолфталеин. В области третьей точки эквивалентности скачка не наблюдается, т.к. соответствующая константа диссоциации фосфорной кислоты очень мала ( $K_3=4,2 \times 10^{-13}$ ). При необходимости оттитровать фосфорную кислоту по третьей ступени в раствор вводят  $\text{CaCl}_2$ , в результате чего образуется малорастворимый осадок ортофосфата кальция



Выделившийся  $\text{H}^+$  титруют обычным методом.

Соли слабых многоосновных кислот и щелочных металлов являются слабыми основаниями. Например, водные растворы карбоната натрия, калия и других щелочных металлов могут быть оттитрованы кислотами:



На кривой титрования в этом случае имеются два скачка. Первый из них соответствует точке эквивалентности с  $\text{pH}=(\text{p}K_1+\text{p}K_2)/2=(6,35+10,32)/2=8,34$ , где  $\text{p}K_1$  и  $\text{p}K_2$  отвечают двум ступеням диссоциации угольной кислоты. Во второй точке эквивалентности величина  $[\text{H}^+]$  зависит от концентрации образовавшейся угольной кислоты:  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ . Эта точка находится в кислой области ( $\text{pH}<7$ ).

## ЛЕКЦИЯ 8

### Окислительно-восстановительное титрование Комплексометрическое титрование, Осадительное титрование. Построение кривых титрования. Индикаторы

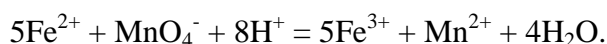
Титриметрические методы, в которых в качестве титрантов используют растворы окислителей или восстановителей, называют окислительно-восстановительными методами титрования.

Можно установить аналогию между окислительно-восстановительными реакциями и реакциями кислотно-основного взаимодействия: обмен протонов при кислотно-основном взаимодействии и обмен электронами в окислительно-восстановительных реакциях; восстановитель – донор электронов аналогичен кислоте – донору протонов, окислитель – аналог основания; окисленная и восстановленная формы составляют сопряженную пару подобно кислотной и основной формам; соотношение концентраций этих форм количественно характеризует окислительную способность системы (потенциал системы) и кислотность (pH) соответственно.

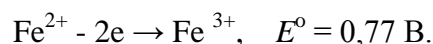
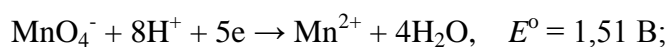
Построение кривой окислительно-восстановительного титрования

Построение кривой титрования дает возможность оценить, насколько успешным будет титрование, и позволяет выбрать индикатор. При построении кривой окислительно – восстановительного титрования по оси ординат откладывают потенциал системы, а по оси абсцисс – объем титранта или степень оттитрования.

Рассмотрим в качестве примера титрование 100 мл 0,1 н. раствора FeSO<sub>4</sub> 0,1 н. раствором KMnO<sub>4</sub> в кислой среде ([H<sup>+</sup>] = 1 моль/л):



Запишем уравнения полуреакций для данной окислительно-восстановительной реакции и найдем для них стандартные потенциалы в [табл. 5 Приложения](#):



Вычислим [константу равновесия](#) этой реакции:

$$\lg K = (1,51 - 0,77) \cdot 5 / 0,059 = 62 \text{ и } K = 10^{62}.$$

Очень большое численное значение  $K$  показывает, что равновесие реакции, протекающей при титровании, практически целиком сдвинуто вправо. При расчете кривых окислительно-восстановительного титрования обычно не приводят значение потенциала для точки, соответствующей моменту, когда в исследуемый раствор еще не добавлен [титрант](#).

После добавления первых же капель [перманганата калия](#) в растворе образуются две [окислительно-восстановительные пары](#): MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, потенциал каждой из которых можно вычислить по [уравнению Нернста](#):

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + 0,0118 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

При расчете по любому из этих уравнений получится одно и то же значение потенциала, поскольку в каждый момент титрования система находится в равновесии. Однако из соображений простоты расчета до [точки эквивалентности](#) потенциал следует рассчитывать по второму из них, а после точки эквивалентности – по первому. Количество вещества Fe<sup>3+</sup> до точки эквивалентности будет равно [количеству вещества эквивалента](#) добавленного KMnO<sub>4</sub>, поскольку высокое численное значение константы равновесия говорит о практически полном сдвиге равновесия вправо.

В уравнение Нернста входит соотношение концентраций [окисленной и восстановленной форм](#), поэтому при [H<sup>+</sup>] = 1 моль/л изменение объема не влияет на результаты расчета. Следовательно, при построении кривой титрования можно условно считать, что объем титруемого раствора не изменяется и остается равным 100 мл.

Если к 100,0 мл 0,1 н. FeSO<sub>4</sub> добавить 1,0 мл 0,1 н. KMnO<sub>4</sub> ( $f_{\text{экр}} = 1/5$ ), то в результате реакции образуется эквивалентное количество вещества Fe<sup>3+</sup>, концентрация которого в растворе будет равна [Fe<sup>3+</sup>] = 0,1 · 1,0 / 100,0 = 1,0 · 10<sup>-3</sup> моль-эquiv/л, а концентрация ионов Fe<sup>2+</sup> составит 0,099 моль-эquiv/л. [Окислительно-восстановительный потенциал](#) раствора составит:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg (1,0 \cdot 10^{-3} / 0,099) = 0,65 \text{ В}.$$

Остальная часть кривой титрования до [точки эквивалентности](#) рассчитывается аналогично; результаты приведены в таблице 4.1.

Потенциал в точке эквивалентности можно рассчитать по уравнению:

$$E_{т.э} = (E_1^\circ n_1 + E_2^\circ n_2)/(n_1 + n_2),$$

$$E_{т.э} = (1,51 \cdot 5 + 0,77 \cdot 1)/(5+1) = 1,39 \text{ В},$$

где  $E_1^\circ$  и  $E_2^\circ$  - **стандартные потенциалы** окислительно-восстановительных пар, участвующих в данной реакции;

$n_1$  и  $n_2$  – число принятых или отданных **электронов** в **полуреакциях**.

Таблица 4.1 – Изменение  $E$  при добавлении 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{э.кв}} = 1/5$ ) к 100 мл 0,1 н.  $\text{FeSO}_4$  при  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л

Добавлено $\text{KMnO}_4$ , мл	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	$E$ , В
50,0	0,05	0,05	1,0	0,77
91,0	0,091	0,009	10	0,83
99,0	0,099	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^2$	0,89
99,9	0,0999	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^3$	0,95

После **точки эквивалентности** избыток  $\text{KMnO}_4$  в 0,1 мл при разбавлении до 100 мл создаст в растворе концентрацию перманганата  $[\text{MnO}_4^-] = 0,02 \cdot 0,1 / 100 = 2 \cdot 10^{-5}$  моль-экв/л, а концентрация  $[\text{Mn}^{2+}] = 0,02$  моль-экв/л останется практически без изменений, такой же, какой она была в точке эквивалентности. Подстановка этих значений в уравнение Нернста дает

$$E = 1,51 + 0,0118 \lg(2,0 \cdot 10^{-5} / 2,0 \cdot 10^{-2}) = 1,47 \text{ В}.$$

Если перетитровать на 1,0 мл, то  $[\text{MnO}_4^-] = 0,02 \cdot 1,0 / 100 = 2,0 \cdot 10^{-4}$  моль-экв/л, а потенциал будет равен

$$E = 1,51 + 0,0118 \lg(2,0 \cdot 10^{-4} / 2,0 \cdot 10^{-2}) = 1,49 \text{ В},$$

а если перетитровать на 10,0 мл, то  $[\text{MnO}_4^-] = 0,02 \cdot 10 / 100 = 2,0 \cdot 10^{-3}$  моль-экв/л, потенциал будет равен

$$E = 1,51 + 0,0118 \lg(2,0 \cdot 10^{-3} / 2,0 \cdot 10^{-2}) = 1,51 \text{ В}.$$

Кривая титрования  $\text{Fe}^{2+}$  перманганатом калия представлена на рисунке 4.1.

В области **точки эквивалентности** при переходе от раствора, недотитрованного на 0,1%, к раствору, перетитрованному на 0,1%, **потенциал** изменяется больше, чем на 0,5 В. Резкий скачок потенциала позволяет использовать для обнаружения точки эквивалентности непосредственно **потенциометрические измерения** или **окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы**, окраска которых изменяется при изменении потенциала. Ввиду

необратимости системы  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  в условиях титриметрического анализа реально наблюдаемый скачок титрования будет несколько меньше, чем рассчитанный.

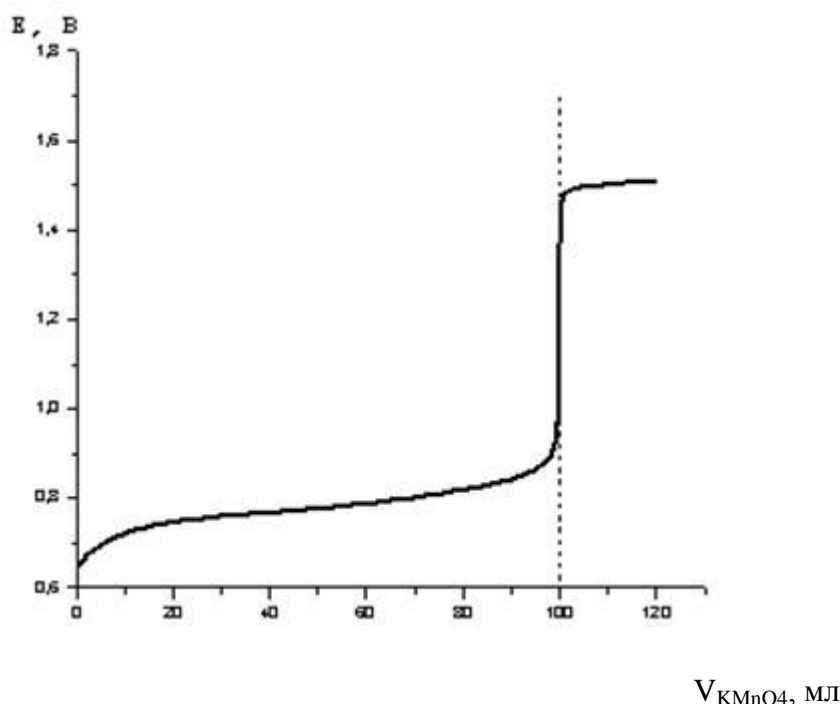


Рисунок 4.1 – Кривая титрования 100 мл 0,1 н. раствора  $\text{FeSO}_4$  0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  ( $f_{\text{экв}} = 1/5$ ),  $[\text{H}^+] = 1,0$  моль/л

### Определение точки эквивалентности

В [окислительно-восстановительных методах титрования](#), так же, как в [методах кислотно-основного титрования](#), возможны различные способы индикации [точки эквивалентности](#).

*Безындикаторные методы применимы при использовании окрашенных титрантов (растворы  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$ ), незначительный избыток которых (сверх эквивалентного количества) придает раствору визуально фиксируемую окраску.*

*Индикаторные методы могут быть химическими, если при этом используют в качестве индикаторов химические соединения, резко изменяющие свою окраску вблизи точки эквивалентности (в пределах скачка на [кривой титрования](#)). Иногда в окислительно-восстановительных методах титрования применяют [кислотно-основные индикаторы](#): [метиловый оранжевый](#), [метиловый красный](#), [конго красный](#) и др. Эти индикаторы в конечной точке титрования необратимо окисляются избытком окислителя и при этом меняют свою окраску.*

Возможно применение [флуоресцентных](#) ([акридин](#), [эухризин](#) и др.) и [хемилюминесцентных](#) ([люминол](#), [люцигенин](#), [силоксен](#) и др.) индикаторов. Достоинством флуоресцентных и хемилюминесцентных индикаторов является то, что их можно применять для титрования не только прозрачных и бесцветных, но и мутных или окрашенных растворов, для титрования которых обычные [редокс-индикаторы](#) непригодны.

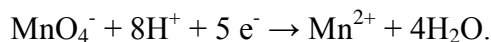
Индикаторные методы могут быть также физико-химическими: [потенциометрические](#), [амперометрические](#), [кондуктометрические](#) и др.

## Перманганатометрия

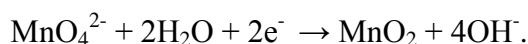
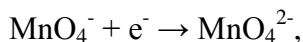
Перманганатометрия – один из наиболее часто применяемых методов [окислительно-восстановительного титрования](#). В качестве титранта используют раствор [перманганата калия](#), окислительные свойства которого можно регулировать в зависимости от кислотности раствора.

### Особенности и возможности метода

Наибольшее распространение в аналитической практике получил перманганатометрический метод определения в кислых средах: восстановление  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn}^{2+}$  проходит быстро и [стехиометрично](#):



Особенностью метода является сильное влияние [рН](#) на  $E^0$  системы  $(\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+)/\text{Mn}^{2+}$ . При титровании в сильно кислых средах чаще всего используют [серную кислоту](#). [Хлороводородную](#) и [азотную](#) кислоты применять не следует, так как в их присутствии могут идти конкурирующие [окислительно-восстановительные реакции](#). Восстановление перманганат-иона в щелочной среде протекает последовательно: сначала до манганат-иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ , а затем до [диоксида марганца](#)  $\text{MnO}_2$ :



Количественно восстановление перманганата в щелочной среде до манганата протекает в присутствии соли бария.  $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$  растворим в воде, в то время как  $\text{BaMnO}_4$  – нерастворим ( $\text{ПР}_{\text{BaMnO}_4} = 2,46 \cdot 10^{-10}$ ), поэтому дальнейшего восстановления до  $\text{MnO}_2$  из осадка не происходит.

Перманганатометрически в щелочной среде, как правило, определяют органические соединения: [формиаты](#), [формальдегид](#), [муравьиную](#), [коричную](#), [винную](#), [лимонную](#) кислоты, [гидразин](#), [ацетон](#) и др.

Признаком окончания титрования служит бледно-розовая окраска избытка титранта [KMnO<sub>4</sub>](#) (одна капля 0,004 моль/л раствора титранта придает заметную окраску 100 мл раствора). Поэтому, если титруемый раствор бесцветен, о достижении [точки эквивалентности](#) можно судить по появлению бледно-розовой окраски избытка титранта  $\text{KMnO}_4$  при титровании [прямым способом](#) или по исчезновению окраски при [обратном титровании](#). При анализе окрашенных растворов рекомендуется использовать индикатор [ферроин](#).

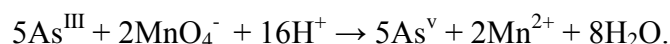
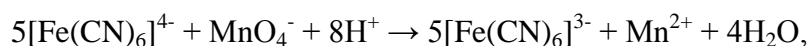
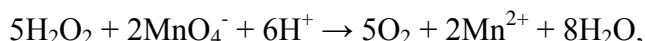
К достоинствам перманганатометрического метода относят: 1) возможность титрования раствором  $\text{KMnO}_4$  в любой среде (кислой, нейтральной, щелочной); 2) применимость растворов [перманганата калия](#) в кислой среде для определения многих веществ, которые не взаимодействуют с более слабыми [окислителями](#); 3) [стехиометричность](#) и достаточно высокую скорость большинства [окислительно-восстановительных реакций](#) с участием  $\text{MnO}_4^-$  при оптимально выбранных условиях; 4) возможность титрования без индикатора; 5) доступность перманганата калия.

Наряду с перечисленными достоинствами, метод перманганатометрии имеет ряд недостатков: 1) титрант  $\text{KMnO}_4$  готовят как [вторичный стандарт](#), поскольку исходный

реагент – [перманганат калия](#) – трудно получить в химически чистом состоянии; 2) реакции с участием  $\text{MnO}_4^-$  возможны в определенных условиях ([рН](#), температура и т.д.); 3) титрование раствором  $\text{KMnO}_4$  не рекомендуется проводить в присутствии  $\text{Cl}^-$ , что затрудняет определение некоторых веществ, поскольку [HCl](#) часто применяют для растворения минеральных объектов.

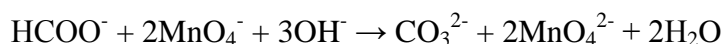
Перманганатометрию используют в следующих целях :

1 Определение [восстановителей](#). Если [окислительно-восстановительная реакция](#) между определяемым восстановителем и  $\text{MnO}_4^-$  протекает быстро, то титрование проводят [прямым способом](#). Так определяют [оксалаты](#), [нитриты](#), [пероксид водорода](#), железо (II), [ферроцианиды](#), мышьяковистую кислоту и др., например:

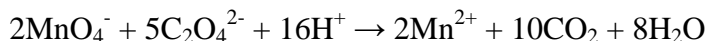


В случае замедленных реакций определение проводят способом [обратного титрования](#) избытка перманганата.

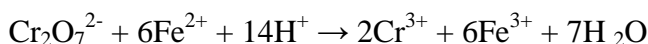
Так определяют [муравьиную](#), поли- и оксикарбоновые кислоты, [альдегиды](#) и другие органические соединения, например:



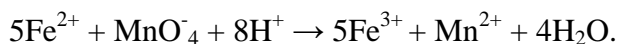
Затем избыток перманганата оттитровывают [щавелевой кислотой](#) или [оксалатами](#):



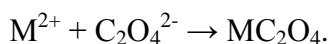
2 Определение [окислителей](#). Добавляют избыток [стандартного раствора](#) восстановителя и затем титруют его остаток раствором  $\text{KMnO}_4$  (способ [обратного титрования](#)). Например, [дихроматы](#), [персульфаты](#), [хлориты](#) и другие окислители можно определять перманганатометрическим методом, подействовав сначала избытком стандартного раствора  $\text{Fe}^{2+}$ , а затем оттитровав непрореагировавшее количество  $\text{Fe}^{2+}$  раствором  $\text{KMnO}_4$ :



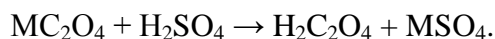
Титрование избытка ионов  $\text{Fe}^{2+}$  проводят перманганатом ([вспомогательным рабочим раствором](#)):



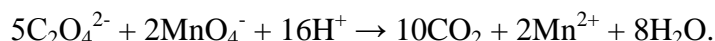
3 Определение веществ, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами, проводят косвенным способом, например [титрованием по замещению](#). Для этого определяемый компонент переводят в форму соединения, обладающего восстановительными или окислительными свойствами, а затем проводят титрование. Например, ионы кальция, цинка, кадмия, кобальта осаждают в виде малорастворимых [оксалатов](#)



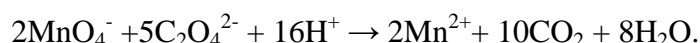
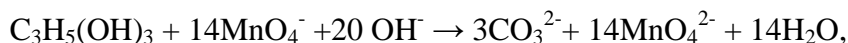
Осадок отделяют от раствора, промывают и растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Затем  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ([заместитель](#)) титруют раствором  $\text{KMnO}_4$ :

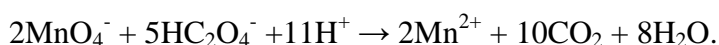


4 Определение органических соединений. Отличительной особенностью реакций органических соединений с  $\text{MnO}_4^-$  является их малая скорость. Определение возможно, если использовать [обратное титрование](#): анализируемое соединение предварительно обрабатывают избытком сильнощелочного раствора перманганата и дают возможность реакции протекать необходимый период времени. Остаток перманганата титруют раствором оксалата натрия. Например, при определении [глицерина](#) протекают реакции:



#### *Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия*

[Титрованный](#) раствор [перманганата калия](#) по точной навеске кристаллического препарата приготовить невозможно, так как в нем всегда содержится некоторое количество [MnO<sub>2</sub>](#) и другие продукты разложения. Перед установлением точной концентрации раствор  $\text{KMnO}_4$  выдерживают в темной склянке в течение 7...10 дней. За это время происходит окисление восстановителей, присутствие которых в [дистиллированной воде](#) полностью исключить не удастся (пыль, следы органических соединений и т.д.). Для ускорения этих процессов раствор перманганата калия иногда кипятят. Необходимо учитывать, что вода обладает окислительно-восстановительными свойствами и может восстанавливать перманганат. Эта реакция идет медленно, но  $\text{MnO}_2$  и прямой солнечный свет катализируют процесс разложения  $\text{KMnO}_4$ , поэтому через 7...10 дней осадок  $\text{MnO}_2$  необходимо удалить. Раствор  $\text{KMnO}_4$  обычно осторожно сливают с осадка или фильтруют через стеклянный фильтр. Приготовленный таким образом раствор  $\text{KMnO}_4$  не слишком низкой концентрации (0,05 н. и выше,  $f = 1/5$ ) не изменяет [титр](#) продолжительное время. Титр раствора перманганата калия устанавливают по безводному оксалату натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или дигидрату [щавелевой кислоты](#)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой относится к типу [автокаталитических](#)

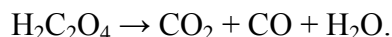


Она катализируется ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Первые капли перманганата даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$  возрастает, и скорость реакции увеличивается: реакция сама себе предоставляет [катализатор](#).

Титр [перманганата калия](#) можно установить также по [оксиду мышьяка \(III\)](#) или металлическому железу. Использование для установки титра металлического железа особенно целесообразно, если в дальнейшем предполагается перманганатометрическое определение этого элемента.

В перманганатометрии применяют также растворы восстановителей – соли Fe(II), [щавелевую кислоту](#) и некоторые другие – для определения окислителей [методом обратного титрования](#). Соединения Fe(II) на воздухе медленно окисляются, особенно в нейтральном растворе. Подкисление замедляет процесс окисления, однако обычно

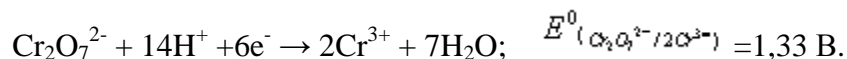
рекомендуется перед применением раствора Fe(II) в анализе проверить его титр. Оксалаты и щавелевая кислота в растворе медленно разлагаются:



Этот процесс ускоряется на свету, поэтому растворы [оксалатов](#) рекомендуется хранить в темных склянках. Подкисленные растворы оксалатов более устойчивы, чем нейтральные или щелочные.

### Хроматометрия

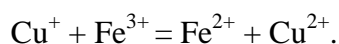
Основной [полуреакцией](#) методов хроматометрии является процесс окисления [дихроматом калия](#) в [кислой среде](#):



По основному реактиву эту группу методов иногда называют дихроматометрией. Как показывает величина [стандартного окислительно-восстановительного потенциала](#), дихромат является менее сильным [окислителем](#), чем [перманганат](#), и его практическая применимость поэтому не столь широка.

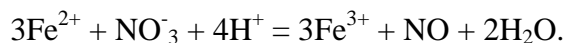
[Рабочим раствором](#) хроматометрии является раствор [дихромата калия](#)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Кристаллический препарат  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  легко приготовить достаточно чистым, он устойчив при хранении на воздухе, поэтому [титрованные растворы](#) дихромата калия [готовят по точной навеске](#) кристаллической соли. Раствор дихромата калия сохраняет неизменный [титр](#) длительное, неопределенно долгое время, его можно кипятить без разложения. Железо (II) титруется дихроматом в солянокислой среде без каких-либо побочных процессов и осложнений. Недостатком реактива является образование в результате реакции окрашенных ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , затрудняющих своей окраской фиксирование [точки эквивалентности](#). Поэтому часто возникает необходимость в применении [индикаторов](#). В качестве индикаторов используют [дифениламин](#), а также дифениламинсульфоновую кислоту, [фенилантраниловую кислоту](#) и др.

Наиболее важными практическими применениями хроматометрии являются определение железа в различных пробах после предварительного восстановления его до Fe(II), а также [урана](#), который предварительно переводят в U(IV). Кроме того, реакция титрования железа(II) дихроматом является заключительным этапом различных аналитических методик, основанных на реакциях взаимодействия Fe(III) или Fe(II) с определяемым веществом. [Восстановители](#) анализируют по [методу замещения](#). Например, Cu(I) реагирует с Fe(III) в кислой среде:



В результате реакции в растворе появляется количество ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , [эквивалентное](#) количеству Cu(I) в исходной пробе. [Окислители](#) определяют методом обратного титрования. Например, [хром](#) в сталях окисляют до  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , добавляют избыток титрованного раствора [соли Мора](#)  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , и не вошедшее в реакцию количество оттитровывают дихроматом.

Нитраты в растворе определяют, обрабатывая пробу раствором [соли Мора](#) при кипячении в инертной атмосфере в присутствии [молибдата](#) как [катализатора](#):



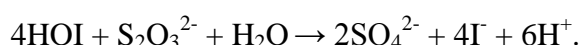
После охлаждения раствор титруют дихроматом.

Некоторые катионы титруют дихроматом непосредственно ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  и др.).

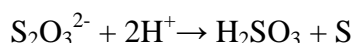
Хроматометрическое определение органических веществ широкого практического применения не получило в связи с неполнотой протекания многих реакций и появлением побочных продуктов ( $\text{CO}$  наряду с  $\text{CO}_2$  и др.), количество которых контролировать не удается. Ряд органических веществ, однако, легко окисляется дихроматом до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , и их хроматометрическое определение имеет практическое значение. Это [метанол](#), [глицерин](#) и некоторые другие вещества.



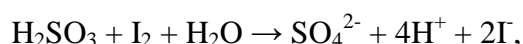
Другие окислители обладают способностью полностью или частично окислять тиосульфат до [серы](#), [сульфата](#) или [тетратионата](#), например



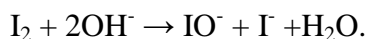
При титровании [иода](#) раствором [тиосульфата](#) наиболее благоприятна нейтральная либо слабокислая среда. Высокая кислотность раствора приводит к разложению тиосульфата:



$\text{H}_2\text{SO}_3$  реагирует с  $\text{I}_2$  в мольном соотношении 1:1



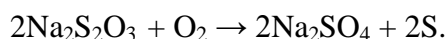
тогда как на 1 моль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  расходуется  $\frac{1}{2}$  моль  $\text{I}_2$ . В щелочной среде иодометрическое определение также не следует проводить из-за реакции [диспропорционирования](#) иода:



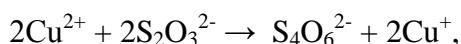
#### *Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия*

Растворы [тиосульфата](#) обычно готовят из кристаллического  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ , который при хранении постепенно теряет часть кристаллизационной воды. Свежеприготовленные растворы первое время медленно изменяют свои характеристики вследствие разложения тиосульфата натрия. По этим причинам готовят обычно раствор приблизительно необходимой концентрации и [стандартизируют](#) его по другому исходному веществу.

Важнейшими факторами, определяющими устойчивость раствора тиосульфата, являются значение [рН](#), присутствие микроорганизмов и примесей, концентрация раствора, присутствие атмосферного кислорода и воздействие прямого солнечного света. Для приготовления растворов тиосульфата следует применять [дистиллированную воду](#), не содержащую примесей ионов [тяжелых металлов](#) – [катализаторов](#) окисления тиосульфата кислородом воздуха

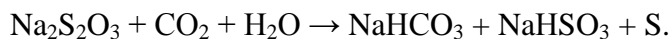


В присутствии катализаторов (ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) реакция разложения  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ускоряется за счет образования неустойчивых на воздухе ионов металла в низших [степенях окисления](#), например:

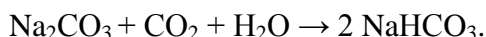




Для приготовления растворов рекомендуется свежeproкипяченная вода, так как бактерии разлагают растворы тиосульфата. Активность бактерий при pH = 9–10 минимальна. Для подавления роста бактерий можно добавлять такие вещества, как [хлороформ](#), [бензоат натрия](#) или [HgI<sub>2</sub>](#). Кипячение воды для приготовления растворов тиосульфата также обеспечивает удаление растворенного [CO<sub>2</sub>](#), под влиянием которого будут изменяться характеристики раствора, поскольку [восстановителем](#) вместо Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет выступать NaHSO<sub>3</sub>, образующийся в реакции:



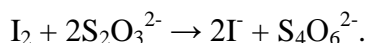
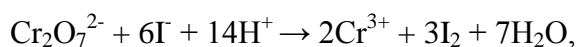
Добавление небольших количеств (0,1 г/л) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> способствует удалению CO<sub>2</sub>



Скорость разложения тиосульфата возрастает с уменьшением его концентрации в растворе. Если в растворе появляется муть, то такой раствор следует заменить. Наиболее часто Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовят в виде 0,05 н. растворов. Навеску рассчитывают, принимая  $f_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1/2$ .

Для приготовления раствора [тиосульфата натрия](#) ([вторичного стандарта](#)) [дистиллированную воду](#) для растворения предварительно кипятят 1 ч, охлаждают в колбе, закрытой пробкой с U-образной трубкой, наполненной твердым [КОН](#). Взвешенную в бюксе на технических весах навеску [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×5H<sub>2</sub>O](#) растворяют в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде. Раствор хранят в темном месте в хорошо закрытой посуде. [Стандартизацию](#) раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводят обычно через 5–7 дней.

В качестве [первичного стандарта](#) для растворов Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> могут быть окислители [KBrO<sub>3</sub>](#), [KIO<sub>3</sub>](#), выделяющие при взаимодействии с избытком иодид-ионов эквивалентное количество [иода](#), который титруют [стандартизуемым](#) раствором [тиосульфата](#). Чаще используют [бихромат калия](#) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который можно легко получить в химически чистом состоянии перекристаллизацией; он негигроскопичен и не содержит кристаллизационной воды; растворы его устойчивы при продолжительном хранении. Способ стандартизации основан на реакциях

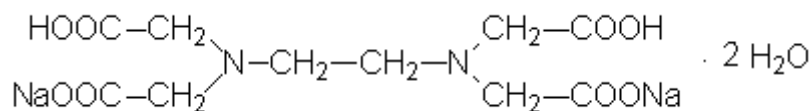


Методика приготовления раствора K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> аналогична методике приготовления [первичного стандарта](#) Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При расчете навески следует помнить, что  $f_3(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=1/6$ .

В коническую колбу для титрования переносят [пипеткой](#) раствор [установочного вещества](#) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, добавляют 10 мл 2н. раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1 г кристаллического [KI](#) (или соответствующий объем его концентрированного раствора). Колбы закрывают стеклянными пробками или накрывают часовыми стеклами, содержимое перемешивают, дают постоять 5–10 мин в темном месте, пока не завершится реакция. Выделившийся I<sub>2</sub> титруют раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до тех пор, пока окраска не станет слабо-желтой, затем титруемый раствор разбавляют водой приблизительно в 2 раза, добавляют индикатор крахмал и

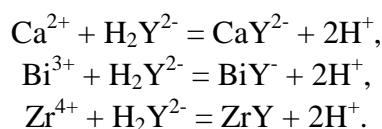
заканчивают титрование в тот момент, когда синяя окраска раствора перейдет в светло-зеленую (ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ).

**Комплексонами** обычно называют группу полиаминополикарбоновых кислот. Хотя число различных комплексонов очень велико, под термином «комплексометрия» или «хелатометрия» обычно имеются в виду реакции титрования солями **этилендиаминтетрауксусной кислоты** (ЭДТА), чаще всего двухзамещенной натриевой солью  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , широко известной под торговым названием **трилон Б**



Символом Y (или  $\text{Y}^{4-}$ ) обозначают четырехзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты  $(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2^{4-}$ . Сокращением ЭДТА обычно обозначают анион  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , входящий в состав **трилона Б**.

Реакции взаимодействия различных катионов с ЭДТА в растворе протекают по уравнениям:



Таким образом, независимо от заряда катиона, в **реакции комплексообразования** принимает участие один катион и один анион. Поэтому **молярные массы эквивалента** титранта и определяемого катиона равны их молярным массам ( $f_3=1$ ).

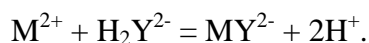
Уравнения приведенных выше реакций показывают, что степень их протекания зависит от **pH** раствора. Влияние кислотности раствора особенно заметно при титровании катионов, образующих сравнительно малоустойчивые комплексы ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др.): их можно оттитровать лишь в щелочной среде. Многие катионы титруются в аммиачном **буферном растворе**.

**Основным рабочим раствором в комплексометрии \* является раствор  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

**Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0,3% влаги, поэтому титрованные растворы трилона Б можно готовить по точной навеске (с учетом 0,3%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Однако обычно его титр устанавливают (например, по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте). Применяемые для титрования растворы ЭДТА имеют концентрацию 0,01...0,05 моль/л и реже 0,1 моль/л.**

### **ИНДИКАТОРЫ В КОМПЛЕКСОМЕТРИИ**

В первых титриметрических методиках с применением ЭДТА использовались обычные **кислотно-основные индикаторы**. К нейтральному раствору соли определяемого металла добавлялся избыток титрованного раствора **трилона Б**:

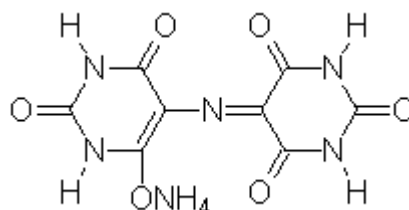


Выделившиеся ионы водорода оттитровывались щелочью. Такие методики могли быть применены к очень небольшому кругу металлов ввиду обратимости реакции **комплексона** с

ионом металла. Этот метод сохранил некоторое практическое значение до настоящего времени

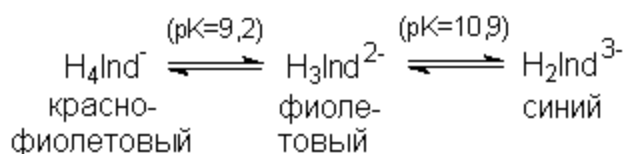
Бурное развитие комплексометрии связано с открытием так называемых металлоиндикаторов – веществ, образующих с ионами металлов интенсивно окрашенные соединения. С использованием индикаторов такого типа титрование можно проводить в щелочной среде (как правило, его осуществляют в аммиачном буферном растворе), связывая выделяющиеся ионы водорода и смещая вправо равновесие реакции комплексообразования между определяемым катионом и анионом ЭДТА.

Первым металлоиндикатором был мурексид – аммонийная соль пурпуровой кислоты



Его открытие было основано на случайном наблюдении в лаборатории Шварценбаха. Было замечено, что если после работы с урамилдиуксусной кислотой колбу мыли водопроводной водой, происходило резкое изменение окраски. Оказалось, что это вызвано реакцией ионов кальция, содержащихся в водопроводной воде, с мурексидом, который образовывался при окислении урамилдиуксусной кислоты кислородом воздуха.

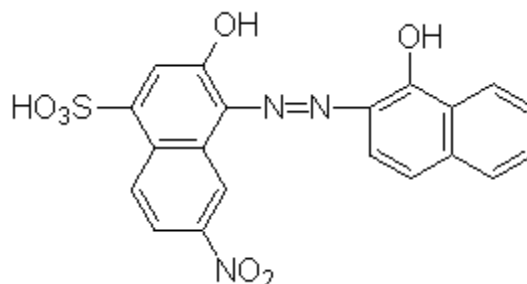
Если формулу мурексида сокращенно записать в виде  $\text{NH}_4\text{H}_4\text{Ind}$ , то равновесия в его растворе можно представить схемой:



С ионами  $\text{Ca}^{2+}$  мурексид образует соединение красного цвета, с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  – желтого.

При комплексометрическом титровании с мурексидом, например, никеля, титрование в аммиачной среде ведут до изменения желтой окраски комплекса  $\text{NiH}_4\text{Ind}^+$  в фиолетово-синюю, присущую свободному индикатору при этом pH. Для повышения скорости реакции процесс обычно проводят при нагревании до  $40^\circ\text{C}$ .

Другим широко применяемым в комплексометрии индикатором является эриохром черный Т, относящийся к группе азокрасителей и имеющий в молекуле хелатообразующие OH-группы





$$\frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot 2 \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

где  $V(\text{H}_2\text{O})$  – объем воды, взятой для титрования, мл.

**Тяжелые металлы** предварительно осаждают в виде **сульфидов** или **маскируют цианидом**. Жесткость воды, обусловленную содержанием солей кальция, можно определить титрованием пробы с **мурексидом** в щелочной среде и далее по разности рассчитать жесткость, связанную с присутствием солей магния. Титрованию  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  не мешает большое содержание **NaCl**, поэтому кальций и магний можно **комплексометрически** определять в **морской воде**.

Осадительные индикаторы – это такие индикаторы, которые выделяются из раствора в виде окрашенного осадка в точке эквивалентности или вблизи от неё. Например, в качестве осадительного индикатора часто используют хромат калия. При титровании хромат серебра не образуется и не выпадает в осадок, пока не будут оттитрованы галогенид-ионы, так как хлорид серебра менее растворим, чем хромат серебра. Прибавление первой избыточной капли титранта приводит к образованию красного осадка хромата серебра. Реакцию проводят в слабо кислой среде (pH 6,5). Индикаторы, образующие с титрантом окрашенные комплексы вблизи точки эквивалентности. Например, при тиоцианатометрическом титровании серебра раствором тиоцианата калия в качестве индикатора используют соль Fe(III). После оттитровывания серебра первая капля титранта, добавленная после точки эквивалентности даёт красное окрашивание с катионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### **Адсорбционные индикаторы.**

Это такие индикаторы, адсорбция и десорбция которых при осадительном титровании сопровождается изменением окраски осадка в точке эквивалентности или вблизи неё. Индикаторы этого типа – это органические вещества (слабые протолиты – кислоты и основания), которые имеют определённую окраску в растворе, но адсорбируются осадком только в точке эквивалентности и при этом изменяют окраску. Например, флуоресцеин имеет в растворе жёлто-зелёный цвет. После точки эквивалентности, например, после оттитровывания хлорид-ионов нитратом серебра, флуоресцеин адсорбируется на осадке, изменяя цвет на розовый. В аналитической практике часто используют эозин. Последний имеет в растворе жёлтовато-красный цвет, а в точке эквивалентности адсорбируется на осадке, изменяя цвет на красно-фиолетовый.

*Влияние различных факторов на величину скачка титрования*

1. Величина скачка зависит от растворимости осадка, чем ниже растворимость осадка, то есть чем меньше произведение растворимости осаждаемого соединения, тем больше скачок на кривой осадительного титрования (см. рис. ) Рис. Кривые осадительного титрования 0,1 моль/л KCl, KBr, KI стандартным 0,1 моль/л раствором нитрата серебра.  $\text{PP} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ ;  $\text{PP} = 5,3 \cdot 10^{-13}$ ;  $\text{PP} = 8,3 \cdot 10^{-17}$

2. На величину скачка влияет концентрация титранта и титруемого вещества. При концентрациях ниже 0,01 моль/л скачок на кривых титрования не наблюдается.

3. Заметное влияние оказывает температура. Для большинства соединений с повышением температуры растворимость увеличивается, поэтому осадительное титрование следует вести при комнатной температуре.

## Лекция 9

# ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КЛАССИФИКАЦИЯ. СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

### Общая характеристика оптических методов анализа

К оптическим методам анализа относят методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к изменению энергии молекул, атомов, ионов и электронов в веществе и может проявляться в виде излучения, поглощения, отражения, преломления и рассеяния электромагнитного излучения.

Электромагнитное излучение описывается системой взаимосвязанных параметров: длиной волны, частотой, волновым числом.

Длина волны  $\lambda$  — расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Обычно для измерения длины волны используются кратные метру и подходящие для данного диапазона спектра электромагнитного излучения единицы: нанометр для ультрафиолетового (УФ) и видимого диапазона ( $1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ ) и микрометр (микрон) для инфракрасного (ИК) диапазона ( $1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 10^3 \text{ нм}$ ). Часто применяется, хотя и не рекомендуется к применению, внесистемная единица ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$ ).

Частота  $\nu$  — число колебаний в единицу времени, измеряется в герцах ( $1 \text{ Гц} = 1 / \text{с}$ ) или, чаще, кратных ему единицах: мегагерцах ( $1 \text{ МГц} = 1 \cdot 10^6 \text{ Гц}$ ), гигагерцах ( $1 \text{ ГГц} = 1 \cdot 10^9 \text{ Гц}$ ) и терагерцах ( $1 \text{ ТГц} = 1 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ ). Частота связана с длиной волны электромагнитного излучения соотношением

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

где  $c$  — скорость света в данной среде (для вакуума  $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ ). Волновое число  $\bar{\nu}$  — число длин волн, укладывающихся в единицу длины:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

Волновое число чаще всего измеряют в обратных сантиметрах,  $\text{см}^{-1}$ . Если при этом длина волны выражается в нанометрах, волновое число рассчитывается по следующей формуле

$$\bar{\nu} = \frac{10^7}{\lambda}.$$

Важнейшей характеристикой излучения, необходимой для корректного описания процесса взаимодействия излучения с веществом, является его спектр. Спектр излучения представляет собой зависимость интенсивности излучения от энергии фотонов или параметров, определяющих эту энергию, — длины волны, частоты, волнового числа. Сравнивая спектр падающего на вещество со спектром прошедшего через вещество (отраженного от вещества, рассеянного веществом) излучения, можно определить спектр пропускания (поглощения, отражения, рассеивания) вещества. Таким образом, спектр вещества — это зависимость какого-либо оптического параметра данного вещества (коэффициента поглощения, пропускания, отражения, рассеивания, преломления) от энергии фотона (длины волны, частоты, волнового числа излучения). Спектры могут быть непрерывными или дискретными. Спектр часто выражают в виде графика, по оси абсцисс которого отложена одна из величин,

характеризующих энергию фотона, а по оси ординат — интенсивность излучения (процессы эмиссии или люминесценции) или соответствующие оптические параметры вещества.

Оптические методы основаны на идентификации спектров веществ, а также на измерении интенсивности поглощаемого, излучаемого, отраженного или рассеянного света.

Оптические методы подразделяются на методы атомной и молекулярной спектроскопии. Это деление имеет принципиальный характер, поскольку в случае атомной спектроскопии спектр представляет собой совокупность отдельных узких линий (линейчатый спектр), а в молекулярной спектроскопии имеют дело с широкими слабо структурированными спектрами (плосчатый спектр). Это различие в характере спектров в конечном итоге определяет возможность их применения в химическом анализе и требования к измерительной аппаратуре.

В качественном анализе используется тот факт, что любое вещество характеризуется своим, только ему присущим, набором спектральных линий (полос), причем расположение этих линий (полос) в спектре определяется только природой вещества и не зависит от его содержания. Таким образом, качественный анализ проводят по положению линий в спектре. Очевидно, что широкие линии могут перекрываться, что затрудняет или делает невозможным идентификацию отдельных компонентов. Поэтому спектральный качественный анализ чаще применяется в атомной спектроскопии и реже — в молекулярной.

Для количественного анализа используется зависимость амплитуды спектральной линии от содержания определяемого компонента. В этом случае наложение спектральных линий также может приводить к искажению аналитического сигнала. Таким образом, в оптических методах присутствие посторонних веществ в исследуемом объекте может иногда являться источником систематических ошибок.

Весь спектр электромагнитного излучения традиционно делят на несколько областей в зависимости от длины волны. В оптических методах для химического анализа чаще всего используют три области спектра: ультрафиолетовую (УФ) (для анализа обычно используется диапазон 200—400 нм), видимую (400—750 нм) и инфракрасную (ИК) (более 750 нм) и, соответственно, различают следующие варианты спектральных методов:

- • УФ-спектроскопия;
- • колориметрия (от англ. *color* — цвет) — используется видимая часть спектра;
- • ИК-спектроскопия.

Кроме того, оптические методы анализа классифицируются по характеру взаимодействия света с веществом. Эта классификация приведена в табл. 9.1.

Таблица 9.1

#### Классификация оптических методов химического анализа

Эффект взаимодействия света с веществом	Метод анализа
Излучение света	Атомно-эмиссионный спектральный анализ (эмиссионная фотометрия пламени). Люминесцентный анализ
Поглощение света	Атомно-абсорбционный анализ. Спектрофотометрия в УФ и видимой области спектра. Фотозколориметрия. ИК-спектроскопия

Отражение света	Спектроскопия диффузного отражения. Метод нарушенного полного отражения. Метод плазмонного резонанса
Преломление света	Рефрактометрия
Рассеяние света	Нефелометрия. Турбидиметрия
Вращение плоскости поляризации	Поляриметрический метод анализа

Приборы, используемые в оптических методах анализа, обычно включают в себя следующие основные узлы: источник излучения, монохроматор — устройство, обеспечивающее выделение излучения строго определенной длины волны (монохроматического излучения) из внешнего, полихроматического излучения, детектор и вспомогательные элементы оптической системы (зеркала, линзы, кюветы для исследуемых образцов и т.п.). В зависимости от того, для работы в какой области спектра предназначен прибор и какими характеристиками он должен обладать, выбираются соответствующие источники и детекторы излучения, тип монохроматора (призма, дифракционная решетка, светофильтры) и конструкционные материалы. Основными характеристиками оптических приборов являются дисперсия, спектральная полоса пропускания, разрешающая сила и светосила.

Дисперсия представляет собой одну из важнейших характеристик монохроматора и определяет его способность разлагать в спектр падающее на него излучение. Угловая дисперсия задается величиной  $dQ/dk$  (рад/нм), где  $dQ$  — угол расхождения двух световых пучков, различающихся по длине волны на  $dX$ . Линейная дисперсия определяется как расстояние  $dx$  в фокальной плоскости монохроматора между двумя спектральными линиями, отличающимися по длинам волн на  $dX$  или  $dx/dX$ . Угловая и линейная дисперсии связаны

$$\frac{dx}{d\lambda} = f \frac{dQ}{d\lambda}.$$

между собой через фокусное расстояние монохроматора / соотношением

Характеризуя свойства монохроматоров, чаще используют понятие обратной линейной дисперсии —  $dX/dx$ . В УФ и видимой области спектра обратную дисперсию обычно выражают в ангстремах на миллиметр. Типичный интервал значений обратной линейной дисперсии для монохроматоров составляет 6—100 А/мм.

Спектральная полоса пропускания определяет интервал длин волн излучения, выходящего из выходной щели монохроматора, т.е. характеризует спектральную чистоту излучения на выходе монохроматора. Интервал длин волн вычисляется по формуле

$$\Delta\lambda_s = \frac{d\lambda}{dx} \omega,$$

где  $\omega$  — ширина выходной щели монохроматора, мм.

Разрешение и разрешающая сила характеризуют способность оптической системы различать две соседние спектральные линии. Разрешение определяется минимальным расстоянием (в длинах волн) между двумя соседними линиями, которые ясно различаются, т.е. когда две спектральные линии касаются друг друга, но не накладываются. Разрешающая

сила  $R$  — это отношение среднего значения длин волн к расстоянию между ними при условии, что они еще не накладываются друг на друга:

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda}.$$

Все оптические приборы можно разделить на три класса: сложные универсальные приборы для научных исследований ( $R = 10^3$ - $10^4$ ), приборы среднего класса ( $R = 500$ - $1000$ ) и приборы для несложных измерений ( $R = 10$ - $50$ ). В приборах первого класса обычно предусмотрена автоматическая смена источников излучения, дифракционных решеток, светофильтров и детекторов, что позволяет охватить широкий спектральный диапазон.

## Лекция 10

### ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ. ВЕРОЯТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЛИНИИ.

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

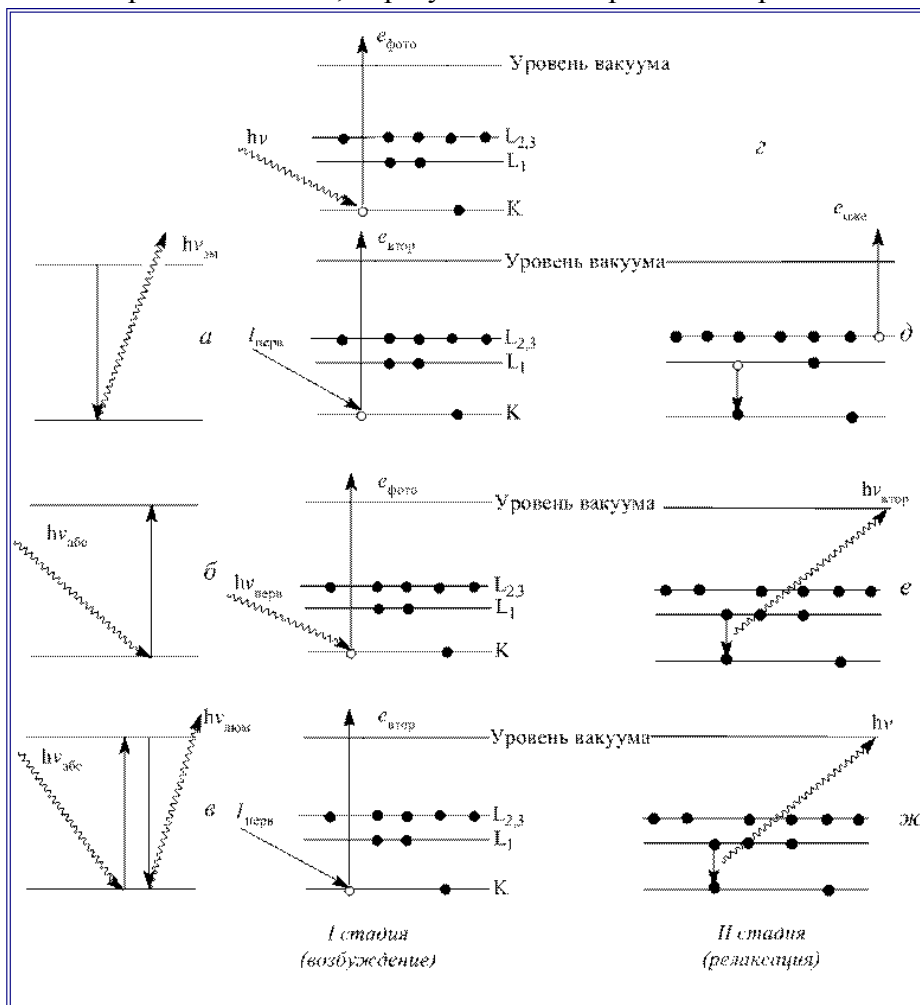
Стационарные состояния атомных систем характеризуются определенными значениями уровней энергии (спектральных термов). Если данному значению энергетического уровня соответствует только одна электронная конфигурация атома, то такой уровень называется простым или невырожденным. Напротив, если одно и то же положение энергетического уровня реализуется в виде двух и более электронных конфигураций, то такой уровень называется двукратно или многократно вырожденным. Степень вырождения является важной характеристикой уровней. В частности, при тепловом равновесии заселенность уровней пропорциональна величине их вырождения (статистическому весу  $g_u$ ).

Переход атомной системы из одного стационарного состояния в другое связан с получением или отдачей энергии системой. Переходы могут быть излучательными, когда атомная система испускает или поглощает электромагнитное излучение, и безызлучательными, когда происходит непосредственный обмен энергией между рассматриваемой системой и окружением (например, возбуждение атомов или молекул электронным ударом, передача энергии от одной частицы к другой при столкновениях и т.п.).

Электромагнитное излучение, испускаемое (поглощаемое) при переходе атомной системы из одного состояния в другое, в первом приближении является монохроматическим. В наблюдаемом спектре такому переходу отвечает определенная спектральная линия, характеризуемая определенным значением частоты (длины волны) монохроматического излучения. Термин «спектральная линия» связан с тем, что щелевые спектральные приборы (классический тип спектральных приборов) дают изображение монохроматического излучения на выходе прибора в виде линии, т.е. в виде изображения входной щели, каждое из которых соответствует монохроматическому излучению определенной частоты (длины волны).

Атомные спектры обладают ярко выраженной индивидуальностью. Каждому элементу соответствует свой спектр, и это обстоятельство используется в качественном элементном анализе. На зависимости интенсивности спектральной линии от содержания элемента в пробе основан количественный анализ.

Наиболее простыми атомными спектрами обладают атом водорода и водородоподобные ионы (спектры H(I), He(II), Li(III),...), которые состоят из закономерно расположенных спектральных линий, образующих спектральные серии.



**Рис.** Схемы процессов, лежащих в основе методов спектроскопии. а) атомно-эмиссионной; б) атомно-абсорбционной; в) атомно-флуоресцентной; г) рентгеновской фотоэлектронной; д) Оже-электронной; е) рентгенофлуоресцентного анализа; ж) рентгеноэмиссионного анализа.

Уровни энергии электронов: а–в) валентные; г–ж) внутренние

Волновые числа для спектральных линий серии атома водорода и водородоподобных ионов определяются формулой

$$\frac{1}{\lambda} = Rz^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — главные квантовые числа для нижнего и верхнего энергетических уровней; R — постоянная Ридберга;  $z$  — атомное число. Для каждой серии существует предел — граница ионизации, соответствующая  $n_2 \rightarrow \infty$ . Линии серии сходятся к границе ионизации. Спектральные линии атома водорода имеют дублетную структуру, обусловленную взаимодействием спина электрона с его орбитальным моментом. Величина расщепления составляет десятые доли обратного сантиметра. Для водородоподобных ионов расщепление

возрастает пропорционально  $z^4$ . Сравнительно простыми спектрами обладают атомы щелочных металлов. Их спектральные линии также группируются в серии, волновые числа которых описываются приближенной формулой Ридберга

$$\frac{1}{\lambda} = R z^2 \left( \frac{1}{(n_1 + a)^2} - \frac{1}{(n_2 + b)^2} \right),$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные для данной серии. Спектральные линии также имеют дублетную структуру, причем величина расщепления быстро возрастает с увеличением  $z$ . Особенности оптических атомных спектров элементов связаны с их положением в Периодической системе. По своему характеру спектры различных элементов можно разделить на ряд типов.

**Одноэлектронные спектры элементов с внешней  $s$ -оболочкой** имеют щелочные металлы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. В нормальном состоянии имеется один внешний  $s$ -электрон, переход которого на более высокие уровни приводит к возникновению спектра с хорошо выраженными спектральными сериями. Похожими спектрами обладают также Cu, Ag и Au, имеющие один внешний электрон  $ns$  помимо последней заполненной оболочки  $(n-1)d^{10}$ . Однако на этот простой одноэлектронный спектр, обусловленный переходами внешнего электрона, налагается более сложный спектр, получающийся при возбуждении одного из электронов оболочки  $(n-1)d^{10}$ . К первому типу относится и спектр водорода, который занимает особое место по своей простоте и значению для понимания всех остальных спектров.

**Двухэлектронные спектры элементов с внешней  $s$ -оболочкой.** В нормальном состоянии имеются два внешних  $s$ -электрона, заполняющих соответствующую оболочку. Оба электрона легко возбуждаются; при возбуждении одного из них возникает спектр также с хорошо выраженными сериями, но более сложный, чем в случае атомов с одним внешним электроном. Такие спектры имеют Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra, у которых оболочка  $ns^2$  следует за заполненной оболочкой  $(n-1)p$ , как и у щелочных металлов (у бериллия —  $2s^2$  вслед за  $1s^2$ ); Zn, Cd и Hg, у которых эта оболочка следует за заполненной оболочкой  $(n-1)d^{10}$ . Двухэлектронный спектр имеет также гелий с нормальной конфигурацией  $1s^2$ .

**Спектры элементов с заполняющимися  $p$ -оболочками.** Характерные черты этих спектров определяются наличием  $s$ - и  $p$ -электронов в нормальной конфигурации внешних электронов и существенной ролью конфигураций, содержащих два и более эквивалентных  $p$ -электронов. Сложные спектры такого типа имеют элементы от В до F во втором периоде, от Al до Cl в третьем периоде, от Ga до Br в четвертом периоде, от In до I в пятом периоде и от Tl до At в шестом периоде. При этом для спектров элементов с одним и двумя  $p$ -электронами в нормальной конфигурации (B, Al, Sc, Y, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb) характерна существенная роль  $s$ -электронов оболочки  $ns^2$ . Нормальные конфигурации  $ns^2np$  и  $ns^2np^2$  при возбуждении дают конфигурации  $nsnp^2$  и  $nsnp^3$  соответственно.

**Спектры элементов с заполненными  $p$ -оболочками.** В нормальном состоянии имеется полностью заполненная последняя оболочка  $np^6$ . При возбуждении возникает конфигурация, состоящая из остова  $np^5$  и одного возбужденного внешнего электрона. Спектры такого типа имеют инертные газы: Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

**Спектры элементов с достраиваемыми  $d$ -оболочками.** Характерные черты спектров элементов, у которых происходит достройка внутренней  $d$ -оболочки, определяются наличием нескольких эквивалентных электронов  $(n-1)d$  и их конкуренцией с электронами  $ns$ . Спектры этого типа, еще более сложные, чем спектры предыдущих типов, имеют элементы от Sc до Ni в четвертом периоде (достройка оболочки  $3d$ ), от Y до Pd в пятом периоде (достройка оболочки  $4d$ ) и от Lu до Pt в шестом периоде (достройка оболочки  $5d$ ).

**Спектры элементов с достраивающимися  $f$ -оболочками.** Характерные черты спектров элементов, у которых происходит достройка внутренней  $f$ -оболочки, определяются наличием эквивалентных электронов  $(n-2)f$  и их конкуренцией как с электронами  $(n-1)d$ , так и с электронами  $ns$ . Спектры этого типа, отличающиеся особой сложностью, имеют элементы от La до Yb в шестом периоде (достройка оболочки  $4f$ ) и элементы от Ac и далее в седьмом периоде (достройка оболочки  $5f$ ). Число спектральных линий в наиболее сложных спектрах доходит до нескольких тысяч. Кроме тонкой структуры, в атомных спектрах наблюдается сверхтонкая структура (см. выше), а в спектрах легких и тяжелых элементов становится заметным и изотопическое смещение спектральных линий. Под влиянием внешних электрических и магнитных полей также происходит расщепление спектральных линий. Кроме того, различные возмущающие факторы, существующие в излучающей среде, вызывают уширение и сдвиг спектральных линий.

В атомных спектрах проявляются не все переходы между энергетическими уровнями атома или иона, а лишь вполне определенные, допускаемые (*разрешенные*) так называемыми *правилами отбора*, зависящими от характеристик энергетических уровней. При наличии одного внешнего электрона энергетические уровни атома характеризуются (помимо главного квантового числа электрона) его квантовыми числами  $l, s$  и  $j$ , определяющими величины орбитального момента  $m_l$ , спинового момента  $m_s$  и полного момента  $m_j = m_l + m_s$ . Согласно правилам отбора, для разрешенных переходов  $\Delta l = \pm 1$  и  $\Delta s = 0, \pm 1$ . У атомов с двумя и более внешними электронами характеристика энергетических уровней более сложная. В случае нормальной связи, когда электростатические взаимодействия электронов много больше их магнитных взаимодействий, орбитальные моменты отдельных электронов  $m_{li}$  складываются в полный

орбитальный момент  $m_L = \sum_i m_{li}$ , а спиновые моменты  $m_{si}$  в полный спиновый

момент  $m_s = \sum_i m_{si}$ . Затем сложение  $m_L$  и  $m_s$  дает полный момент атома  $m_j = m_L + m_s$ .

Соответственно энергетические уровни характеризуются значениями квантовых чисел  $L, S$  и  $J$ , определяющих величины соответствующих моментов. Переходы между уровнями должны удовлетворять следующим правилам отбора:

$$\Delta m = \pm 0, 1, 2, 3 \text{ К}$$

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta J = \pm 0, 1 \text{ (кроме } J = 0 \rightarrow J' = 0 \text{)}.$$

Квантовое число  $S$  принимает целые значения  $S=0, 1, 2, \dots$ , если атом содержит четное число электронов, и полуцелые значения  $S=1/2, 3/2, 5/2, \dots$ , если атом содержит нечетное число электронов. Величина  $\alpha=2S+1$  определяет *мультиплетность* энергетических уровней атома.

Энергетические уровни принято обозначать как  ${}^{\alpha}L_J$ , где значения  $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$  указываются прописными буквами  $S, P, D, F, G, H, J, L, \dots$  соответственно. Так,  ${}^3D_2$  обозначает уровень, для которого  $L=2, S=1$  ( $\alpha=2S+1=3$ ) и  $J=2$ . Нечетные уровни обозначают индексом «0». Например,  ${}^2P^0_{1/2}$  обозначает нечетный уровень, для которого  $L=1, S=1/2$  и  $J=1/2$ . Для более подробной характеристики уровня иногда перед символом  ${}^{\alpha}L_J$  указывают и электронную конфигурацию (*табл.*). Относительные интенсивности спектральных линий внутри мультиплетов в случае нормальной, т.е.  $[L, S]$ -типа связи, приведены в *табл.*

## Лекция 11

### Основные законы светопоглощения. Закон Бугера – Ламберта - Бера

*Данный метод основан на поглощении световых волн молекулами вещества.*

Свет - это электромагнитные волны с длиной волны  $4 \cdot 10^{-7}$  -  $8 \cdot 10^{-7}$  м. Электромагнитные волны излучаются при ускоренном движении заряженных частиц. Для того чтобы атом начал излучать энергию, ему необходимо передать энергию. Излучая, атом теряет полученную энергию, и для непрерывного свечения вещества необходим приток энергии к его атомам извне.

Все вещества, атомы которых находятся в возбужденном состоянии, излучают световые волны, энергия которых определенным образом распределена по длинам волн. Поглощение света веществом также зависит от длины волны. Так, красное стекло пропускает волны, соответствующие красному свету, и поглощает все остальные.

Если пропускать белый свет сквозь холодный, неизлучающий газ, то на фоне непрерывного спектра источника появляются темные линии. Газ поглощает наиболее интенсивно свет как раз тех длин волн, которые он испускает в сильно нагретом состоянии. Темные линии на фоне непрерывного спектра - это линии поглощения, образующие в совокупности спектр поглощения.

Существуют непрерывные, линейчатые и полосатые спектры излучения и столько же видов спектров поглощения. Линейчатые спектры играют особую важную роль, потому что их структура прямо связана со строением атома. Ведь эти спектры создаются атомами, не испытывающими внешних воздействий. Поэтому, знакомясь с линейчатыми спектрами, мы тем самым делаем первый шаг к изучению строения атомов. Наблюдая эти спектры, ученые получили возможность “заглянуть” внутрь атома. Здесь оптика вплотную соприкасается с атомной физикой.

Главное свойство линейчатых спектров состоит в том, что длины волн (или частоты) линейчатого спектра какого-либо вещества зависят только от свойств атомов этого вещества, но совершенно не зависят от способа возбуждения свечения атомов. Атомы любого химического элемента дают спектр, не похожий на спектры всех других элементов: они способны излучать строго-определенный набор длин волн.

*На этом и основан спектральный анализ - метод определения химического состава вещества по его спектру.*

Подобно отпечаткам пальцев у людей линейчатые спектры имеют неповторимую индивидуальность. Неповторимость узоров на коже пальца помогает часто найти преступника. Точно так же благодаря индивидуальности спектров имеется возможность определить химический состав тела. С помощью спектрального анализа можно обнаружить данный элемент в составе сложного вещества. Это очень чувствительный метод.

Количественный анализ состава вещества по его спектру затруднен, так как яркость спектральных линий зависит не только от массы вещества, но и от способа возбуждения свечения. Так, при низких температурах многие спектральные линии вообще не появляются. Однако при соблюдении стандартных условий возбуждения свечения можно проводить и количественный спектральный анализ.

#### **Закон Бугера – Ламберта - Бера**

Атом, ион или молекула, поглощая квант света, переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это бывает переход с основного, невозбужденного уровня на один из более высоких, чаще всего на первый возбужденный уровень. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается и тем больше, чем выше концентрация светопоглощающего вещества.

Закон Бугера – Ламберта – Бера связывает уменьшение интенсивности цвета, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя. Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности цвета, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель. При одинаковой толщине слоя в кюветах, из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут примерно одинаковы у обоих пучков и уменьшение интенсивности света будет зависеть от концентрации вещества.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется *коэффициентом пропускания* (или просто пропусканием)  $T$ , где  $I$  и  $I_0$  – соответственно интенсивности света, прошедшего через раствор и растворитель.

$$T = I/I_0$$

Взятый с обратным знаком логарифм  $T$  называется *оптической плотностью*  $A$ :  $-\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I = A$

Уменьшение интенсивности света при прохождении его через раствор подчиняется закону

$$\text{Бугера – Ламберта – Бера: } I = I_0 * 10^{-\epsilon lc} \text{ или } I/I_0 = 10^{-\epsilon lc}$$

Где  $\epsilon$  - молярный коэффициент поглощения,

$l$  – толщина светопоглощающего слоя,  $c$  – концентрация раствора

Физический смысл молярного коэффициента поглощения сразу становится ясным, если мы принимаем  $c = 1$  моль/л и  $l = 1$  см. Тогда  $A = \epsilon$ .

Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Оптическая плотность раствора, содержащего несколько окрашенных веществ, обладает свойством *аддитивности*, которое называют *свойством аддитивности светопоглощения*. В соответствии с этим закон поглощения света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ. При наличии окрашенных веществ в растворе каждое из них будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность. Т.е. мы получаем:

$$A = l(\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \epsilon_k c_k)$$

В соответствии с уравнением  $-\lg T = A = \epsilon lc$  получается, что зависимость оптической

плотности от концентрации графически выражается прямой линией, выходящей из начала координат. Опыт же показывает, что линейная зависимость наблюдается не всегда. При практическом применении закона необходимо учитывать следующие ограничения:

**2.** Закон справедлив для монохроматического света. Чтобы отметить это ограничение в уравнение вводят индексы и записывают в виде:  $A_\lambda = \epsilon_\lambda c$ . Индекс  $\lambda$  указывает, что величины  $A$  и  $\epsilon$  относятся к монохроматическому свету с длиной волны  $\lambda$

**3.** Коэффициент  $\epsilon$  зависит от показателя преломления среды. Если концентрация раствора сравнительно невелика, его показатель преломления остается таким же, каким он был у чистого растворителя, и отклонений от закона по этой причине не наблюдается. Изменение показателя преломления в высококонцентрированных растворах может явиться причиной отклонений от основного закона светопоглощения

**4.** Температура при измерениях должна оставаться постоянной хотя бы в пределах

нескольких градусов Пучок света должен быть параллельным

Данное уравнение соблюдается для систем, в которых светопоглощающими

центрами являются частицы только одного сорта. Если при изменении концентрации будет изменяться природа этих частиц вследствие, например, кислотно – основного взаимодействия, полимеризации, диссоциации, то зависимость  $A$  от  $c$  не будет линейной, так как молярный коэффициент поглощения вновь образующихся частиц не будет в общем случае одинаковым.

## Спектры поглощения

Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна  $h\nu$  энергии возбуждения частицы и вероятность их поглощения больше нуля. Молярный коэффициент поглощения при этих частотах (или длинах волн) достигает больших значений.

*Распределение по частотам (или по длинам волн) значений молярного коэффициента поглощения называется спектром поглощения.*

Обычно спектр поглощения выражают в виде графической зависимости оптической плотности  $A$  или молярного коэффициента поглощения  $\epsilon$  от частоты  $\nu$  или длины волны  $\lambda$  падающего света. Вместо  $A$  или  $\epsilon$  нередко откладывают их логарифмы.

Кривые в координатах  $\lg A - \lambda$  при изменении в концентрации или толщины слоя перемещаются по ординате вверх или вниз параллельно самим себе, в то время как кривые в координатах  $A - \lambda$  этим свойством не обладают. Существенное значение имеет эта особенность для качественного анализа. При изучении инфракрасных спектров на графике обычно откладывают процент светопропускания как функцию  $\nu$  или  $\lambda$

Таким образом, наибольший интерес представляют следующие характеристики спектра: число максимумов (число полос поглощения) и их положение по шкале длин волн (или частот), высота максимума, форма полос поглощения.

Для точного исследования спектров такие простые приспособления, как узкая щель, ограничивающая световой пучок, и призма, уже недостаточны. Необходимы приборы, дающие четкий спектр, т. е. приборы, хорошо разделяющие волны различной длины и не допускающие перекрытия отдельных участков спектра. Такие приборы называют спектральными аппаратами. Чаще всего основной частью спектрального аппарата является призма или дифракционная решетка.

Рассмотрим схему устройства призмного спектрального аппарата. Исследуемое излучение поступает вначале в часть прибора, называемую коллиматором. Коллиматор представляет собой трубу, на одном конце которой имеется ширма с узкой щелью, а на другом - собирающая линза. Щель находится на фокусном расстоянии от линзы. Поэтому расходящийся световой пучок, попадающий на линзу из щели, выходит из нее параллельным пучком и падает на призму.

Так как разным частотам соответствуют различные показатели преломления, то из призмы выходят параллельные пучки, не совпадающие по направлению. Они падают на линзу. На фокусном расстоянии этой линзы располагается экран - матовое стекло или фотопластинка. Линза фокусирует параллельные пучки лучей на экране, и вместо одного изображения щели получается целый ряд изображений. Каждой частоте (узкому спектральному интервалу) соответствует свое изображение. Все эти изображения вместе и образуют спектр.

Описанный прибор называется спектрографом. Если вместо второй линзы и экрана используется зрительная труба для визуального наблюдения спектров, то прибор называется спектроскопом. Призмы и другие детали спектральных аппаратов необязательно изготавливаются из стекла. Вместо стекла применяются и такие прозрачные материалы, как кварц, каменная соль и другие.

Появление полос поглощения обусловлено дискретностью энергетических состояний поглощающих частиц и квантовой природы электромагнитного излучения. Интенсивно

поглощаются кванты света, которые соответствуют энергии возбуждения частицы, которая складывается из энергии вращения частицы как целого, энергии колебания атомов и движения электронов:

$$E = E_{вр} + E_{кол} + E_{эл}$$

Вращательную энергию молекул обычно рассматривают с помощью модели жесткого ротатора, который представляет собой две массы, находящиеся одна от другой на фиксированном расстоянии. Возбуждение вращательных уровней энергии происходит уже при поглощении далекого инфракрасного (ИК) и микроволнового излучения, имеющие длинные волны

■  $> 10^2 \text{ см}^{-1}$ . В настоящее время чисто вращательные спектры в аналитических целях не используют. Их применяют, главным образом, для исследования строения молекул, определения межъядерных расстояний.

Полосы, связанные с возбуждением колебательных уровней энергии, расположены в области спектра от 200 .. 300 до 4000 ... 5000  $\text{см}^{-1}$

что соответствует энергии квантов от 3 до 60 кДж. Поэтому, при обычных температурах, энергетическое состояние молекул характеризуется, как правило, основным колебательным уровнем. Применение квантовой теории показывает, что энергия такой системы может быть найдена по уравнению:

$$E_{кол} = (V+1/2)hv_0$$

Так вот, колебательные спектры интерпретируют на основе учения о симметрии молекул и теории групп. Математический аппарат теории групп позволяет вычислить число частот и правила отбора для молекул различной симметрии. Такая информация, чрезвычайно ценная для определения молекулярных констант, изучения строения молекул, находит относительно узкое применение для решения химико-аналитических задач.

## Лекция 12

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ, СУЩНОСТЬ МЕТОДА, РЕАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ФОТОМЕТРИИ.

- **Спектроскопические методы анализа** основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Современная спектроскопия базируется на квантовой теории. Аналитический сигнал можно получать в разных областях спектрального диапазона. В зависимости от этого различают 4 вида спектроскопии (Табл.1).

Таблица 1. **Области спектрального диапазона и виды спектроскопии**

Область спектрального диапазона	Название метода
Рентгеновская	Рентгеновская спектроскопия
Оптическая (ультрафиолетовая, видимая и инфракрасная)	Оптическая спектроскопия
Микроволновая	Микроволновая спектроскопия
Радиоволновая	Радиоволновая спектроскопия

Из всех видов спектроскопии наибольшее применение в агрономии, агрохимии, почвоведении, защите растений и технологии пищевых продуктов находит *оптическая спектроскопия*.

Поглощение света атомами и молекулами лежит в основе методов *абсорбционной спектроскопии*. При прохождении света через слой вещества часть его поглощается, и атомы (А) или молекулы (М) переходят в возбуждённое состояние:

$A \rightarrow A^*$  (поглощение света атомами – *атомная абсорбция*, лежит в основе *атомно-абсорбционной спектроскопии*);

$M \rightarrow M^*$  (поглощение света молекулами – *молекулярная абсорбция*, лежит в основе методов *молекулярной спектроскопии*: фотоколориметрии, спектрофотометрии).

Испускание света атомами и молекулами может быть спонтанным (самопроизвольным или вынужденным)

*Спонтанное испускание света (эмиссия)* используется в методах *эмиссионной спектроскопии*. Эмиссия возникает за счёт перехода термически возбуждённых частиц в основное состояние с выделением кванта света:



Спонтанное испускание света атомами - *атомная эмиссия*, лежит в основе методов *атомно-эмиссионной спектроскопии*, в частности, фотометрии пламени.

*Вынужденное испускание света (люминесценция)* используется в методах *люминесцентной спектроскопии*. Люминесценция возникает за счёт перехода частиц, возбуждённых от внешнего источника энергии (не термически!), в основное состояние с выделением кванта света:



(вынужденное испускание света молекулами).

Явления, обусловленные *волновой* природой света, лежат в основе *оптических методов анализа*. По типу явления, обусловленному волновой природой света (взаимодействие света со всем веществом) различают следующие оптические методы анализа: турбидиметрия, нефелометрия, рефрактометрия, интерференция, поляриметрия, дифракционная спектроскопия (таблица 2).

**Таблица 2. Оптические методы анализа**

<i>Явление</i>	<i>Название метода</i>
<b>Рассеяние света</b> – случайное изменение направления распространения падающего света	Турбидиметрия, нефелометрия
<b>Преломление света</b> на границе раздела двух прозрачных однородных сред	Рефрактометрия
<b>Отражение света</b> от поверхности твёрдого образца	Спектроскопия диффузного отражения

<b>Дифракция</b> – огибание препятствий световой волной	Дифракционные методы
<b>Интерференция</b> – явление, которое наблюдается при сложении когерентных световых волн (усиление волн в одних точках пространства и ослабление в других даёт интерференционную картину)	Интерферометрия
<b>Поляризация света</b> , за счёт которой колебания световых волн происходят только в одной плоскости	Поляриметрия

- **Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС)** основан на изучении **спектров испускания свободных атомов и ионов** в газовой фазе под влиянием источника возбуждения в области длин волн 150-800 нм.

Для получения эмиссионного спектра пробу возбуждают с помощью электрической дуги, искры, пламени, плазмы. В источнике возбуждения проба из твердой фазы переходит в парообразную и атомизируется, а образовавшиеся атомы возбуждаются при столкновении с быстролетающими частицами (в основном с электронами) источника. При поглощении атомом кинетической энергии источника возбуждения происходит переход внешнего электрона на более высокой энергетический уровень, а затем (через  $10^{-8}$  с) возвращение его на основной уровень с испусканием кванта света определенной длины волны:

$$\Delta E = h\nu,$$

где  $\Delta E$  – изменение энергии;  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота.

Длина волны испускаемого света зависит от энергии электрона в

В отличие от молекул у атома нет колебательных и вращательных подуровней, поэтому возможны только электронные переходы. Атомный спектр состоит из отдельных линий, которые не сливаются друг с другом из-за большой разницы энергий отдельных электронных уровней. Чем сложнее набор энергетических уровней атома, тем больше линии присутствует в спектре. Их число может колебаться от нескольких линий до нескольких тысяч (рис. 1).

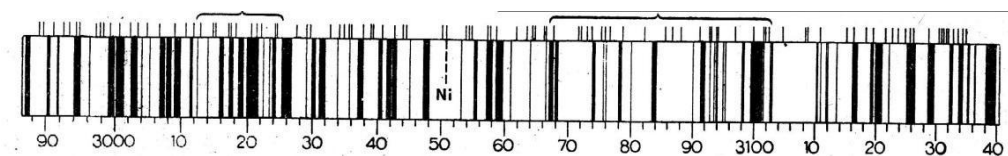


Рис. 1. Атомный эмиссионный спектр

Для каждого элемента характерен свой вид спектра. Спектры атома и иона различаются, т. к. у них разное электронное строение.

Существуют определенные *правила отбора*, которые ограничивают вероятность того или иного перехода в атоме и определяют его интенсивность.

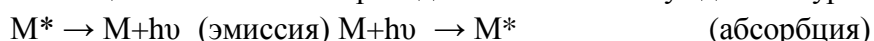
Установлено, что наиболее вероятными являются переходы с первого уровня  $E_1$  на основной  $E_0$  (Рис. 9). Линия, отвечающая такому переходу, называется *резонансной*, она является

наиболее яркой в спектре, обладает наибольшей интенсивностью и чаще используется в анализе.

*Аналитические линии* – это резонансные линии излучения, возникающие при переходе электронов с ближайшего возбужденного уровня на основной. Аналитические линии: калия  $\lambda_1 = 766,5$  нм;  $\lambda_2 = 769,9$  нм; натрия  $\lambda_1 = 588,5$  нм;  $\lambda_2 = 589,8$  нм. С уменьшением вероятности переходов интенсивность линий уменьшается. Относительную интенсивность линий обычно характеризуют в баллах по 10-балльной шкале.

- **Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)** – это метод количественного элементного анализа, основанный на измерении поглощения атомным паром монохроматического излучения, энергия кванта света которого соответствует резонансному переходу в атомах определяемого элемента.

В абсорбционных методах измеряется ослабление светового потока, связанного с поглощением кванта и переходом атома на возбужденный уровень:



Сферы применения методов ААС очень многообразны. Это анализ объектов окружающей среды, продуктов питания, лекарственных препаратов.

- **Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ** основан на способности веществ селективно поглощать электромагнитную энергию в ультра- фиолетовой (УФ), видимой или инфракрасной (ИК) областях спектра.

В стационарном состоянии энергия молекулы  $E_{\text{МОЛ}}$  складывается из электронной  $E_{\text{ЭЛ}}$ , колебательной  $E_{\text{КОЛ}}$  и вращательной  $E_{\text{ВР}}$  энергий:  $E_{\text{МОЛ}} = E_{\text{ЭЛ}} + E_{\text{КОЛ}} + E_{\text{ВР}}$

При прохождении излучения определенной волны через вещество возможны варианты:

- - излучение не поглощается – энергия молекулы не изменяется;
- - излучение поглощается – энергия молекулы меняется:

$E_1 \rightarrow E_2$ . Запас энергии возрастает на величину :

$$\Delta E = h \nu .$$

Молекулярные спектры, в отличие от атомных спектров, обусловлены: а) электронными переходами; б) колебаниями атомов в молекуле; в) вращением молекулы как целого.

В зависимости от этого различают *электронные, колебательные вращательные* молекулярные спектры.

*Спектрофотометрия* - метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении спектров поглощения в оптик. области электромагнитного излучения.

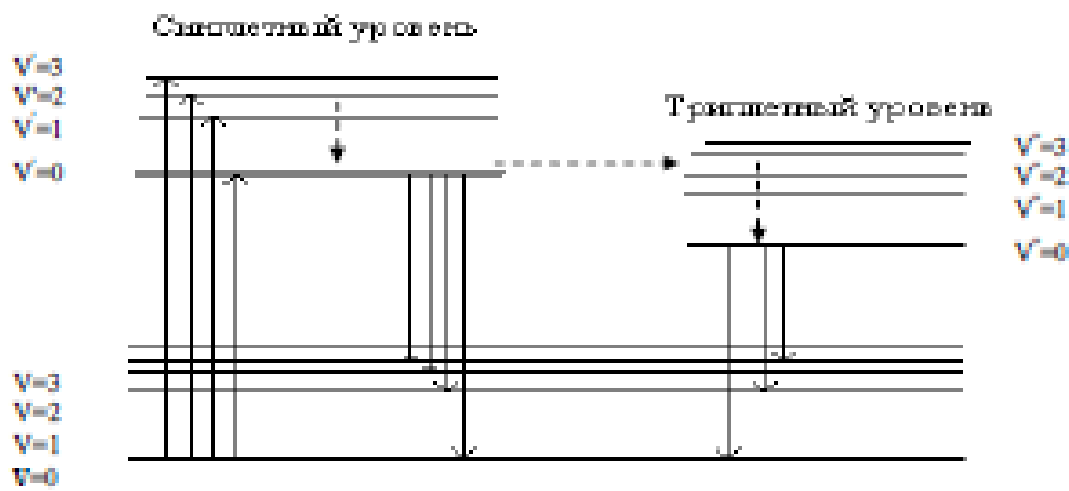
*Спектрофлуориметрия* – оптический метод, который базируется на измерении интенсивности люминесценции (неравновесное, избыточное над тепловым излучение) анализа после предыдущего возбуждения при поглощении света.

**Нефелометрия и турбидиметрия** исследуют зависимость интенсивности рассеяния или поглощения света от концентрации частиц в золях или суспензиях. Нефелометрические измерения подчиняются закону Рэлея

## Лекция 13

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, СУЩНОСТЬ МЕТОДА И КЛАССИФИКАЦИЯ.

**Теоретические основы.** Люминесцентный анализ – совокупность оптических методов анализа, основанных на явлении люминесценции. Согласно определению С.И. Вавилова люминесценцией называют свечение, избыточное над температурным и обладающее длительностью не менее чем  $10^{-10}$  с, что превышает период световых колебаний, т.е. свечение вещества, возникающее при его возбуждении различными источниками энергии. От излучения нагретых тел она отличается своей неравновесностью: люминесценция практически не использует тепловую энергию излучающей системы, поэтому ее час- то называют холодным светом.



**Рис. 1. Схема энергетических уровней молекулы, поясняющая возникновение люминесцентного излучения:**

→ – электронные уровни, V – колебательные

Люминесценция возникает в результате электронного перехода при возвращении частиц из возбужденного состояния в нормальное. Поглощение молекулой кванта света осуществляется за очень короткое время, затем происходит переход электрона на нижний колебательный подуровень возбужденного состояния. Таким образом, молекула преобразует поглощенную энергию в собственное излучение. Возвращение молекулы из нижнего колебательного состояния в невозбужденное состояние может произойти тремя путями:

1. Потеря молекулой энергии в виде теплоты в результате столкновений с другими частицами (процесс внутренней конверсии).
2. Возвращение молекулы на любой колебательный подуровень основного состояния с испусканием энергии в виде кванта света без изменения спина электрона (флуоресценция).
3. Переход молекулы из возбужденного состояния в метастабильное состояние, а затем в основное либо в результате внутренней конверсии с выделением теплоты, либо с выделением кванта света (фосфоресценция).

Происхождение люминесцентного излучения поясняется схемой на рисунке 1. Здесь схематически изображены основной и возбужденные (синглетный и триплетный) электронные уровни молекулы.

На каждый электронный уровень накладываются колебательные подуровни с квантовыми числами 0, 1, 2, 3, и т.д. При поглощении кванта света электрон переходит с основного уровня на более высокий, соответствующий возбужденным синглетному (антипараллельные спины) и триплетного (параллельные спины) состояниям. Прямой переход основного синглетного в возбужденное триплетное состояние запрещен по спину и практически не наблюдается. Энергия триплетного состояния несколько меньше, чем синглетного. Триплетные уровни могут заполняться за счет интеркомбинационной конверсии. При комнатной температуре молекулы обычно находятся в основном состоянии и почти все электронные переходы при поглощении света происходят с нижнего (основного) колебательного подуровня на различные колебательные подуровни возбужденного синглетного состояния.

Возбужденная молекула за счет колебательной релаксации при столкновении с окружающими молекулами очень быстро по сравнению со временем электронного перехода теряет избыточную колебательную энергию и переходит на основной колебательный уровень возбужденного электронного состояния.

При переходе с основного колебательного подуровня возбужденного синглетного состояния на какой-либо колебательный подуровень основного электронного состояния происходит излучение кванта света. Этот процесс называют флуоресцентный.

#### **Классификация различных видов люминесценции.**

Методы люминесцентного анализа классифицируют различным образом.

По способу (источнику) возбуждения:

- *Фотолюминесценция* – свечение вещества, возникающее под воздействием излучения в УФ и видимой области спектра.
- *Хемилюминесценция* – свечение вещества за счет энергии химических реакций.
- *Рентгенолюминесценция* – свечение вещества под воздействием рентгеновских лучей.
- *Катодолюминесценция* – свечение вещества в газовой фазе при бомбардировке его потоком электронов (катодными лучами).
- *Термолюминесценция* – свечение вещества вследствие его возбуждения при нагревании.
- *Другие виды люминесценции*, имеющие меньшее значение в аналитике, например, сонолюминесценция (возбуждение ультразвуком), ионолюминесценция (возбуждение потоком ионов щелочных металлов в вакууме), атомная флуоресценция (возбуждение атомов в пламени), триболюминесценция (механическое возбуждение), радиолюминесценция (возбуждение радиоактивным излучением). По длительности послесвечения:

- *Флуоресценция (спонтанная люминесценция)* – свечение, прекращающееся сразу после прекращения действия источника возбуждения. Длительность послесвечения составляет  $\sim 10^{-6} \dots 10^{-9}$  с.
- *Фосфоресценция* – свечение, продолжающееся некоторое время после прекращения действия источника возбуждения. Длительность послесвечения составляет  $\sim 10^{-2} \dots 10^{-3}$  с.

В аналитике из всех видов люминесценции наибольшее распространение получила флуоресценция, возникающая под воздействием излучения в УФ и видимой области спектра.

**Основные узлы приборов.** Для измерения флуоресценции используют спектрофлуориметры и флуориметры, для измерения фосфоресценции – фосфориметры. Разберем их основные узлы.

*Источники возбуждения.* Для возбуждения люминесценции используют ртутно-кварцевые, ксеноновые, вольфрамгалогенидные лампы, дающие излучение в УФ и видимой областях.

*Устройства для выделения спектрального диапазона.* В оптических схемах приборов для измерения люминесценции предусмотрено два таких устройства. Одно из них служит для выделения полосы излучения, возбуждающего вещества, второе – для выделения нужной длины волны (или интервала длин волн) из спектра люминесценции. Для этих целей используют призменные и дифракционные монохроматоры (в спектрофлуориметрах) и светофильтры (в флуориметрах).

*Детекторы.* Для детектирования люминесцентного излучения используют фотоумножители, преобразующие световой сигнал в электрический, и счетчики фотонов.

*Принципиальные схемы флуориметров.* В приборе источник возбуждения, кювету с исследуемым раствором и детектор располагают в зависимости от способа измерения излучения: под прямым углом к падающему свету, под небольшим углом к падающему свету (фронтальное освещение), без изменения направления (освещение в линию). Обычно в конструкциях флуориметров используется первый способ. В этом случае на детектор попадает меньшая доля постороннего излучения от источника возбуждения. Во флуориметре свет от ртутно-кварцевой лампы попадает на первичный светофильтр, пропускающий излучение с длинами волн возбуждения, и далее на кювету с исследуемым раствором. Испускаемое люминесцентное излучение попадает на вторичный светофильтр, пропускающий люминесцентное излучение и задерживающий возбуждающее и рассеянное излучения.

**Характеристики и закономерности люминесценции.** *Выход люминесценции.* Часть поглощенной энергии при фотолюминесценции тратится на без излучательные переходы, т.е. не все поглощенные кванты света преобразуются в люминесценцию. Поэтому энергия испускаемых квантов должна быть меньше энергии поглощаемых квантов.

Эффективность преобразования возбуждающей энергии в люминесцентное излучение можно охарактеризовать энергетическим  $\Phi_E$  и квантовым  $\Phi_{lum}$  выходами люминесценции:

$$\Phi_E = E_{lum}/E_{abs}; \Phi_{lum} = N_{lum}/N_{abs},$$

где  $E_{lum}$  и  $E_{abs}$  – энергии излучаемая и поглощаемая;  $N_{lum}$  и  $N_{abs}$  – число квантов излученных и поглощенных соответственно.

*Спектр люминесценции.* Зависимость интенсивности люминесценции от длины волны или частоты излучения называют спектром люминесценции. Вид спектра не зависит от длины волны возбуждающегося света. Это понятно, если вспомнить, что излучение всегда происходит с низшего колебательного уровня первого возбуждающегося состояния независимо от того, какой квант поглощается молекулой и на какой энергетический уровень она при этом перейдет.

*Закон Стокса-Ломмеля.* Потеря части энергии поглощаемых квантов света на безизлучательные процессы приводит к тому, что испускаемый квант имеет меньшую энергию и, следовательно, большую длину волны, чем поглощенный. По закону Стокса-Ломмеля спектр флуоресценции в целом и его максимум сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн.

Разность длин волн в максимумах спектров флуоресценции и поглощения называют стоксовым смещением. Существует область

длин волн, где кванты флуоресценции обладают большей энергией, чем поглощенные. Это объясняется тем, что часть молекул вещества может находиться на разных (но не на низшем) колебательных уровнях основного состояния. В этом случае энергия переходов в возбужденное состояние может оказаться меньше энергии излучения. Однако вклад таких переходов сравнительно мал, поэтому максимум флуоресценции и спектр в целом смещены в длинноволновую область по отношению к спектру поглощения.

*Правило зеркальной симметрии В.Л. Левшина.* Колебательная структура многих крупных органических молекул при возбуждении практически не изменяется, поэтому нормированные спектры поглощения и флуоресценции, изображенные в функции частот, зеркально симметричны относительно прямой, проходящей через точку пересечения перпендикулярно оси частот (правило Левшина).

Нормированными называют спектры, приведенные к одному максимуму. Спектры необходимо нормировать, так как интенсивность поглощения и излучения они получают в разных единицах. Для сравнения спектры предварительно преобразуют так, чтобы амплитуды их были одинаковы в максимумах.

Правило зеркальной симметрии соблюдается не для всех веществ. При выполнении правила справедливо соотношение:

$$\nu_{abs} + \nu_{fl} = 2\nu_0 \text{ и, следовательно, } \nu_{abs} - \nu_{fl} = 2(\nu_{abs} - \nu_0),$$

где  $\nu_{abs}$  и  $\nu_{fl}$  – частоты поглощения и флуоресценции;  $\nu_0$  – частота в точке пересечения спектров.

График зависимости  $(\nu_{abs} - \nu_{fl})$  от  $\nu_{abs}$  должен представлять собой прямую линию с тангенсом угла наклона равным 2. Соблюдение правила зеркальной симметрии позволяет построить спектр флуоресценции или поглощения, имея только один из них.

*Связь интенсивности флуоресценции и концентрации.* При прохождении потока света через раствор с концентрацией  $c$  часть потока поглощается, однако в флуоресценцию преобразуется лишь часть поглощенного света, выражаемая квантовым переходом

флуоресценции  $\phi_{fl}$ . Интенсивность флуоресценции  $I_{fl}$  пропорциональна числу кванта флуоресценции:

$$I_{fl} = \phi_{fl} I_{abs}.$$

Интенсивность поглощения света  $I_{abs}$  является разностью между интенсивностями падающего света и прошедшего через слой длиной  $l$  ( $I_1$ ):

$$I_{abs} = I_0 - I_1.$$

По закону Бугера-Ламберта-Бера

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l c}.$$

Следовательно,

$$I_{abs} = I_0 - I_0 \cdot 10^{-\epsilon l c} = I_0(1 - 10^{-\epsilon l c})$$

и  $I_{fl} = \phi_{fl} \cdot I_0(1 - 10^{-\epsilon l c})$ .

Если произведение  $\epsilon l c$  невелико ( $\ll 0,01$ ), единицей в этом выражении можно пренебречь, тогда

$$I_{fl} = 2,3\phi_{fl} \cdot I_0 \epsilon l c.$$

При постоянной длине кюветы произведение  $2,3\phi_{fl} \cdot I_0 \epsilon l$  – постоянная величина, обозначаемая коэффициентом  $k$ , отсюда

$$I_{fl} = k c.$$

Таким образом, при малых концентрациях наблюдается прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации.

*Тушение люминесценции.* Уменьшение квантового выхода люминесценции называют тушением, оно может быть вызвано разными причинами. Ослабление свечения обычно наблюдается с повышением температуры (температурное тушение), а также под влиянием многих веществ, в том числе самого люминесцирующего вещества (самотушение, или концентрационное тушение). Причиной концентрационного тушения могут быть химические изменения в системе. Например, в результате агрегации молекул могут получиться ассоциаты, не обладающие способностью люминесцировать либо имеющие другие измененные спектральные характеристики.

При высоких концентрациях проявляется также эффект внутреннего фильтра. При прохождении света через раствор интенсивность его падает. Следовательно, на молекулы раствора, находящиеся (в кювете) ближе к источнику возбуждения, падает свет большей интенсивности, чем на молекулы в толще слоя. Поскольку интенсивность флуоресценции зависит от интенсивности падающего света  $I_0$ , то по мере ослабления потока  $I_{fl}$  будет уменьшаться. При малой концентрации этот эффект незаметен, при большей существен.

Тушение наблюдается также в присутствии примесей, например кислорода, ионов переходных металлов, тяжелых атомов.

**Практическое применение.** В практике люминесцентных методов значительное место занимает анализ обнаружения. По люминесценции фосфоров и других веществ обнаруживают инфракрасное, ультрафиолетовое, рентгеновское и  $\gamma$ -излучение, регистрируют потоки протонов, нейтронов, электронов,  $\alpha$ -частиц. Известны

люминесцентные способы диагностики различных заболеваний. В оптико механической промышленности люминесцентный анализ обнаружения используют для маркировки различных сортов стекла, в резиновой промышленности для контроля состава шихты, в бумажной – для установления качества целлюлозы, в алмазодобывающей промышленности по характерному свечению отбирают алмазы.

Методы люминесцентного анализа успешно используют в анализе лантаноидов, соединений урана и ряда других элементов. Люминесцентной способностью обладают многие органические соединения: бензол, нафталин и их многочисленные производные, биологически активные вещества (витамины, антибиотики, гормоны), многие пигменты. Благодаря низкому пределу обнаружения и простоте применяемой аппаратуры люминесцентный анализ успешно развивается и является одним из перспективных методов.

**Общая характеристика метода.** Важнейшей особенностью люминесцентного метода анализа является его применимость к определению микропримесей. Погрешность метода составляет 5 ... 7 %. Применимость люминесцентного анализа очень широка. Он может быть использован для определения почти любого элемента, многих органических, биологически активных и других веществ.

## Лекция 14

### АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.

**Теоретические основы.** Спектральные и другие 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 два вида характеристик – волновые и квантовые. К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число, к квантовым – энергия квантов. Частота колебаний показывает число колебаний в 1с, измеряется в герцах (Гц). Высокие частоты измеряются в килогерцах ( $1 \text{ кГц} = 10^3 \text{ Гц}$ ), мегагерцах ( $1 \text{ мГц} = 10^6 \text{ Гц}$ ) и т.д. Например, красный цвет характеризуется частотой  $4 \cdot 10^{14}$  Гц, зеленый  $6 \cdot 10^{14}$  Гц.

Длина волны показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная единица, измеряется в СИ в метрах (м) и его долях – сантиметрах, миллиметрах. Например, зеленый свет представляет собой электромагнитные колебания с длиной волны 500... 550 нм, или  $5 \cdot 10^{-5}$  ...  $5,5 \cdot 10^{-5}$  см. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют следующие участки:

Интервал длин волн	Участок спектра
$10^{-4}$ ... 0,1 нм или $10^{-13}$ ... $10^{-10}$ м	$\gamma$ -излучение

$10^{-2} \dots 10$ нм, или $10^{-11} \dots 10^{-8}$ м	Рентгеновское излучение
$10 \dots 400$ нм, или $10^{-8} \dots 4 \cdot 10^{-7}$ м	Ультрафиолетовое излучение
$400 \dots 760$ нм, или $4 \cdot 10^{-7} \dots 7,6 \cdot 10^{-7}$ м	Видимый свет
$760 \dots 10^6$ нм, или $7,6 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-3}$ м	Инфракрасное излучение
$10^{-3} \dots 1$ м	Микроволновое излучение
$> 1$ м	Радиоволны

Методы эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами и ионами вещества в газообразном состоянии.

**Основные узлы спектральных приборов.** Прибор для проведения спектрального анализа имеет следующие основные узлы: источник возбуждения, диспергирующий элемент и приемник света. Кроме этих основных узлов в любом спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей.

В источнике возбуждения вещество атомизируется и возбужденные атомы или ионы испускают свет, который диспергирующим элементом разделяется в пространстве на отдельные составляющие, а приемник света их фиксирует.

**Источники возбуждения.** Источники возбуждения переводят пробу из конденсированной фазы в парообразную и возбуждают вещество в этой фазе. В большинстве источников возбуждения эти функции совмещаются, однако в некоторых случаях применяют два устройства: одно для получения газовой фазы, другое – для возбуждения.

Источник возбуждения должен обеспечивать необходимую яркость спектра по сравнению с фоном и быть достаточно стабильным,

т.е. интенсивности спектральных линий должны оставаться постоянными, по крайней мере, за время измерения. Современные успехи количественного спектрального анализа в значительной степени достигнуты в связи с созданием источников возбуждения высокой стабильности. Наибольшее применение в качестве источников возбуждения получили *пламя, дуга и искра*.

**Пламя.** Это известный источник света в спектральном анализе. Пламя дает достаточно яркий и стабильный спектр. Возбуждение спектров в пламени имеет в основном термический характер. Температура пламени зависит от состава горючей смеси. Пламя обычной газовой горелки имеет температуру примерно  $900^{\circ}\text{C}$ . Смесь водорода с воздухом дает  $2100^{\circ}\text{C}$ , водорода с кислородом –  $2800^{\circ}\text{C}$ , ацетилена с кислородом – около  $3000^{\circ}\text{C}$ . С помощью пламенных источников определяют свыше 40 элементов (Mg, Cu, Mn, Ti, щелочные элементы, щелочноземельные и т.д.). В пламени не возбуждаются так называемые трудновозбудимые элементы и общая картина спектра является более простой, чем дугового или искрового. Анализируемое вещество вводится в пламя в виде раствора с помощью специального распылителя, обеспечивающего равномерное поступление вещества.

**Дуга.** Электрическая дуга – это электрический разряд при сравнительно большой силе тока (5 ... 7 А) и небольшом напряжении (50-80 В). Разряд поддерживается за счет термоэлектронной эмиссии с раскаленной поверхности катода. Разряд пропускают между электродами из анализируемого образца или между образцом и электродом, не содержащим определяемых элементов. Температура дуги достигает 5000-6000°C. Введение в электроды примесей, обладающих более низким, чем основной элемент пробы, потенциалом возбуждения понижает температуру дуги. Так, в присутствии солей калия температура дуги между угольными электродами падает с 7000 до 4000°C. Это открывает возможность регулировать температуру дуги и поддерживать ее постоянной путем введения в зону разряда элемента с низким потенциалом возбуждения, так называемого спектроскопического буфера.

При анализе тугоплавких металлов и сплавов электроды дуги делают из анализируемого образца. Для анализа легкоплавких металлов и сплавов, а также руд, минералов, стекол, шлаков и других непроводящих материалов электродами служат обычно графитовые или угольные стержни, так называемые спектральные угли. Анализируемая проба помещается в канал одного из электродов и испаряется в плазму при работе дуги.

В дуге удается получить спектр почти всех элементов. Используется дуга постоянного и переменного тока. Для обеспечения непрерывности горения и стабилизации процесса разряда применяют специальные дуговые генераторы. Яркость дугового спектра достаточно велика, а иногда чрезмерна, что может явиться недостатком, так как значительно увеличивает фон. Не всегда достаточная воспроизводимость условий возбуждения в дуге ограничивает применение дуговых спектров в основном качественным и полуквантитативным анализом. Существенным недостатком дуги является также значительное разрушение анализируемого образца. Повышение напряжения обычно улучшает стабильность дуги, что приводит к повышению точности анализа. Высоковольтная дуга питается напряжением в несколько тысяч вольт.

**Искра.** Для получения искры используют специальные искровые генераторы. При горении искры развивается температура 7000 ... 10000°C и происходит возбуждение всех элементов. При необходимости температура может быть повышена до 12000°C и выше. Для проведения локального микро спектрального анализа применяют микро искровой метод, в котором используют игольчатые электроды (например, медные) и устанавливают малое межэлектродное расстояние. Микро искровой метод дает возможность выявить локальное распределение элементов по поверхности в сталях, железе и других образцах с локальностью 0,3 ... 0,5 мм<sup>2</sup>.

Основное достоинство искры составляют большая стабильность условий разряда и, следовательно, необходимая в количественном анализе стабильность условий возбуждения. Работа с искрой практически не вызывает разрушения образца, что выгодно отличает искру от дуги.

**Диспергирующий элемент.** Диспергирующий элемент разлагает излучение в спектр. Это наиболее важная часть спектрального прибора, в значительной степени определяющая его аналитические возможности и основные характеристики: линейную дисперсию и разрешающую способность. Диспергирующий элемент характеризуется угловой дисперсией, которую определяют как угловое расстояние  $\Delta\varphi$  между двумя лучами с близкими длинами  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , отнесенное

$$d \text{ к интервалу } \Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2, \text{ т.е. } D\varphi = \frac{\Delta\varphi}{\Delta\lambda} = -\frac{\varphi}{\lambda}$$

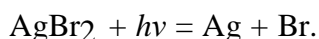
Разрешающей способностью спектрального прибора называют его способность давать раздельное изображение двух спектральных линий с близкими длинами волн. В качестве диспергирующего элемента используют призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства. Большое распространение в аналитической практике получили призмные спектральные приборы и приборы с дифракционной решеткой.

Призмы для спектральных аппаратов изготавливают из стекла или кварца, так как эти материалы достаточно прозрачны в широкой области длин волн. Стекланные призмы имеют более высокую угловую дисперсию и более доступны по сравнению с кварцевыми, поэтому для работы в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра обычно используют стекланные призмы. Для исследования ультрафиолетовой области спектра применяют призмы из кварца.

Дифракционные решетки в качестве диспергирующего элемента имеют существенные достоинства. Дисперсия света в дифракционной решетке не зависит от длины волны, и разрешающая способность решетки значительно выше, чем призм. Спектральный интервал, доступный для исследования, достаточно широк (от 200 до 100 нм).

**Приемники света.** Приемники света характеризуются спектральной чувствительностью: способностью воспринимать излучение различной длины волны и интегральной чувствительностью, которая измеряется действием неразложенного в спектр излучения.

**Фотопластинка.** Светочувствительный слой фотопластинки – это мелкие кристаллы галогенидов серебра, равномерно распределенные в тонком желатиновом слое. При освещении фотопластинки в светочувствительном слое образуется скрытое изображение как результат фотолиза галогенида серебра под действием кванта света:



На освещенных местах фотопластинки появляются кристаллы металлического серебра. Скрытое изображение проявляют путем обработки фотопластинки специальным проявителем, который завершает процесс восстановления серебра на освещенных участках и позволяет получить видимое изображение.

Другим важным свойством фотопластинки является ее чувствительность. По ГОСТу чувствительность определяют как величину, обратную количеству освещения (экспозиции), необходимого для получения почернения, на 0,2 превышающего почернение вуали при освещении белым светом.

Обычные фотопластинки имеют чувствительность в спектральном диапазоне от 230 до 500 нм. Эти пределы чувствительности могут быть значительно расширены сенсбилизацией пластинок.

К основным достоинствам фотопластинок как приемников излучения в спектральном анализе относят их способность интегрировать интенсивность света, высокую чувствительность, достаточно широкий спектральный интервал, документальность

анализа, а также возможность длительное время сохранять информацию, заложенную в спектре. По сфотографированным спектрам, даже спустя длительное время после их получения, можно, в частности, проверить содержание различных элементов в пробе, включая и те, которые ранее не определялись. Одним из основных недостатков фотопластинок являются неравномерность их эмульсии, представляющая дополнительный источник погрешности анализа, а также длительность и трудоемкость операций по химической обработке фотоматериалов.

**Фотоэлементы.** Фотоэлементами называют устройства, преобразующие световую энергию в электрическую. Действие фотоэлементов основано на использовании фотоэффекта. Различают внешний и внутренний фотоэффекты. При внешнем фотоэффекте поглощение света приводит к отрыву электрона с облучаемой поверхности. Внутренний фотоэффект характеризуется увеличением электрической проводимости вещества под действием света. Если внутренний фотоэффект проявляется вблизи граничного слоя между двумя полупроводниками или полупроводником и металлом, то возникает фото ЭДС. Это явление иногда выделяют в особый вид фотоэффекта и называют фотогальваническим эффектом или эффектом запирающего слоя. Значительно более чувствительными приемниками света являются фото умножители, действие которых основано на внешнем фотоэффекте и вторичной электронной эмиссии. Расположение электродов и фокусирующее поле выбирают так, чтобы первичный электронный поток, попадая на первый эмиттер, вызывал вторичную электронную эмиссию, электроны вторичной эмиссии направлялись на следующий эмиттер и т.д.

Фото умножители дают усиление в  $10^5$  -  $10^6$  раз. Они нашли широкое применение в измерительной технике, в телевидении, передачах из космоса, при исследовании ядерных и космических излучений и в других областях науки и техники.

Достоинствами фотоэлементов с запирающим слоем являются высокая чувствительность, широкий спектральный интервал и простота конструкции. Основные недостатки: нелинейность световой характеристики, инерционность и заметная температурная зависимость потока.

**Фотоэлектрические методы.** Наиболее существенным недостатком фотографических методов спектрального анализа является большая длительность определений. Для получения результата необходимо сфотографировать спектр, обработать фотопластинку и провести фото метрирование. Значительно более быстрыми являются спектрометрические методы, основанные на прямом фотометрическом определении интенсивности спектральных линий. Спектрометрические методы характеризуются более высокой экспрессностью и меньшей погрешностью, чем фотографические, поскольку в спектрометрических методах исключаются длительные операции обработки фотопластинки и последующего фотометрирования линий и связанные с этим погрешности.

Установки спектрометрического и спектрографического анализа аналогичны, за исключением устройства их рецепторной части. В фотоэлектрических установках свет после диспергирующего элемента через специальные щели в фокальной плоскости попадает на фото- элемент или фотоумножитель, соединенный с накопительным конденсатором и далее с регистрирующим потенциометром. Одна из щелей в приборах с фиксированными приемниками света предназначена для линии сравнения, а остальные – для линий анализируемого элемента или элементов. В приборах этого типа для каждой линии предусмотрен свой фотоэлектрический приемник. В сканирующих спектрометрах измерение интенсивности линии определяемого элемента производится фотоэлектрическим

приемником, который передвигается вдоль спектра по специальной программе. Фотоэлектрический измерительный блок может также использоваться в качестве приставки к спектро스코пу или спектрографу. Такой блок, состоящий из входной щели и фотоэлемента или фотоумножителя с измерительным устройством, устанавливается на место кассеты для фотопластинки. Сконструированный таким образом простой спектрометр может быть эффективно применен для анализа проб с несложным спектром.

**Химико-спектральный анализ.** Существенно расширяет возможности эмиссионной спектроскопии применение химических методов обработки пробы. Химическая обработка и концентрирование позволяют повысить чувствительность определения на два порядка и более и во многих случаях упростить спектральную методику, включая эталонирование, так как состав получаемых концентратов в определенных пределах нетрудно регулировать. Известные методики химико-спектрального анализа позволяют определять примеси в веществах высокой чистоты при содержании  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  %.

Более широко применяется метод извлечения микропримесей. Здесь используются осаждение органическими реактивами, осаждение с коллектором, экстрагирование, хроматография, электролиз и другие методы. Предварительное обогащение применяется при анализе различных биологических объектов, почвы, воды, веществ высокой степени чистоты и т.д. Нельзя не отметить, однако, что обработка проб с целью обогащения предъявляет повышенные требования к чистоте используемых реактивов, воды, растворителей и посуды.

**Фотометрия пламени.** Как и любой другой прибор эмиссионной спектроскопии, фотометр для фотометрии пламени имеет источник возбуждения (пламенная горелка), диспергирующий элемент (светофильтр) и приемник света – рецептор (фотоэлемент). В спектрофотометрах для пламени вместо светофильтров применяют призмы и дифракционные решетки. Анализируемый раствор в пламя горелки вводится в виде аэрозоля. При этом растворитель испаряется, а соли металлов диссоциируют на атомы, которые при определенной температуре возбуждаются. Возбужденные атомы, переходя в нормальное состояние, излучают свет характерной частоты, который выделяется с помощью светофильтров, и его интенсивность измеряется фотоэлементом.

Количественные определения проводят методом градуировочного графика или методом добавок. Методы фотометрии пламени характеризуются низким пределом обнаружения (до 0,001 мкг/мл для

щелочных металлов и 0,1 мкг/мл для других) при погрешности 1...3 %. Этим методом могут быть определены Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ca, In, Ag и другие элементы. Одним из достоинств метода фотометрии пламени является также высокая производительность.

**Практическое применение.** Методы эмиссионного спектрального анализа используются во многих областях науки и техники и в различных отраслях народного хозяйства. Этим методом выполняется значительная часть анализов в металлургической промышленности. Анализируются исходное сырье и готовая продукция. Особое значение имеет спектрально-аналитический контроль за ходом плавки, на основании которого вносятся оперативные изменения в ход технологического процесса, например, по содержанию легирующих и других добавок. Визуальный спектральный анализ оказался очень удобным методом сортировки вторичного сырья металлургического производства, позволяя за несколько минут установить тип сплава или марку стали.

Очень эффективным оказалось применение спектральных методов при анализе разного рода геологических проб при поиске полезных ископаемых, а также для контроля технологического процесса на горнообогатительных и гидрометаллургических предприятиях. Спектральным анализом контролируются качество поступающей руды, степень извлечения полезных и мешающих компонентов, а нередко и качество продукта.

Существенную роль играет спектральный анализ природных и сточных вод, почвы, атмосферы и других объектов окружающей среды, а также в медицине и биологии. Большое значение имеет спектральный анализ чистых материалов в электронной технике и других областях, анализ реактивов и т.д. Успешно используется спектральный анализ в космических исследованиях.

**Общая характеристика метода.** При общей оценке методов эмиссионной спектроскопии необходимо, прежде всего, отметить их низкий предел обнаружения, точность, быстроту выполнения анализов и универсальность. Средний предел обнаружения методами эмиссионной спектроскопии составляет  $10^{-3} \dots 10^{-4} \%$  (до  $10^{-5} \%$ ), а при использовании приемов обогащения он снижается до  $10^{-5} \dots 10^{-7} \%$ . Погрешность определения характеризуется в среднем  $1 \dots 2 \%$ . В связи с экспрессностью, точностью и другими достоинствами эмиссионный спектральный анализ широко используют в практике. Значительная часть определений в металлургической и машиностроительной промышленности выполняется с помощью спектрального анализа. Многочисленные применения нашел спектральный анализ и в других отраслях народного хозяйства и технике (геологии, химической промышленности, сельском хозяйстве и т.д.).

#### **Контрольные вопросы**

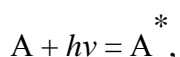
1. Что лежит в основе эмиссионного метода?
2. Каковы источники возбуждения в спектральных приборах?
3. Какая часть пламени дает сплошной спектр?
4. Какие приемники света используются в спектральных приборах?

### **Лекция 15**

#### **АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ. ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ**

**Теоретические основы.** Атомно-адсорбционный анализ предложен Уолшем в 1955 году. Метод сразу получил признание.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии основан на поглощении электромагнитного излучения атомами вещества в свободном состоянии. При поглощении кванта света  $h\nu$  переходит в возбужденное состояние  $A^*$  :



где  $h$  – постоянная планка, равная  $6,625 \cdot 10^{-34}$  кДж·с;  $\nu$  – частота, определяемая условием частот Бора,

$$\nu = \frac{E_A^* - E_A}{h},$$

где  $E_A^*$  и  $E_A$  – энергия атома в возбужденном и основном состояниях соответственно.

Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома при возбуждении является его переход на уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию, т.е. резонансный переход. Если на невозбужденный атом направить излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода, кванты света будут поглощаться атомами и интенсивность излучения будет уменьшаться. Использование этих явлений составляет физическую основу атомно-абсорбционной спектроскопии. Таким образом, если в эмиссионной спектроскопии концентрация вещества связывалась с интенсивностью излучения, которое было прямо пропорционально числу возбужденных атомов, то в атомно-абсорбционной спектроскопии аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) связан с числом невозбужденных атомов.

В целом атомно-абсорбционный анализ регистрирует поглощение узкой линии излучения атомами, находящимися в невозбужденном состоянии и обладающими узким пиком поглощения. Поэтому наряду с высокой селективностью этот метод практически свободен от эффектов спектрального наложения, столь характерных для эмиссионной спектроскопии. Мало чувствителен метод и к изменениям температуры пламени.

Благодаря высокой чувствительности и селективности, метод позволяет работать с малыми количествами веществ. Предварительная обработка анализируемых образцов сводится к минимуму, а измерительные операции просты и не требуют много времени.

**Основные узлы приборов.** К основным узлам установки относятся источник излучения, пламя, монохроматизатор и приемник света.

Источником излучения является обычно лампа с полым катодом, содержащим определяемый элемент. Катод такой лампы изготавливают в виде металлического стаканчика, в котором происходит испарение вещества и возбуждение атомов элементов при электрическом разряде в атмосфере инертного газа под небольшим давлением ( $\sim 10^{-2}$  Па). Катоды, изготовленные из элементов с относительно низкими температурами плавления, легко разрушаются. Для определения таких элементов используют графитовые катоды, пропитанные солями определяемых элементов. Анод в виде металлического стержня размещают рядом с катодом и оба электрода помещают в стеклянный баллон со стеклянным или кварцевым окошком. Лампа питается током от высокочастотного выпрямителя – стабилизатора, дающего напряжение 500 ... 600 В с колебаниями, не превышающими сотых долей процента.

Пары материала катода и других веществ, находящихся на внутренней поверхности катода, попадают в плазму вследствие катодного распыления и испарения в процессе разряда при 200 ... 300 В и 5 ... 30 мА. В спектре свечения при температуре около 800 К в полумесяце наблюдается резонансные частоты этих элементов. Анализ ируемое вещество

в виде раствора подается в пламя горелки, где при 2000–3000°C происходит испарение растворителя и атомизации пробы. Существует два вида атомизаторов. *Пламенные атомизаторы* представляют собой горелки, аналогичные используемым в эмиссионной спектроскопии, обычно с предварительным смешением компонентов. В качестве горючей смеси используют смесь воздуха с ацетиленом (2200°C) или оксид азота с ацетиленом (3000°C). Пламенные атомизаторы легко доступны, недороги, их широко применяют в аналитической практике. Поскольку уменьшение интенсивности излучения пропорционально толщине светопоглощающего слоя, горелки имеют специальную конструкцию, обеспечивающую постоянную и достаточно большую длину поглощающего слоя пламени (5 ... 10 см).

*Электротермические атомизаторы* представляют собой высокотемпературные печи специальной конструкции с температурой до 3000°C. Основная деталь этих атомизаторов – графитовая кювета, которую нагревают с помощью электрического тока. Пробу в виде раствора вводят в кювету, где сначала испаряется растворитель. Затем быстро повышают температуру, используя дугу постоянного тока или электроконтактный нагрев. При этом проба быстро (за доли секунды) испаряется и диссоциирует на атомы. Сконструировано несколько типов графитовых кювет, наиболее стабильные результаты получают при использовании кюветы Львова, которая представляет собой трубчатую печь с графитовым электродом в центре. Обычно графитовую кювету наполняют инертным газом. В качестве монохроматизаторов применяют призмы или дифракционные решетки. В качестве приемника света используют фотоэлементы или фотоумножители.

Результат анализа в атомно-абсорбционных методах зависит главным образом от числа невозбужденных атомов, которое в известных пределах сравнительно мало изменяется с температурой. Это уменьшает эффекты взаимного влияния компонентов пробы на аналитический сигнал.

В атомно-абсорбционной спектроскопии практически полностью исключена возможность наложения линий различных элементов, так как в условиях атомно-абсорбционного анализа число линий в спектре значительно меньше, чем в эмиссионной спектроскопии.

**Количественные определения.** Уменьшение интенсивности резонансного излучения в условиях атомно-абсорбционной спектроскопии подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины слоя и концентрации вещества, аналогично закону Бугера-Ламберта-Бергера. Если  $I_0$  – интенсивность падающего монохроматического света, а  $I$  – интенсивность этого света, прошедшего через пламя, то величину  $\lg(I_0/I)$  можно назвать оптической плотностью. Концентрационная зависимость оптической плотности выражается уравнением

$$\lg(I_0/I) = A = klc,$$

где  $k$  – коэффициент поглощения;  $l$  – толщина светопоглощающего слоя (пламени);  $c$  – концентрация.

Постоянство толщины светопоглощающего слоя, т.е. пламени, достигается с помощью горелок специальной конструкции.

Оптическая плотность согласно вышеприведенной формуле прямо пропорциональна концентрации вещества. Опыт показывает, что зависимость оптической

плотности от концентрации часто оказывается не строго линейной. Отклонения от линейности вызываются несколькими причинами, среди которых наиболее существенное значение имеют такие, как нестабильность работы различных узлов спектрофотометра (источника возбуждения и др.), не монохроматичность линий испускания, вызванная сверхтонкой структурой, образование в пламени различных соединений определяемых элементов с

кислородом или сопутствующими элементами и т.д. В практике анализа обычно применяют метод градуировочного графика или метод добавок.

В методе *градуировочного графика* измеряют оптическую плотность нескольких стандартных растворов и строят график в координатах  $A - c$ . Затем в тех же условиях определяют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят его концентрацию. При работе по *методу добавок* сначала измеряют оптическую плотность анализируемого раствора ( $A_x$ ), затем вводят в анализируемый раствор определенный объем стандартного раствора и снова измеряют оптическую плотность ( $A_{x+c_m}$ ).

Если  $c_x$  – концентрация анализируемого раствора, а  $c_m$  стандартного, то

$$A_x = kl c_x; \quad (1)$$

$$A_{x+c_m} = kl(c_x + c_m).$$

Учитывая, что  $k$  и  $l$  одинаковы, получаем

$$\frac{A_x}{A_{x+c_m}} = \frac{c_x}{c_x + c_m}.$$

И окончательно

$$c_x = c_m \frac{A_x}{A_{x+c_m} - A_x}. \quad (2)$$

Метод применим для систем, подчиняющихся в исследуемой области концентраций уравнению (1). Можно использовать также графический метод нахождения  $c_x$  на основе уравнения (2), откладывая на графике  $A_{x+c_m}$  как функцию  $c_m$ . При  $A_{x+c_m}=0$   $c_x = -c_m$ .

**Практическое применение.** Методы атомно-абсорбционной спектроскопии могут быть использованы в анализе практически любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определять небольшое содержание элементов. Методики атомно-абсорбционного определения разработаны более чем для 70 элементов (Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Fe, Ag, Ni, Hg, Cd, Bi и др.). Из технических объектов методами атомно-абсорбционной спектроскопии анализируют металлы, сплавы, продукты гидрометаллургической переработки руд, различные концентраты и т.д. Например, в золоте определяют серебро, свинец, медь и цинк при содержании  $10^{-4}$ %. Примерно такие же концентрации кадмия и свинца находят в цирконии. Успешно применяются атомно-абсорбционные методики для определения цинка, железа, магния, меди и некоторых других элементов в почвах, удобрениях, растениях и других агрохимических материалах при содержании порядка  $10^{-4}$  или  $10^{-5}$ %. Атомно-абсорбционный метод используется также в клинических и различных биологических анализах (кровь, сыворотка и т.д.) на свинец, ртуть, висмут и другие элементы.

**Общая характеристика метода.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ получил широкое распространение в практике вследствие многих своих достоинств.

Важным достоинством атомно абсорбционного метода является наличие менее жестких требований, чем в эмиссионной спектроскопии, к условиям получения поглощающей плазмы, поскольку аналитический сигнал зависит от числа невозбужденных атомов, которое сравнительно мало меняется при небольших колебаниях температуры. Также существенно, что число линий в спектре в условиях атомно-абсорбционного анализа невелико, поэтому наложения аналитических линий практически не происходит, хотя неселективное поглощение остается значительным. Предел обнаружения с помощью атомно-абсорбционного анализа для многих элементов характеризуется величиной порядка  $10^{-5}$  ...  $10^{-6}$  %. Погрешность определения обычно составляет 5 % и в зависимости от различных условий изменяется в пределах от 3 до 10 %.

Метод имеет также ряд ограничений. Атомно-абсорбционным методом не определяются элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете (углерод, фосфор, галогены и др.). Необходимость растворения пробы также можно рассматривать как недостаток, поскольку эта операция удлиняет анализ. Однако работа с растворами упрощает эталонирование и обеспечивает высокую воспроизводимость результатов. К существенным недостаткам метода относится невозможность одновременного определения нескольких элементов, хотя для этого имеются все предпосылки. Необходимо отметить также, что помимо чисто аналитического применения атомно-абсорбционная спектроскопия используется для определения силы осциллятора, коэффициентов диффузии, давления насыщенных паров и т.д.

#### **Контрольные вопросы**

1. Какова функция монохроматизатора в атомно-абсорбционных приборах?
2. В чем преимущества и недостатки водородного пламени?
3. Какие элементы можно определить атомно-абсорбционным методом?

### **Лекция 16**

#### **МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА.**

**Масс-спектрометрия** - это физико-химический метод измерения отношения массы ионов к их заряду. Приборы, которые используются в этом методе, называются **масс-спектрометрами** или **масс-спектрометрическими детекторами**, которые имеют дело с материальным веществом, состоящим, как известно, из мельчайших частиц - молекул и атомов. Масс-спектрометры устанавливают молекулярную массу вещества, ее атомарный и изотопный состав, а также пространственную структуру расположения атомов.

#### **Достоинства масс-спектрометрии.**

- Как аналитический метод масс-спектрометрия обладает исключительно высокой чувствительностью и позволяет обнаруживать следовые количества органического вещества в больших объемах газов и жидкостей, а также в биологических системах.
- С помощью масс-спектрометрии можно изучать превращения вещества в процессе химической реакции, что существенно для установления ее механизмов.

▪ Существенное отличие масс-спектрометрии от других аналитических физико-химических методов состоит в том, что оптические, рентгеновские и некоторые другие методы детектируют излучение или поглощение энергии молекулами или атомами (например, такие методы как: ИК-, УФ-, КР- и ЯМР), а масс-спектрометрия имеет дело с самими частицами вещества, и в отличие от вышеуказанных методов, является деструктивным методом анализа, то есть из образующихся при разрушении молекулы ионов исходная молекула регенерироваться не может. Для представления масс-спектральных данных часто пользуются графиками, называемыми масс-спектрами. **Масс-спектр** - это распределение заряженных частиц по их интенсивностям в соответствии с отношениями их масс к зарядам ( $m/z$ : символ используется для обозначения безразмерной величины, полученной при делении массы иона в атомных единицах массы на заряд иона (без учета знака заряда)).

#### Принцип работы масс-спектрометра:

Любой масс-спектрометр сочетает комплекс процессов, протекающих в нем. Так сначала происходит ионизация молекул с образованием газообразных ионов, затем идет разделение ионов, регистрация их масс и относительных количеств.

Каждый ион, который может быть положительным или отрицательным, характеризуется отношением его массы к заряду ( $m/z$ ). В соответствии с этим отношением происходит разделение различных ионов. В масс-спектрометре исследуемое вещество переводится в газообразное состояние до или в процессе ионизации.

#### Хромато-масс-спектрометры.



Рис. 1. Схема хромато-масс-спектрометра

В качестве детектора применяют электронный умножитель, который присоединяют к выходной части масс-спектрометра.

В современных масс-спектрометрах для записи и обработки масс-спектров используют компьютеры, присоединенные к выходу детектора ионов.

Применяемые масс-спектрометры характеризуются следующими показателями:

- типом применяемых методов ионизации;
- типом масс-анализатора и в значительной степени зависящей от него величиной разрешающей способности;
- чувствительностью, которая зависит от типа ионного источника и детектора;
- диапазоном определенных масс.

Большинство современных приборов позволяет исследовать вещества с молекулярной массой 2000, а на специализированных приборах - с массой более 10000 дальтон (Д).

## Современные типы масс-анализаторов.

Непрерывные масс-анализаторы:

магнитный и электростатический секторный масс-анализатор; квадрупольный масс-анализатор. Импульсные масс-анализаторы: Время пролежный масс-анализатор; ионная ловушка; квадрупольная линейная ловушка; мас-анализатор ионно-циклотронного резонанса с Фурье- преобразованием; орбитрэп.

Задача исследователя состоит в том, чтобы определить, сколько компонентов составляют органическое вещество, узнать, какие это компоненты (идентифицировать их) и сколько каждого соединения содержится в смеси. Для этого идеальным является сочетание хроматографии с масс-спектрометрией. Газовая хроматография как нельзя лучше подходит для сочетания с ионным источником масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом или химической ионизацией, поскольку в колонке хроматографа соединения уже находятся в газовой фазе. Приборы, в которых масс-спектрометрический детектор скомбинирован с газовым хроматографом, называются хромато-масс-спектрометрами ("Хромасс").

Многие органические соединения невозможно разделить на компоненты с помощью газовой хроматографии, но можно разделить с помощью жидкостной хроматографии. Для сочетания жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией сегодня используют источники ионизации в электроспрей и химической ионизации при атмосферном давлении, а комбинацию жидкостных хроматографов с масс-спектрометрами называют ЖХ/МС. Самые мощные системы для органического анализа, востребованные современной протеомикой, строятся на основе сверхпроводящего магнита и работают по принципу ионно-циклотронного резонанса.

### **Области применения метода масс-спектроскопии в науке и различных областях народного хозяйства.**

В эпоху "химизации сельского хозяйства" весьма важным стал вопрос о присутствии следовых количеств применяемых химических средств (например, пестицидов) в пищевых продуктах. В мизерных количествах эти вещества могут нанести непоправимый вред здоровью человека.

Целый ряд техногенных (то есть не существующих в природе, а появившихся в результате индустриальной деятельности человека) веществ являются супертоксикантами (имеющими отравляющее, канцерогенное или вредное для здоровья человека действие в предельно низких концентрациях). Примером является хорошо известный диоксин. Существование ядерной энергетики немыслимо без масс-спектрометрии. С ее помощью определяется степень обогащения расщепляющихся материалов и их чистота. Конечно, и медицина не обходится без масс-спектрометрии. Изотопная масс-спектрометрия углеродных атомов применяется для прямой медицинской диагностики инфицированности человека *Helicobacter pylori* и является самым надежным из всех методов диагностики.

Масс-спектрометрия позволяет определять: 1. Молекулярную массу вещества.

3. Молекулярную формулу вещества.

4. Строение вещества.

С помощью масс-спектрометрии можно анализировать высокомолекулярные соединения с массой до нескольких млн. Да (белки, полипептиды, синтетические полимеры и пр.). Можно детектировать следовые количества веществ до  $10^{-14}$  грамм.

#### **Кинетические исследования:**

Определение механизмов химических процессов (в том числе по изотопным меткам). Определение констант скоростей химических процессов.

Определение порядка и молекулярности реакции.

#### **Термодинамические исследования:**

Определение потенциалов ионизации молекул и появления ионов.

Определение парциального давления паров вещества.

Определение теплоты сублимации. Определение константы равновесия химической реакции и теплоты химической реакции.

Ион-молекулярные равновесия.

### **Лекция 17**

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. СУЩНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ.**

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве, и измерении электрического параметра системы (разности потенциалов, силы тока, количества электричества, омического сопротивления, электропроводности и др.), значения которого функционально связаны с составом и концентрацией (специфическими свойствами) раствора, т. е. пропорциональны количеству определяемого вещества в анализируемом растворе. Эти зависимости используют для количественного и качественного определения веществ.

#### **Основные понятия электрохимии**

**Электродный процесс (электрохимическая реакция)** – гетерогенная реакция, протекающая между компонентами электропроводящих фаз (электрод – раствор), в ходе которой ионы или электроны проходят через границу раздела фаз, и на межфазной границе устанавливается разность электрических потенциалов, называемая **электродным потенциалом**.

Электродный процесс включает две обязательные стадии: массоперенос – доставку вещества к электроду за счет **диффузии**, миграции (движения ионов под действием электростатических сил) и конвекции и собственно электрохимическую реакцию (разряд-ионизацию).

При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, ток в замкнутой **гальванической** цепи отсутствует, **электродный потенциал достигает равновесного значения**. В отсутствие равновесия в результате электрохимической реакции через ячейку протекает электрический ток, при этом электродный потенциал отклоняется от равновесного – **электрод поляризуется**.

**Электрохимическая ячейка** чаще всего состоит из двух или трех электродов (**индикаторного** или рабочего электрода, **электрода сравнения** и **вспомогательного**), погруженных в раствор электролита.

**Индикаторный электрод** – это электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

**Электрод сравнения** – неполяризуемый электрод, потенциал его должен быть устойчивым во времени. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного электрода.

Используемый в трехэлектродной ячейке **вспомогательный электрод** (противоэлектрод) вместе с рабочим электродом включен в цепь, через которую проходит электрический ток. В состав электролитической ячейки могут входить два идентичных электрода, выполняющих одинаковую функцию.

Электрохимические методы анализа можно классифицировать в зависимости от процессов, происходящих на электродах:

- методы, не связанные с электродной реакцией, измеряемый сигнал является откликом на изменения электрохимических свойств в объеме раствора (кондуктометрия);

- методы, основанные на электродной реакции, в результате которой ток через границу раздела не протекает, и на границе раздела фаз устанавливается равновесный потенциал, величина которого зависит от активности (концентрации) компонентов, участвующих в электродной реакции (потенциометрия);

- методы, основанные на электродной реакции между электродом и приэлектродной частью раствора, в ходе которой электроны или ионы переходят через границу раздела фаз, обуславливая возникновение тока (вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Если электродная реакция не приводит к заметному изменению объемной концентрации раствора, электрохимический метод может быть использован для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

В данной главе дается краткое описание теоретических основ, аналитических возможностей и применения некоторых электрохимических методов анализа.

## Лекция 18

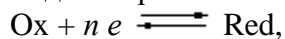
### Потенциал электрохимического равновесия.

В основе *потенциометрических* измерений лежит зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона *практически в отсутствие тока* между индикаторным электродом и электродом сравнения (гальванический элемент), погруженными в анализируемый раствор, при замыкании гальванической цепи.

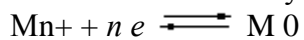
Измеряемое напряжение, таким образом, равно:

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}}$$

Возникновение электродного потенциала связано с электродным процессом на границе индикаторный электрод - раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару:



либо восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы



При установлении динамического равновесия электрод приобретает равновесный потенциал. Реакции, протекающие на границе раздела электрод-раствор, называются потенциалопределяющими, а ионы Ox, Red - потенциалопределяющими ионами. Потенциал индикаторного электрода зависит от активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$E^{\circ}$  - стандартный электродный потенциал, В.

Потенциометрию применяют как для непосредственного определения концентрации (активности) вещества, находящегося в растворе (*прямую потенциометрию*), так и для

определения точки эквивалентности при титровании (*потенциометрическое титрование*), измеряя потенциал индикаторного электрода в зависимости от добавленного титранта.

### 1.1. Индикаторные электроды в потенциометрии

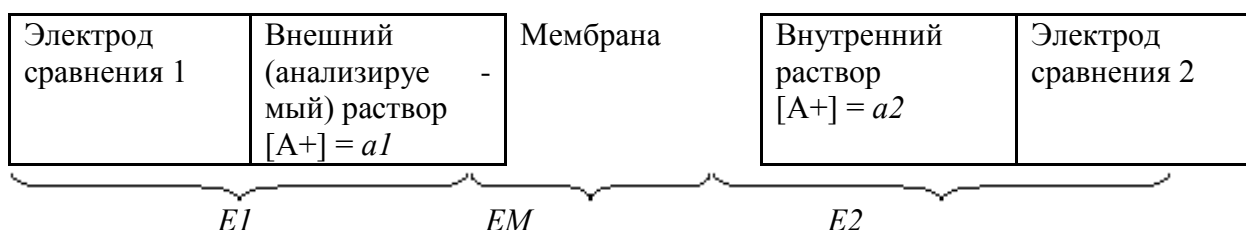
Для потенциометрических измерений используют два основных типа индикаторных электродов: металлические и мембранные (ионоселективные) электроды.

#### 1.1.2. Мембранные (ионоселективные) электроды

*Ионоселективные электроды (ИСЭ)* – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе, они позволяют избирательно определять активность одних ионов в присутствии других.

Потенциал мембранного электрода возникает за счет обмена заряженными частицами (ионами) между раствором и мембраной электрода. Полупроницаемая мембрана отделяет внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого (внешнего) раствора и обладает способностью пропускать преимущественно ионы одного вида. Активность ионов, к которым мембрана проницаема, во внутреннем растворе постоянна.

При потенциометрических измерениях с использованием ИСЭ измеряют ЭДС следующей ячейки:



После погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение иона  $A^+$ , проникающего через мембрану, в направлении его более низкой активности. Так как ионы несут заряд, то из-за различия активностей ионов  $A^+$  в растворе и мембране на обеих сторонах мембраны возникают *граничные потенциалы*  $E_1$  и  $E_2$ , препятствующие дальнейшему перемещению ионов. С помощью двух электродов сравнения, помещенных во внешний и во внутренний растворы можно измерить разность граничных потенциалов, или так называемый *мембранный потенциал*  $E_M$ :

$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1 / a_2$$

Так как активность ионов  $A^+$  во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода  $E_M$  линейно зависит от логарифма активности иона  $A^+$  в анализируемом растворе:

$$E_M = \text{const} + 0,059 \lg a_1$$

Если раствор кроме определяемого иона  $A$  содержит посторонние ионы  $K$ , потенциал ионоселективного электрода описывается *уравнением Никольского* (модифицированным уравнением Нернста):

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{n_A} \lg (a_A + k_{A/K}^{\text{пот}} a_K^{n_A/n_K} + \dots)$$

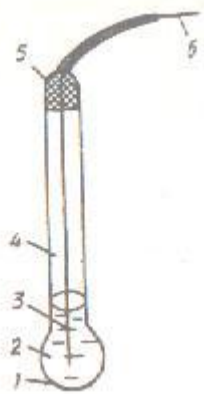
где *const* – константа, зависящая от значений стандартных потенциалов  $E_0$  внутреннего и внешнего электродов сравнения и от природы мембраны электрода;  $a_A$  и  $n_A$ ,  $a_K$  и  $n_K$  – активности и заряды основного (потенциалоопределяющего) и постороннего ионов

соответственно;  $k_{A/K}^{\text{пот}}$  – потенциометрический коэффициент селективности электрода по отношению к потенциалоопределяющему иону  $A$  в присутствии постороннего иона  $K$ . Коэффициент селективности можно определить экспериментально, чем меньше его величина, тем более селективен электрод по отношению к определяемому иону.

В соответствии с природой активного материала мембраны различают: *первичные ИСЭ* - а) электроды с жесткой матрицей – стеклянные; б) электроды с твердой мембраной; *ИСЭ с*

**подвижными носителями** - электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков; **сенсibiliзирoванные** (активированные) – газочувствительные, ферментные электроды. При этом классические электроды с внутренним раствором и электродом сравнения являются электродами первого поколения, а электроды с твердым токоотводом (твердотельные) – электродами второго поколения

**Электроды с жесткой матрицей. Стекланный электрод.** Самым известным примером стекланныго электрода является электрод для измерения рН растворов. Он состоит из стекланныго шарика, который является тонкой рН-чувствительной мембраной, изготовленной из стекла особого состава. Например, стекло марки «корнинг» имеет следующий состав: 22% Na<sub>2</sub>O, 6% CaO, 72% SiO<sub>2</sub>.



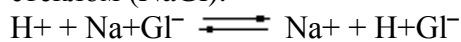
**Рис. 1.1. Стекланный электрод для измерения рН:**

- 1 – стекланный рН-чувствительная мембрана;
- 2 – 0,1 М раствор НСl, насыщенный AgCl;
- 3 – серебряная проволочка;
- 4 – стекланный трубка;
- 5 – изоляция;
- 6 – токоотвод

Внутренним раствором служит раствор соляной кислоты с определенным значением рН (обычно 0,1 М НСl), насыщенный хлоридом серебра. Внутрь помещается серебряная проволочка, образуя хлоридсеребряный электрод сравнения (рис. 1.1.). Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо

вымоченная мембрана.

Ионообменная реакция сводится к обмену ионами водорода между внешним раствором и стеклом (NaGl):



раствор тв. раствор тв.

Поскольку активность ионов водорода во внутреннем растворе постоянна, потенциал стекланныго электрода становится мерой активности ионов водорода во внешнем растворе, т. е. *электрод обладает водородной функцией:*

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

В величину *const* входят потенциалы внешнего и внутреннего электродов сравнения и так называемый потенциал асимметрии, возникающий в результате различных механических и химических воздействий на внешнюю и внутреннюю поверхность мембраны, величина его меняется в процессе эксплуатации электрода. Правильные результаты можно получить при регулярной градуировке стекланныго электрода по стандартным буферным растворам. Для точных измерений необходимо градуировать электрод по двум растворам.

Изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам H<sup>+</sup> и высокой селективностью к другим ионам. Созданы электроды для определения ионов натрия, калия и др.

**Твердые электроды.** В качестве мембран в твердых электродах используются монокристаллы (LaF<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>S) и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений или их смесей (Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>S - AgCl, Ag<sub>2</sub>S - CuS), с ионной проводимостью по катиону или аниону. Для кристаллических мембран характерна высокая специфичность, обусловленная тем, что размер, форма и распределение заряда вакансии решетки позволяет занять это место только определенному подвижному иону. Наиболее совершенным электродом с кристаллической мембраной является фторид-селективный электрод, широкое распространение получил сульфидсеребряный электрод для определения ионов серебра и сульфид-ионов. В настоящее время среди электродов с кристаллическими мембранами распространение получили *твердотельные электроды* (электроды с твердым контактом), изготовленные без внутреннего раствора.

**Жидкостные электроды** имеют в качестве мембраны раствор ионообменника или «нейтрального переносчика» в органическом растворителе, не смешивающемся с водой; жидкость мембраны удерживается на пористом полимере и селективно реагирует с определяемым ионом. Электроды с жидкими мембранами позволяют проводить прямое потенциометрическое определение некоторых катионов:  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , смеси  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  и т. д., а также ряда анионов:  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  и т. д. Разработан ряд ИСЭ для определения ионных поверхностно-активных веществ.

**Газочувствительные электроды** имеют газопроницаемую мембрану из пористого гидрофобного пластика для отделения анализируемого раствора от тонкой пленки промежуточного раствора электролита. Он взаимодействует с определяемым газом, при этом изменяется какой-то параметр промежуточного раствора, например pH, что и фиксирует ионоселективный электрод. Отклик ионоселективного электрода пропорционален парциальному давлению определяемого компонента в анализируемом газе. Известны электроды для определения  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ . Газочувствительные электроды не относятся к истинно мембранным электродам, поскольку через мембрану не протекает электрический ток.

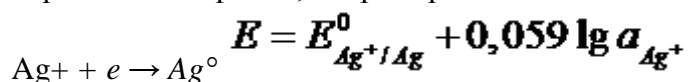
**Ферментные электроды** – это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащий фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. Существуют электроды для определения глюкозы, мочевины и др.

### 1.1.1. Металлические электроды

Возникновение потенциала металлического электрода обусловлено электронообменными процессами на межфазной границе. Различают *активные и инертные металлические электроды*.

**Активные металлические электроды** изготавливают из металлов, образующих восстановленную форму обратимой окислительно-восстановительной системы ( $Ag$ ,  $Pb$ ,  $Cu$ ,  $Cd$ ), это *электроды первого рода*.

*Электроды первого рода* представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла (серебро в растворе нитрата серебра, медь в растворе сульфата меди). Потенциал такого электрода зависит от активности собственных ионов в растворе, непосредственно участвующих в электродной реакции переноса электронов, например:



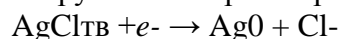
Такие электроды можно использовать лишь в тех растворах, где они не участвуют в химических реакциях с растворителем или электролитом фона, поэтому для селективного определения ионов металлов их используют реже, чем ИСЭ.

**Инертные металлические электроды** изготавливают из благородных металлов ( $Pt$ ,  $Au$ ,  $Ir$  и др.). Они служат переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и их потенциалы являются функцией соотношения активностей окисленной и восстановленной форм полуреакции. Эти электроды применяют в потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

К электронообменным электродам, кроме металлических, относят водородный и хингидронный электроды.

### 1.1.2. Электроды сравнения

Электрод сравнения должен обладать постоянным потенциалом, не зависящим от состава исследуемого раствора. В качестве электродов сравнения чаще используют хлоридсеребряный и насыщенный каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоочки, электролитически покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. Для полуреакции



зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов описывается уравнением

$$E = E_{AgCl/Ag}^0 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$$

Иногда электроды второго рода используют в качестве индикаторных, с их помощью измеряют концентрацию ионов, не участвующих непосредственно в процессе переноса электрона.

## Лекция 19

### Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды.

Термин *амперометрическое* указывает на то, что в этой методике регистрируют изменение силы тока (ранее применяли термин *полярометрическое титрование*). По графику зависимости силы тока от количества титрующего вещества определяют конечную точку титрования. Применяемый для этого прибор может, как и в полярографии, иметь один индикаторный электрод, но иногда применяют два электрода. Лучше использовать капельный ртутный электрод, но можно работать и с платиновым или серебряным. Примером амперометрического титрования является титрование вещества X веществом Y, когда оба они растворимы и обуславливают возникновение тока при определенном напряжении, а взаимодействуя, дают нерастворимое соединение XY. Общий вид получающейся при этом зависимости представлен на рис. 5. Пунктирная линия соответствует одной из возможных экспериментальных кривых, а сплошная представляет собой зависимость которую можно получить лишь в идеальных условиях.

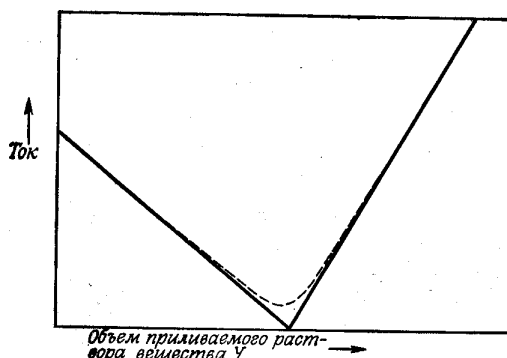


Рис.5. Амперометрическое титрование.

Вещество X титруется веществом Y; продукт XY нерастворим.

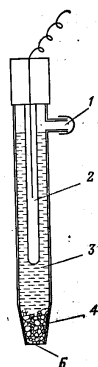
Примером амперометрического титрования в биологии является титрование SH-групп белков тиоловыми реагентами, содержащими тяжёлые металлы.

**Электроды.** Наиболее распространенными электродами сравнения являются каломельные электроды; они образованы раствором хлористой ртути (каломели) и хлористого калия, находящимся в контакте с твердой хлористой ртутью и ртутью. Эту часть цепи можно представить в следующем виде:

Измерение pH. Электроды и потенциометрические методы. Для определения концентрации водородных ионов применяются электроды трех типов — водородный, хингидронный и стеклянный. Наиболее удобен для измерения pH стеклянный электрод, который в значительно меньшей степени подвержен различным нежелательным влияниям и может применяться в широком интервале pH. При высоких

pH точность измерений уменьшается, электрод становится чувствительным к ионам натрия; это один из немногих недостатков данной методики.

Рис. 1. Каломельный электрод

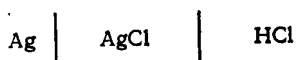


1 — отверстие для заполнения электрода KCl; 2

— паста из ртути и хлористой ртути; 3 — насыщенный раствор KCl; 4—кристаллы KCl; 5—пористая мембрана.



У стеклянных pH-электродов в качестве внутреннего электрода сравнения вместо каломельного применяют хлорсеребряный электрод, в котором имеется стержень из металлического серебра, покрытый хлористым серебром, в растворе, содержащем ионы хлора (обычно соляную кислоту)



**Стеклянный электрод.** Внутри стеклянного электрода имеется внутренний электрод сравнения, помещенный в раствор со строго фиксированным pH. Рабочая часть электрода, погружаемая в раствор с неизвестным pH, представляет собой тонкостенный шарик (рис. 2). Потенциал стеклянного электрода  $E$  является суммой трех компонентов:

- потенциала внутреннего электрода сравнения,
- потенциала асимметрии,
- потенциала, обусловленного различиями в концентрации ионов водорода по обе стороны стеклянной перегородки (мембраны).

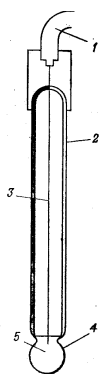
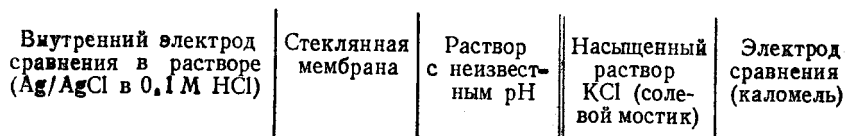


Рис.2. Стеклянный электрод.

1 — соединительный провод; 2 — стеклянный сосуд; 3 — внутренний электрод; 4 — тонкостенный стеклянный шарик;

5— 0,1 М раствор HCl



Обычные стеклянные электроды не годятся для измерений в сильно щелочных средах; для этих целей необходимы мембраны из специального стекла, содержащего щелочноземельные металлы или литий. Такого рода стеклянные электроды сохраняют линейную зависимость измеряемого потенциала от концентрации водородных ионов вплоть до pH 13. К счастью, в биологических исследованиях эта область, как правило, не

представляет практического интереса. Для микробиологов очень удобны стеклянные электроды, которые можно стерилизовать паром. В полевых условиях пользуются портативным оборудованием, состоящим из рН-метра и электродов.

### 1.3. Прямая потенциометрия (ионометрия)

*Прямая потенциометрия* основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста.

Метод широко применяется для определения концентрации водородных ионов или рН растворов. Создание надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямого метода. Прямой потенциометрический метод часто стали называть *ионометрическим методом* анализа или *ионометрией*.

Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку, непосредственно на измерение тратится не более 1–2 мин.

В методе ионометрии предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, градуируют электрод, т. е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциал-определяющего иона. Затем измеряют потенциал раствора с неизвестной концентрацией определяемого иона и по градуировочному графику находят его содержание.

Ионоселективные электроды позволяют измерять концентрации ионов до  $10^{-6}$  М в растворе. При этом необходимый для определения объем раствора составляет всего 0.05–0.1 мл.

### 1.4. Потенциометрическое титрование

*Потенциометрическое титрование* основано на определении точки эквивалентности по изменению потенциала индикаторного электрода при проведении химической реакции между титрантом и определяемым веществом. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода, если хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса.

Виды кривых титрования приведены на рис. 1.2.

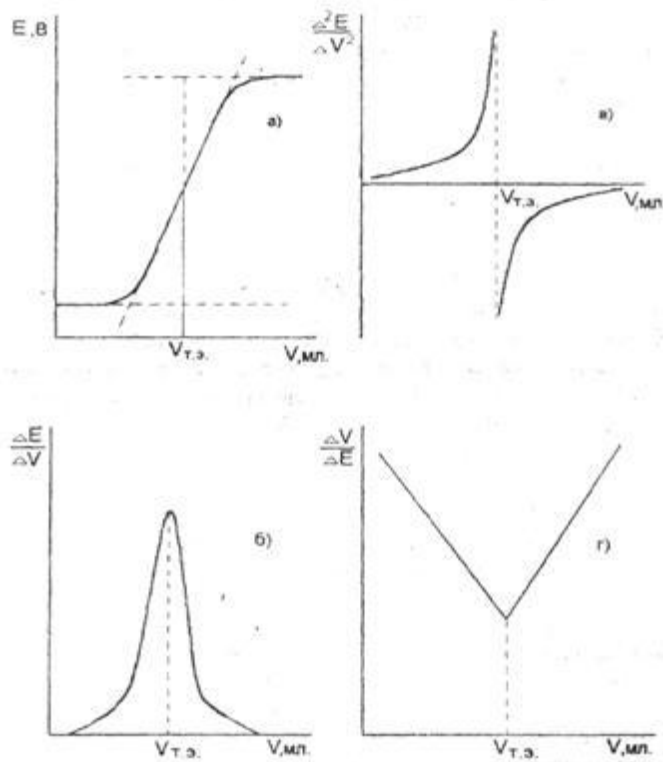


Рис. 1.2. Кривые потенциометрического титрования.

а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая;  
в) кривая титрования по второй производной; г) кривая Грана.

Кривые титрования могут быть построены в координатах: потенциал индикаторного электрода ( $E$ ) - объем титранта ( $V$ ) (рис. 1.2а.). Это так называемая *интегральная кривая потенциометрического титрования*. Точка перегиба на кривой отвечает точке эквивалентности. Ее находят графическим путем: нахождением середины отрезка между касательными двух ветвей кривой.

Для более точного нахождения точки эквивалентности часто строят *дифференциальную кривую потенциометрического титрования* в координатах  $\Delta E / \Delta V - V$  (рис. 1.2б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности.

На рис. 1.2в представлена кривая потенциометрического титрования в координатах: вторая производная потенциала по объему титранта  $\Delta^2 E / \Delta^2 V - V$  - объем титранта,  $V$ . Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой.

В *методе Грана* (рис. 1.2г) точка эквивалентности определяется по графику в координатах:  $\Delta V / \Delta E - V$ . Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна. Точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяющих определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика, а также в тех случаях, когда кривая титрования выражена плохо.

В потенциометрическом титровании могут быть использованы любые известные типы химических реакций, протекающие быстро и количественно.

**Кисотно-основное потенциометрическое титрование** основано на протекании химической реакции нейтрализации. В качестве индикаторного применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный. Чаще всего используется *стеклянный электрод*. Метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы их диссоциации различаются не менее чем на три порядка (например, в смеси соляной и уксусной кислот); многоосновных кислот (оснований), так как удастся достичь разделения конечных точек многоступенчатого титрования (на кривой титрования при этом наблюдается несколько скачков).

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, раздельное определение соляной и монохлоруксусной кислот невозможно в водном растворе из-за отсутствия двух скачков титрования, но его удастся провести в ацетоне.

В **окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании** наибольшее распространение нашел платиновый индикаторный электрод. Величина скачка определяется разностью формальных потенциалов полуреакций. Желательно, чтобы одна из полуреакций была обратимой. При титровании не рекомендуется измерять потенциал до добавления титранта и вблизи точки эквивалентности, т. к. приобретаемый электродом смешанный потенциал неустойчив, поэтому его трудно измерить.

Все большее значение приобретает проведение *редокс-титрования* в органических растворителях. Одним из таких методов является определение воды по *методу Фишера*.

**Комплексонометрическое потенциометрическое титрование** используется для определения катионов металлов при титровании их комплексоном (Ш) (ЭДТА) с применением в качестве индикаторного соответствующего металлического электрода: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка - с цинковым электродом и т. д., а также ртутного электрода. Также используют ионоселективные электроды, обратимые относительно определяемого компонента. В ряде случаев необходимо добавление в анализируемый раствор *потенциометрических индикаторов* – потенциалопределяющих ионов, вводимых в небольшом количестве и обеспечивающих отклик индикаторного электрода либо до, либо после достижения конечной точки титрования (так, при титровании железа (Ш) вводят железа(II) в небольшом количестве).

В *осадительном потенциометрическом титровании* индикаторными электродами служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону - осадителю.

Например, можно определять галогенид-ионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) на *серебряном электроде* титрованием нитратом серебра. До точки эквивалентности потенциал электрода зависит от активности галогенид-ионов и серебряный электрод является электродом II рода. За точкой эквивалентности при избытке ионов серебра потенциал электрода зависит от активности собственных ионов (электрод I рода). Величина скачка зависит от растворимости осадка. Можно провести дифференцированное титрование смеси хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

По методу осаждения могут быть также определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца и т. д.

Существует несколько вариантов потенциометрического титрования в зависимости от инструментальных особенностей. С применением неполяризованных электродов можно провести титрование а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя различными индикаторными электродами. Варианты титрования с применением поляризованных электродов (титрование под током): а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя одинаковыми электродами сравнения.

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямой потенциометрией и титрованием с визуальными индикаторами: отсутствие искажения результатов за счет диффузионного потенциала; нет необходимости знать коэффициент активности определяемого иона; исключение субъективных ошибок за счет инструментального фиксирования конечной точки; возможность анализа мутных и окрашенных растворов; сравнительно легкая автоматизация; возможность дифференцированного титрования компонентов смеси, в том числе с использованием неводных растворителей. Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта.

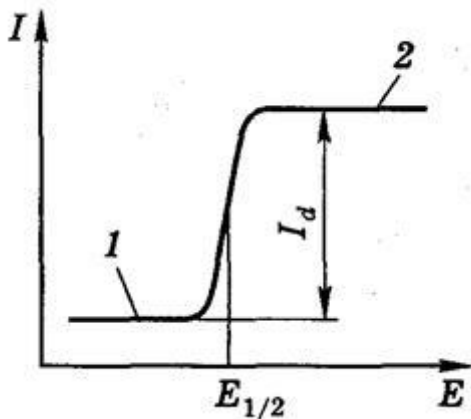
## Лекция 20

### Вольтамперометрия. Классификация. Электроды. Индикаторные и электроды сравнения.

*Вольтамперометрический метод анализа* основан на изучении поляризационных или вольтамперных кривых (вольтамперограмм) – зависимостей силы тока от приложенного напряжения. Вольтамперограммы регистрируют в электролитической ячейке с помощью поляризуемого индикаторного электрода и неполяризуемого электрода сравнения, погруженных в анализируемый раствор. На легкополяризуемом микроэлектроде происходит электровосстановление или электроокисление вещества (деполяризатора).

В настоящее время существует несколько десятков разновидностей вольтамперометрии, способных обеспечить экспрессность, высокую чувствительность, избирательность при определении неорганических и органических веществ в самых разнообразных объектах.

В классическом *полярографическом* методе в качестве рабочего электрода используют ртутный капающий электрод (ртуть вытекает из тонкого капилляра), электродом сравнения служит насыщенный каломельный электрод или донная ртуть. Если в растворе присутствуют вещества, способные электрохимически восстанавливаться или окисляться (так называемые деполяризаторы), то при наложении на электрохимическую ячейку линейно-меняющегося потенциала регистрируется вольтамперная кривая в виде волны (рис. 1.3).



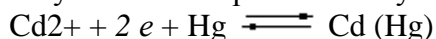
**Рис.1.3.** Классическая полярограмма:

1 – остаточный ток,

2 – диффузионный ток

При низких значениях потенциала (участок 1 на рис.1.3), величина которого не достаточна для того, чтобы на рабочем микроэлектроде проходила электрохимическая реакция, через ячейку проходит очень незначительный *остаточный ток*. Остаточный ток обусловлен прежде всего током заряжения двойного электрического слоя, который образуют ионы раствора на катоде, когда потенциал электрода недостаточен для их разряда, и присутствием в растворе более электрохимически активных, чем определяемое вещество, примесей.

При увеличении потенциала электрохимически активное вещество – депольаризатор вступает в электрохимическую реакцию на электроде, например,



и в результате этого ток резко возрастает. Это так называемый фарадеевский ток. С ростом потенциала ток возрастает до некоторого предельного значения, оставаясь затем постоянным (участок 2). Предельный ток обусловлен тем, что в данной области потенциалов практически весь депольаризатор из приэлектродного слоя исчерпан в результате электрохимической реакции, а обедненный слой обогащается за счет диффузии депольаризатора из объема раствора. Скорость диффузии депольаризатора в этих условиях контролирует скорость электрохимического процесса в целом, и ток перестает зависеть от наложенного напряжения. Такой ток называют *предельным диффузионным*.

Для того, чтобы исключить электростатическое перемещение депольаризатора (миграцию) в поле электродов и понизить сопротивление ячейки, измерения проводят в присутствии большого избытка сильного электролита, называемого *фоновым* или *фоном*. Являясь электрохимически индифферентным, он не принимает участия в электродной реакции, но его ионы экранируют электрод, уменьшая тем самым движущую силу миграции под действием электрического поля практически до нуля.

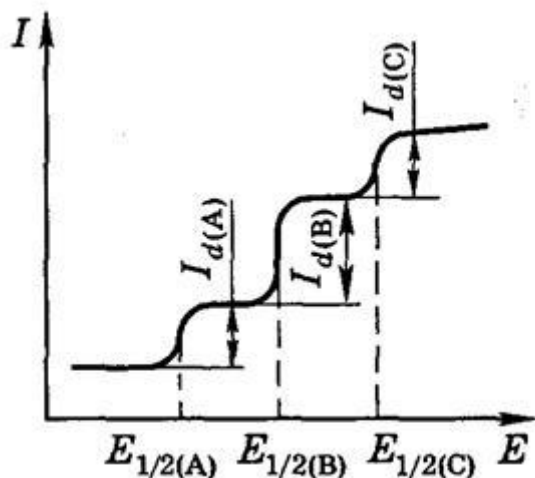
Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию: качественной характеристикой депольаризатора является *потенциал полуволны ( $E_{1/2}$ )* – потенциал, при котором ток равен половине величины диффузионного тока. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  не зависит от силы тока и концентрации восстанавливающегося иона, зависит от его природы. Определение  $E_{1/2}$  составляет основу качественного полярографического анализа.

Предельный диффузионный ток ( $I_d$ ) линейно связан с концентрацией депольаризатора в объеме раствора, и эта зависимость является основой количественного полярографического анализа. Связь  $I_d$  с концентрацией иона  $C_M$  выражается *уравнением Ильковича*:

$$I_d = 605 g n g D^{1/2} g m^{2/3} g t^{1/6} g C_M$$

где:  $n$  – заряд иона;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $m$  – скорость вытекания ртути,  $\text{мг} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $t$  – время образования капли (период капания), с;  $C_M$  – концентрация депольаризатора, ммоль/л;  $I_d$  – ток, мкА.

Если в растворе находится несколько электрохимически активных соединений, на полярограмме будет не одна волна, а несколько - по числу восстанавливаемых ионов (рис. 1.4.). Можно получить полярографический спектр ионов и затем по измеренному  $E_{1/2}$  идентифицировать неизвестное вещество.

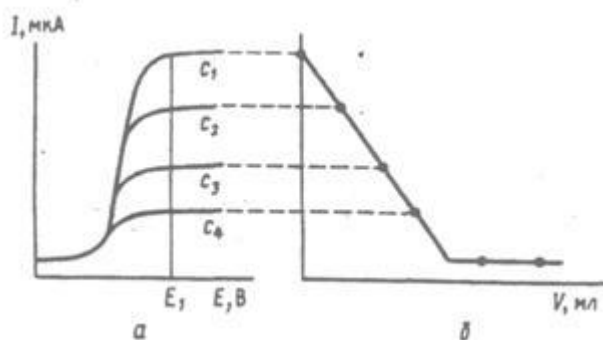


**Рис. 1.4.** Польрограмма при наличии в растворе восстанавливаемых веществ А, В и С

Для определения концентрации используют метод сравнения со стандартом, метод градуировочного графика и метод добавок.

### 2.3. Амперометрическое титрование

Польрографический метод можно применить для определения точки эквивалентности в титриметрических методах анализа, если хотя бы один из участников реакции или ее продукт электроактивны - окисляются или восстанавливаются на микроэлектроде. Это так называемый *метод амперометрического титрования*. Титрование проводят при заданном значении потенциала, соответствующем достижению предельного диффузионного тока. Связь между вольтамперными кривыми и кривой зависимости предельного тока от объема титранта представлена на рис. 1.5.



**Рис. 1.5.** Вольтамперограммы электроактивного вещества при концентрациях  $c_1 > c_2 > c_3 > c_4$  (а), кривая амперометрического титрования этого вещества при потенциале индикаторного электрода  $E_1$  (б)

В ходе амперометрического титрования регистрируют величину *диффузионного тока* в зависимости от объема добавленного титранта. Кривая амперометрического титрования в координатах: сила тока - объем

титранта ( $I_d - V$ ) состоит из двух линейных участков, точку эквивалентности находят графически. В качестве индикаторных электродов в амперометрическом титровании обычно применяют платиновые, графитовые и другие твердые электроды, чаще всего вращающиеся. Следует различать *электрохимическую реакцию*, протекающую на границе раздела фаз электрод-раствор, и *химическую реакцию*, протекающую в растворе между определяемым веществом и титрантом.

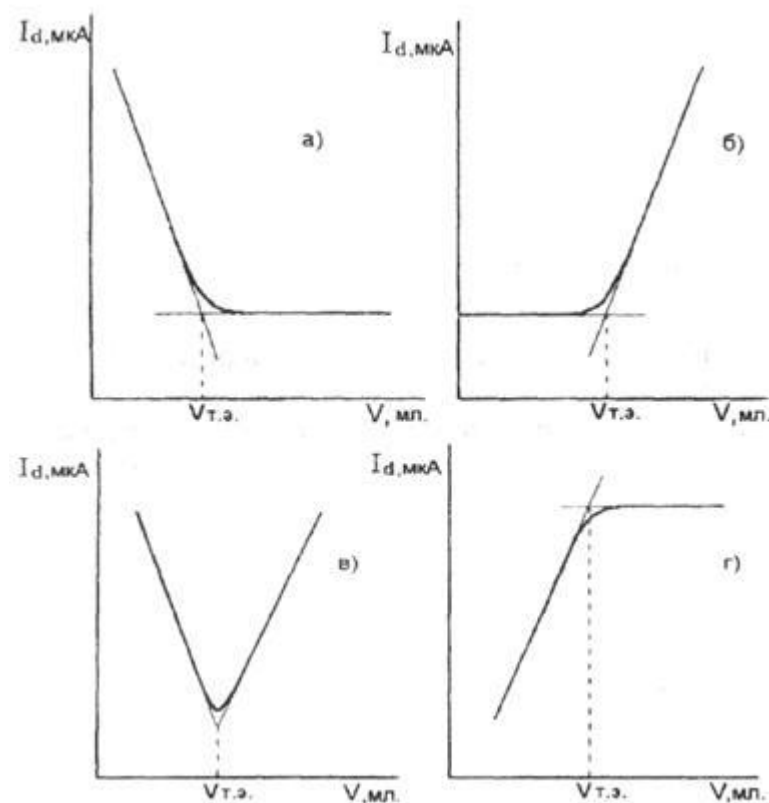
Вид кривой амперометрического титрования зависит от того, какой компонент химической реакции участвует в электродном процессе (является деполаризатором): определяемое вещество, титрант или продукт реакции. На рис. 1.6 представлены основные типы кривых амперометрического титрования, в таблице 1 приведены примеры титрования.

а) определяемое вещество электрохимически активно

До точки эквивалентности уменьшается концентрация определяемого вещества в растворе, диффузионный ток падает.

б) титрант электрохимически активен

Концентрация электрохимически активного титранта в растворе увеличивается после достижения точки эквивалентности; это приводит к возрастанию силы тока  $I_d$ .



**Рис.1.6.** Виды кривых амперометрического титрования:

а) деполяризатор - определяемое вещество;

б) деполяризатор - титрант;

в) деполяризаторы - определяемое вещество и титрант;

г) деполяризатор - продукт реакции

в) определяемое вещество и титрант электрохимически активны

До точки эквивалентности диффузионный ток уменьшается с уменьшением концентрации определяемого вещества. После точки эквивалентности диффузионный ток возрастает с увеличением концентрации титранта в растворе.

г) продукт химической реакции электрохимически активен

В ходе химической реакции образуется продукт, концентрация которого возрастает до точки эквивалентности, после чего остается постоянной. Диффузионный ток возрастает до точки эквивалентности.

**Таблица 1.** Тип кривой в зависимости от условий амперометрического титрования

Тип кривой, (рис.1.6)	Химическая реакция	Электрохимическая реакция	Участник химической реакции - деполяризатор
а	$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI \downarrow$	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$	Определяемое вещество $Ag^+$
б	$Ag^+ + I^- \rightarrow AgI \downarrow$	$I^- + e^- \rightarrow \frac{1}{2} I_2$	Титрант $I^-$
в	$2 Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2 PbCrO_4 \downarrow + 2 H^+$	$Pb^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pb^0$ $Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	Определяемое вещество $Pb^{2+}$ и титрант $Cr_2O_7^{2-}$
г	$AsO_4^{3-} + 2 I^- + 2 H^+ \rightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$	$I_2 + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$	Продукт $I_2$

В методах амперометрического титрования используют реакции осаждения, комплексообразования и окисления - восстановления. Многие анионы:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$  и др. титруются солью свинца, при этом регистрируется ток восстановления  $Pb^{2+}$  на ртутном каплюющем электроде.

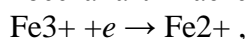
В реакциях осаждения часто применяется осаждение органическими реагентами: 8-оксихинолином, купферомом, диметилглиоксимом и др., причем титрование можно проводить как по току восстановления катиона, так и по току органического реагента.

Широко используется в амперометрическом титровании реакция образования этилендиаминтетраацетатных комплексов с различными катионами:  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

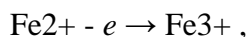
При амперометрическом титровании с использованием реакций окисления – восстановления в качестве титрантов используют  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ;  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{I}_2$  для определения восстановителей;  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – для определения окислителей.

### 2.3.1. Титрование с двумя индикаторными электродами

В анализируемый раствор погружают два одинаковых инертных электрода, например, платиновых, между которыми с помощью внешнего источника поддерживается небольшая разность потенциалов (10-50 мВ) и в ходе титрования отмечают силу тока. До начала титрования ток практически равен нулю, так как в отсутствие окислительно-восстановительной пары при столь малой разности потенциалов электродные процессы не происходят. После введения титранта в растворе появляются две окислительно-восстановительные пары. Чем больше обратимость редокс-системы, тем меньшее напряжение требуется налагать на электроды. Возникновение тока в ячейке связано с протеканием электрохимических процессов на обоих электродах. Вид кривых титрования зависит от обратимости катодного и анодного процессов. Для полностью обратимой пары определяемого вещества (например,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ), окисленная форма которого восстанавливается на катоде:

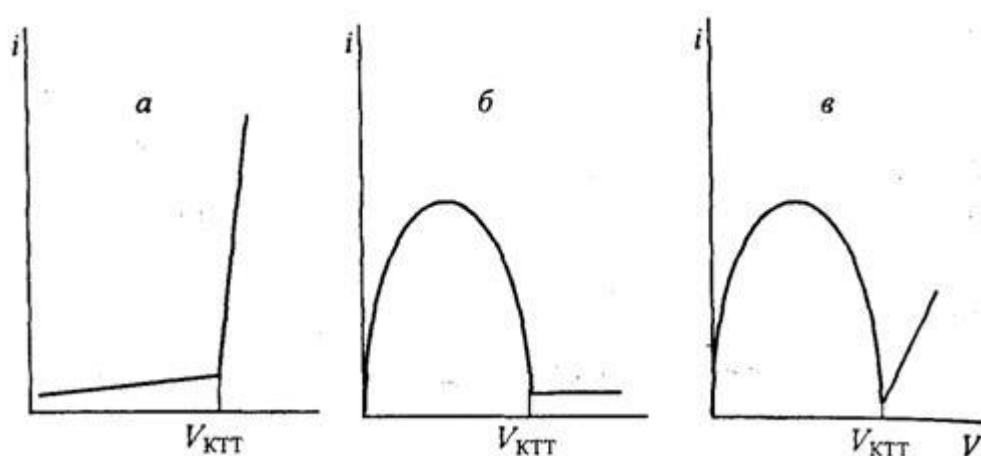


а восстановленная форма окисляется на аноде:



максимум тока будет наблюдаться при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм, когда раствор оттитрован на 50%. Поскольку индикаторные электроды одинаковы, одинаков и вклад катодного и анодного процессов в величину тока – кривая титрования симметрична, до начала титрования и в точке эквивалентности ток равен нулю. Если окислительно-восстановительная пара титранта необратима, ток после точки эквивалентности остается равным нулю (рис. 1.7 б), если пара титранта обратима, то после точки эквивалентности ток возрастает за счет участия в электродном процессе пары титранта (рис.1.7. в).

Примером реакции, в которой обратимая система титруется необратимой, является перманганатометрическое определение соли Мора:



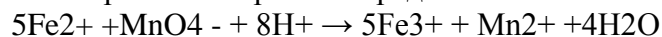
**Рис.1.7.** Кривые амперометрического титрования с двумя

поляризованными электродами

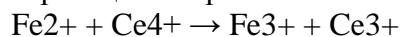
а – титрование необратимой редокс-системы электрохимически обратимым титрантом;

б – титрование обратимой редокс-системы электрохимически необратимым титрантом;

в – титрование обратимой редокс-системы электрохимически обратимым титрантом



В реакции титрования железа (II) солью церия (IV):



обе окислительно-восстановительные пары обратимы.

В методе биамперометрического титрования часто отпадает необходимость в построении кривой титрования, т. к. точка эквивалентности может быть определена по резкому прекращению или появлению тока.

Достоинством метода амперометрического титрования являются его экспрессность и простота, этим методом можно определять практически все элементы периодической системы и большое число органических соединений, причем определяемое вещество может не проявлять электрохимической активности. Основным достоинством метода является возможность анализа многокомпонентной смеси без предварительного разделения, достаточно высокая точность и чувствительность. Воспроизводимость результатов лучше, чем в полярографическом методе, поскольку регистрируют изменение тока в ходе титрования, и отпадает необходимость удалять из раствора кислород.

## Лекция 21

### Потенциометрия и кулонометрия. Сущность потенциометрии и кулонометрии.

Кулонометрические методы основаны на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества (*прямая кулонометрия*) или на получение промежуточного реагента, который количественно реагирует с определяемым веществом (*косвенная кулонометрия*).

В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза Фарадея:

1. Количество (масса) вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

2. При прохождении через раствор одного и того же количества электричества, на электродах выделяется одно и то же количество эквивалента вещества.

$$m = \frac{Q \cdot M_{\text{э}}}{F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{э}}}{F}$$

где  $m$  – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;  $Q$  – количество электричества, Кл;  $M_{\text{э}}$  – молярная масса эквивалента, г/моль-экв;  $F$  – число Фарадея:  $F = 96500$  Кл/моль-экв;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время электролиза, с.

Обязательным является условие, что электропревращение вещества на электроде происходит со 100%-ной эффективностью, т. е. со 100%-ным выходом по току, что возможно только в отсутствие побочных процессов (разложение воды, окисление или восстановление примесей, участие материала электрода в электрохимической реакции и др.)

Электролиз в кулонометрической ячейке можно проводить либо при постоянной силе тока (*гальваностатическая кулонометрия*), либо при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*).

## Лекция 22

### Индикаторные электроды. Прямое и косвенное кулонометрическое определение

#### Прямая кулонометрия

Метод *прямой кулонометрии* пригоден для определения только электроактивных веществ, поскольку, в его основе лежит непосредственное электропревращение вещества на электроде. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянной либо силу тока (необходимо иметь гальваностат), либо потенциал рабочего электрода (необходимо иметь потенциостат).

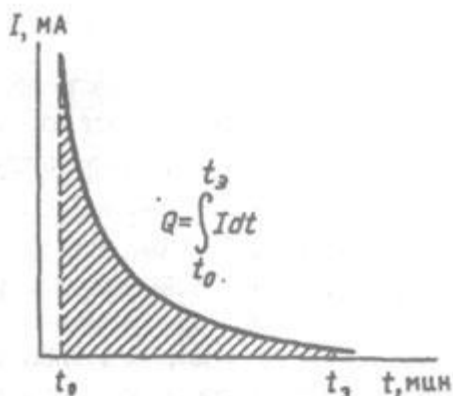
Если электролиз проводят при *постоянной силе тока* (гальваностатическая кулонометрия), то количество электричества ( $Q$ ) за время электролиза  $t$ , при постоянном токе  $I$  равно:

$$Q = I \cdot t,$$

Погрешность измерения  $Q$  зависит от точности измерения времени, поскольку современные приборы позволяют очень точно измерять даже небольшие токи. Прямая кулонометрия при постоянной силе тока является более простым, но менее селективным способом, поскольку в определенный момент времени может пойти реакция с участием мешающих веществ, фонового электролита или растворителя, и выход по току начинает уменьшаться по экспоненциальному закону.

Чаще применяют прямую кулонометрию *при постоянном потенциале рабочего электрода*. Потенциал электрода выбирают в области предельного тока; в этом случае ток, протекающий через ячейку, будет уменьшаться по экспоненциальному закону в соответствии с уменьшением концентрации электроактивного вещества (рис. 1.8.).

Можно самописцем записать изменение силы тока как функцию времени и найти количество электричества, измерив площадь под кривой планиметром (графическое интегрирование), однако, этот простой способ не очень точен и не годится для количественного анализа.



**Рис.1.8.** Определение количества электричества в методе прямой кулонометрии

Можно использовать химические интеграторы (*кулонометры*). *Кулонометр* — это электролитическая ячейка, в которой при замыкании цепи со 100%-ным выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. Кулонометр включают последовательно с кулонометрической ячейкой, поэтому за время электролиза через обе ячейки протекает одинаковое количество электричества. По окончании электролиза по массе выделенного в кулонометре вещества рассчитывают эквивалентное ему количество электричества:

$$Q = \frac{m \cdot F}{M_s}$$

Однако в аналитической практике этот способ измерения  $Q$  применяют редко. Чаще измеряют ток, а не количество электричества. Величина тока в любой момент времени определяется формулой:

$$I_t = I_0 e^{-kt}$$

где  $I_t$  и  $I_0$  – сила тока в момент времени  $t$  и в начальный момент электролиза соответственно;  $k=0.43SD/V\delta$  – коэффициент, зависящий от природы электроактивного вещества и от условий электролиза ( $S$  – площадь поверхности электрода,  $D$  – коэффициент диффузии вещества,  $V$  – объем раствора,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя).

Электролиз ведут до достижения остаточного тока  $I_t$ , величина которого определяется требуемой точностью. Так, если допустима погрешность порядка 0.1%, то электролиз можно считать завершенным при  $I_t \sim 0.001 \cdot I_0$ .

Прямая кулонометрия – высокочувствительный и точный метод анализа, легко поддающийся автоматизации. Общая погрешность метода может составлять 0.5%. При проведении электролиза в течение 103 с при силе тока 1 мкА принципиально возможно определить до  $10^{-9}$  г вещества.

### **Кулонометрическое титрование**

*Кулонометрическое титрование* обычно проводят, поддерживая постоянной силу тока. Этот метод применяется для определения и электроактивных и электронеактивных веществ (см. табл. 2). В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на электроде. Такой титрант называют *электрогенерированным кулонометрическим титрантом*, а электрод, на котором его получают – *генераторным*. Вторым электродом схемы генерации является так называемый вспомогательный электрод. Его обычно изолируют от анализируемого раствора, помещая в трубку с дном из пористого стекла, так как продукт реакции на вспомогательном электроде нередко мешает кулонометрическому определению. Индикаторными электродами могут быть два платиновых или золотых электрода, если для индикации применяется амперометрический метод, или платиновый и каломельный или хлоридсеребряный, если используется потенциометрическая индикация.

Электрогенерированный титрант можно получать из воды ( $\text{OH}^-$  при восстановлении ее на катоде или  $\text{H}^+$  при окислении на аноде), растворов солей, кислот, вспомогательных реагентов (например, при окислении  $\text{KI}$  можно получить  $\text{I}_2$ ), твердых электроактивных рабочих электродов.

Электрогенерированный титрант можно получать непосредственно в ячейке для кулонометрического титрования (*внутренняя генерация*) или в отдельном устройстве (*внешняя генерация*), а затем вводить его в кулонометрическую ячейку. Для обеспечения 100%-ной эффективности тока необходимо ввести избыток вспомогательного реагента (это реализуется при генерации титранта из воды или материала электрода). В этом случае протекание конкурирующих реакций на электроде исключается, и по количеству электричества, затраченного на генерацию титранта, можно будет правильно рассчитать содержание определяемого вещества. Примеры электрогенерированных кулонометрических титрантов приведены в табл. 2.

В качестве химической реакции между кулонометрическим титрантом и определяемым веществом может быть использована любая химическая реакция, применяемая в титриметрии – реакции кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования.

Для определения конца кулонометрического титрования пригодны практически все способы установления конечной точки в титриметрии:

использование визуальных индикаторов (крахмала, фенолфталеина) и инструментальных методов. Наибольшее распространение получили потенциометрический и амперометрический методы с двумя индикаторными электродами.

К числу достоинств кулонометрического титрования следует отнести то, что нет необходимости в приготовлении, стандартизации и хранении титранта, т. к. он образуется в процессе титрования и сразу же расходуется. При

**Таблица 2. Электрогенерированные кулонометрические титранты**

Титрант	Вспомогательный реагент	Реакции на генераторном электроде	Применение
<i>Кислотно-основное титрование</i>			
ОН <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	Титрование кислот
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2e$	Титрование оснований
<i>Осадительное титрование</i>			
Ag <sup>+</sup>	Ag-анод	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$	Титрование Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , органических серосодержащих веществ
<i>Окислительно-восстановительное титрование</i>			
Mn <sup>3+</sup>	MnSO <sub>4</sub>	$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + e$	Титрование Fe (II), H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Br <sub>2</sub>	Br <sup>-</sup>	$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2e$	Титрование I <sup>-</sup> , As (III), фенолов
CuCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CuCl <sub>2</sub>	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + e \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^-$	Титрование Cr (VI), IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cl <sub>2</sub>	KCl	$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2e$	Титрование I <sup>-</sup> , As (III)
I <sub>2</sub>	KI	$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2e$	Титрование S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , As (III)

электрогенерации можно получать титранты, крайне неустойчивые в обычных условиях хранения, например, стандартные растворы Cu(I), Cr(II), Ag(III), или легколетучие вещества - Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>. Регулируя силу тока, можно прибавлять титрант сколь угодно малыми порциями, что более удобно, чем при использовании обычной бюретки. Метод кулонометрического титрования характеризуется высокой чувствительностью и точностью (0,05-0,1%), позволяя прямым титрованием определять вещества в растворе при концентрации до 10<sup>-6</sup> моль/л, что намного превышает возможности других титриметрических методов. Метод легко автоматизируется.

**Прямая кулонометрия.** В прямой кулонометрии определяемое вещество реагирует непосредственно на поверхности электрода, поэтому этот метод пригоден для определения только электроактивных веществ. Расчеты, проводимые при применении прямой кулонометрии, не отличаются сложностью. В их основе лежат законы Фарадея, которые формулируются следующим образом:

1. Масса вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна количеству электричества  $Q$ , прошедшего через электролит.
2. Массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

Суть законов Фарадея заключается в том, что для превращения 1 грамм-эквивалента любого вещества необходимо пропустить через раствор одно и то же количество электричества. Эта величина, равная 96487 Кл/моль, была названа впоследствии постоянной Фарадея —  $F$ .

$$F = \frac{QM}{m} \quad (6.43)$$

Величину прошедшего количества электричества  $Q$  находят методом интегрирования или (для кулонометрии при постоянном токе) путем умножения силы тока на время.

**Кулонометрический анализ при постоянной силе тока.** В большинстве случаев при кулонометрическом определении можно менять (контролировать) ток или потенциал электрода один независимо от другого. Выбор независимого параметра определяется характером аналитической методики или имеющимся [Лабораторное оборудованием](#).

Кулонометрия при постоянной силе тока является более простым, но менее селективным способом. В этом случае контролируется сила тока, протекающего через электролитическую ячейку. Измерить силу постоянного тока и время его прохождения, т. е. определить количество прошедшего электричества ( $Q = It$ ), несложно, поэтому данный способ анализа применяется уже в течение долгого времени.

Недостатки метода:

- для проведения количественной реакции требуется длительное время;
- потребляемый ток (особенно по мере завершения электролиза) может частично расходоваться на прохождение не представляющей интереса побочной реакции, в результате чего выход по току снижается и становится менее 100%.

Добиться 100% выхода по току какого-либо вещества, присутствующего в растворе, очень трудно, так как необходимо обеспечить окисление или восстановление на электроде только этого вещества.

В ходе проведения кулонометрического анализа **при контролируемом (постоянном) потенциале** ток больше не остается неизменным, поэтому требуется проводить интегрирование по времени измеряемых значений мгновенного тока. Такое интегрирование можно осуществить с помощью кулонометра (химического, механического или электронного) или же расчетным путем (компьютерная обработка данных с помощью аналого-цифрового преобразования измеряемого тока). Точность кулонометрического анализа при постоянном потенциале в значительной степени определяется не точностью электронного интегратора, а погрешностью химической процедуры анализа; в настоящее время вполне возможны измерения с погрешностью менее 0,5%. Концентрация вещества, установленная этим методом, меньше отличается от истинной концентрации определяемого вещества в растворе, чем при кулонометрическом анализе при постоянном токе. В этом случае поддержание постоянного потенциала исключает протекание побочных реакций, которые характерны для кулонометрии при постоянной силе тока в условиях изменяющегося (при изменении концентрации) потенциала.

### **Косвенная кулонометрия. Кулонометрическое титрование**

В методах косвенной кулонометрии определяемое вещество не участвует в реакции, протекающей непосредственно на электроде. В результате электрохимической реакции, проходящей на электроде, генерируется промежуточный реагент, который взаимодействует с определяемым веществом в объеме раствора. Косвенная кулонометрия применяется значительно чаще, чем прямая, как способ введения в раствор некоторого количества электричества, необходимого для осуществления титрования. В методах анализа, не связанных с титрованием, этот способ используют редко, поскольку анализируемый раствор

должен содержать подходящий промежуточный реагент. Единственным недостатком косвенной кулонометрии по сравнению с прямой является необходимость количественного протекания реакций на обоих этапах косвенного кулонометрического анализа. Образование промежуточного реагента должно происходить с выходом, равным 100% по фарадеевскому току, а реакция генерированного титранта с определяемым веществом должна быть и быстрой, и количественной. Косвенная кулонометрия характеризуется также большей скоростью, поскольку концентрация вещества, из которого электрохимически генерируется промежуточный реагент, может значительно превышать концентрацию определяемого вещества, что, как правило, и имеет место на практике.

Наиболее важной и фактически единственной областью применения косвенной кулонометрии в аналитической химии является **кулонометрическое титрование**.

Титрант выбирают таким образом, чтобы он взаимодействовал с определяемым веществом быстро и стехиометрически, по достижении точки эквивалентности процесс титрования немедленно прекращают.

Кулонометрические методы отличаются от других видов титрования только способом добавления титранта в исследуемый раствор. Электрохимические способы обнаружения конечной точки рассматриваются в разделе «Титриметрические методы электроаналитической химии».

Метод кулонометрического титрования был предложен впервые в 1938 г., широкое применение он нашел с 1948 г. В настоящее время кулонометрическое титрование проводят в большинстве случаев при постоянном токе, в то время как другие формы кулонометрического анализа обычно проводят при контролируемом (постоянном) потенциале.

Кулонометрический способ обладает следующими преимуществами перед другими способами введения в раствор титранта:

1. Нет необходимости в приготовлении стандартных растворов, так как собственным первичным стандартом здесь служит постоянная Фарадея.
2. Простота точного измерения небольших количеств электричества, вплоть до 1 мКл.
3. Реагенты, которые трудно хранить или стандартизировать, могут быть получены *in situ* и стандартизованы кулонометрическим способом, их можно использовать при проведении количественного анализа; например, медь(I), титан(II), молибден(V), бром.

### **Кулонометрия. Кондуктометрия.**

**Кулонометрический анализ** позволяет судить о содержании анализируемого вещества в растворе путем измерения количества электричества, необходимого для полного превращения анализируемого вещества в ходе его электролитического восстановления (окисления) при условии 100% выхода по току.

В кулонометрии проводят полный электролиз раствора при контролируемом потенциале и измеряют количество электричества, необходимое для этого. Количество вещества определяют с помощью закона Фарадея

$$P = QM/Fn,$$

где  $P$  – масса (г) электрохимически превращенного вещества,

$Q$  – количество электричества (Кл),  $M$  – молекулярная масса вещества,  $F$  – постоянная Фарадея,

$n$  – число электронов, вовлеченных в электрохимическое превращение одной молекулы.

Кулонометрические методы абсолютны, т.е. не нуждаются в калибровочных кривых. При кулоногравиметрии количество вещества, подвергшегося электролизу, определяют взвешиванием электрода до и после эксперимента.

Кулонометрическое титрование заключается в том, что при постоянном токе электролитически генерируют реактив, вступающий во взаимодействие с определяемым веществом. Ход титрования контролируют **потенциометрически** или **амперометрически**. Кулонометрические методы удобны тем, что являются по своей природе абсолютными (т.е. позволяют рассчитать количество определяемого вещества, не прибегая к калибровочным кривым) и нечувствительны к изменению условий электролиза и параметров электролизера (площади поверхности электрода или интенсивности перемешивания). При кулоногравиметрии количество вещества, подвергшегося электролизу, определяют взвешиванием электрода до и после электролиза.

## Лекция 23

### Ионометрия, ионоселективные электроды и их классификация.

#### Прямая потенциометрия (ионометрия)

*Прямая потенциометрия* основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потенциалопределяющих ионов по уравнению Нернста.

Метод широко применяется для определения концентрации водородных ионов или pH растворов. Создание надежно работающих ионоселективных электродов значительно расширило практические возможности прямого метода. Прямой потенциометрический метод часто стали называть *ионометрическим методом* анализа или *ионометрией*.

Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку, непосредственно на измерение тратится не более 1–2 мин.

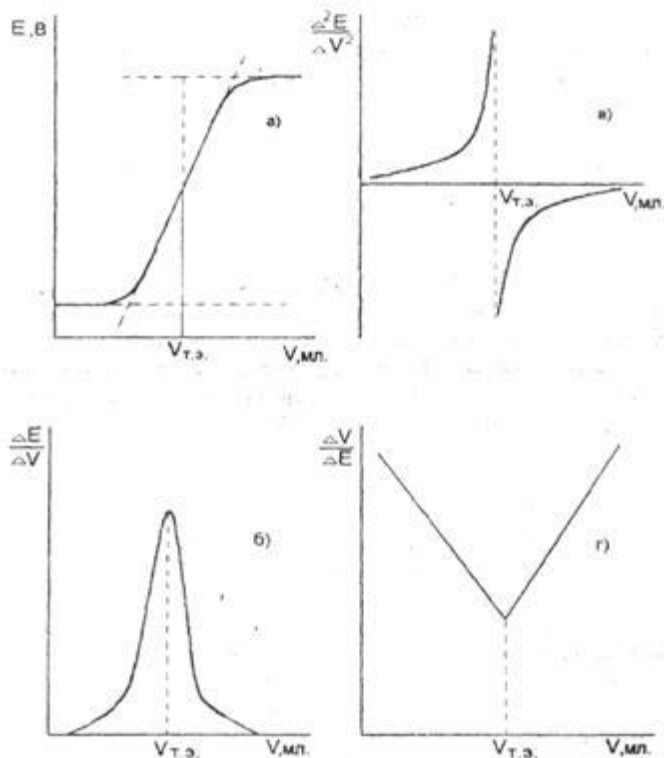
В методе ионометрии предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, градуируют электрод, т. е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциал-определяющего иона. Затем измеряют потенциал раствора с неизвестной концентрацией определяемого иона и по градуировочному графику находят его содержание.

Ионоселективные электроды позволяют измерять концентрации ионов до  $10^{-6}$  М в растворе. При этом необходимый для определения объем раствора составляет всего 0.05–0.1 мл.

#### 1.4. Потенциометрическое титрование

*Потенциометрическое титрование* основано на определении точки эквивалентности по изменению потенциала индикаторного электрода при проведении химической реакции между титрантом и определяемым веществом. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода, если хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса.

Виды кривых титрования приведены на рис. 1.2.



**Рис. 1.2.** Кривые потенциометрического титрования.  
 а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая;  
 в) кривая титрования по второй производной; г) кривая Грана.

Кривые титрования могут быть построены в координатах: потенциал индикаторного электрода ( $E$ ) - объем титранта ( $V$ ) (рис. 1.2а.). Это так называемая *интегральная кривая потенциометрического титрования*. Точка перегиба на кривой отвечает точке эквивалентности. Ее находят графическим путем: нахождением середины отрезка между касательными двух ветвей кривой.

Для более точного нахождения точки эквивалентности часто строят *дифференциальную кривую потенциометрического титрования* в координатах  $\Delta E / \Delta V - V$  (рис. 1.2б). На точку эквивалентности указывает максимум полученной кривой, а отсчет по оси абсцисс, соответствующий этому максимуму, дает объем титранта, израсходованного на титрование до точки эквивалентности.

На рис. 1.2в представлена кривая потенциометрического титрования в координатах: вторая производная потенциала по объему титранта  $\Delta^2 E / \Delta V^2 - V$ . Для нахождения точки эквивалентности соединяют концы обеих ветвей кривой.

В *методе Грана* (рис. 1.2г) точка эквивалентности определяется по графику в координатах:  $\Delta V / \Delta E - V$ . Перед точкой эквивалентности и после нее кривая Грана линейна. Точка эквивалентности находится как точка пересечения этих прямых. Достоинства и удобства метода Грана особенно заметны при анализе разбавленных растворов, позволяющих определить точку эквивалентности с достаточной точностью вследствие линейности графика, а также в тех случаях, когда кривая титрования выражена плохо.

В потенциометрическом титровании могут быть использованы любые известные типы химических реакций, протекающие быстро и количественно.

**Кисотно-основное потенциометрическое титрование** основано на протекании химической реакции нейтрализации. В качестве индикаторного применим любой электрод с водородной функцией: водородный, хингидронный, стеклянный. Чаще всего используется *стеклянный электрод*. Метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы их диссоциации различаются не менее чем на три порядка (например, в смеси соляной и уксусной кислот); многоосновных кислот

(оснований), так как удается достичь разделения конечных точек многоступенчатого титрования (на кривой титрования при этом наблюдается несколько скачков).

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, раздельное определение соляной и монохлоруксусной кислот невозможно в водном растворе из-за отсутствия двух скачков титрования, но его удается провести в [ацетоне](#).

В **окислительно-восстановительном потенциометрическом титровании** наибольшее распространение нашел платиновый индикаторный электрод. Величина скачка определяется разностью формальных потенциалов полуреакций. Желательно, чтобы одна из полуреакций была обратимой. При титровании не рекомендуется измерять потенциал до добавления титранта и вблизи точки эквивалентности, т. к. приобретаемый электродом смешанный потенциал неустойчив, поэтому его трудно измерить.

Все большее значение приобретает проведение *редокс-титрования* в органических растворителях. Одним из таких методов является определение воды по *методу Фишера*.

**Комплексонометрическое потенциометрическое титрование** используется для определения катионов металлов при титровании их комплексоном (Ш) (ЭДТА) с применением в качестве индикаторного соответствующего металлического электрода: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка - с цинковым электродом и т. д., а также ртутного электрода. Также используют ионоселективные электроды, обратимые относительно определяемого компонента. В ряде случаев необходимо добавление в анализируемый раствор *потенциометрических индикаторов* – потенциалопределяющих ионов, вводимых в небольшом количестве и обеспечивающих отклик индикаторного электрода либо до, либо после достижения конечной точки титрования (так, при титровании железа (Ш) вводят железа(II) в небольшом количестве).

В **осадительном потенциометрическом титровании** индикаторными электродами служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону - осадителю.

Например, можно определять галогенид-ионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) на *серебряном электроде* титрованием нитратом серебра. До точки эквивалентности потенциал электрода зависит от активности галогенид-ионов и серебряный электрод является электродом II рода. За точкой эквивалентности при избытке ионов серебра потенциал электрода зависит от активности собственных ионов (электрод I рода). Величина скачка зависит от растворимости осадка. Можно провести дифференцированное титрование смеси хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

По методу осаждения могут быть также определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца и т. д.

Существует несколько вариантов потенциометрического титрования в зависимости от инструментальных особенностей. С применением неполяризованных электродов можно провести титрование а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя различными индикаторными электродами. Варианты титрования с применением поляризованных электродов (титрование под током): а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя одинаковыми электродами сравнения.

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямой потенциометрией и титрованием с визуальными индикаторами: отсутствие искажения результатов за счет диффузионного потенциала; нет необходимости знать коэффициент активности определяемого иона; исключение субъективных ошибок за счет инструментального фиксирования конечной точки; возможность анализа мутных и окрашенных растворов; сравнительно легкая автоматизация; возможность дифференцированного титрования компонентов смеси, в том числе с использованием неводных растворителей. Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта.

## Лекция 24

### Полярография. Потенциал полуволны и влияние на него различных факторов.

Все разновидности **вольтамперометрических методов** используют рабочий микроэлектрод с площадью поверхности  $10^{-7}$ – $10^{-1}$  см<sup>2</sup>. Получаемые с его помощью вольтамперные кривые позволяют идентифицировать растворенные вещества, определить их концентрацию, а нередко – термодинамические и кинетические

параметры. Первый вольтамперометрический метод – **полярография** – был предложен в 1922 чешским химиком Я.Гейровским. Рабочим электродом в его установке служил капающий ртутный электрод. Ртуть имеет высокое водородное перенапряжение, поэтому ртутный электрод удобен для изучения процессов, протекающих при отрицательных потенциалах. Поверхность электрода постоянно обновляется в процессе измерения, что исключает загрязнение электрода. Вольтамперометрические исследования проводятся также с помощью твердых электродов, например из платины и углерода, и используются процессы, протекающие при положительных потенциалах. В вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (хроноамперометрии) задают линейное изменение потенциала во времени и раствор не перемешивают, так что массоперенос происходит исключительно благодаря диффузии. При циклической вольтамперометрии к электроду прикладывают повторяющиеся импульсы напряжения треугольной формы. Вещества, образующиеся на восходящем участке цикла, исследуются на нисходящем его участке. Такой метод особенно эффективен для изучения механизма электродных реакций путем анализа поляризационных кривых при разных скоростях развертки потенциала и разных концентрациях раствора. Существуют и другие виды вольтамперометрии – дифференциальная импульсная и квадратно-волновая, – при которых на линейно растущий потенциал налагаются импульсы напряжения разной формы. Эти методы широко используются для определения малых концентраций веществ в растворе. Если в ходе вольтамперометрического измерения раствор перемешивается, а значит, массоперенос осуществляется одновременно с помощью конвекции и диффузии, то говорят о гидродинамической вольтамперометрии. В этом случае удобно использовать вращающийся дисковый электрод, поскольку экспериментальные вольтамперные кривые можно прямо сопоставить с теоретическими.

**Полярография** представляет собой чрезвычайно чувствительный метод, позволяющий работать с очень разбавленными растворами и небольшими объемами. С помощью полярографии можно выявить наличие того или иного вещества в препарате (например, витаминов, гормонов, аминокислот) и определить его истинную концентрацию. **Полярографический метод** основан на автоматической регистрации силы тока при постепенном увеличении напряжения на электродах, погруженных в исследуемый раствор. По определению одним из этих электродов является *капельный ртутный электрод*.

Основной недостаток полярографии заключается в том, что для интерпретации получаемых результатов требуется значительный опыт, кроме того, побочные эффекты довольно часты и не всегда легко устранимы. В связи с этим полярографический метод не слишком широко применяется в биохимических лабораториях.

На рис.3 представлен простой прибор для записи полярограмм. Капельный ртутный электрод состоит из резервуара со ртутью, переходящего внизу в длинную трубку с капилляром на конце, из которого ртуть капает в исследуемый раствор. Вес столбика

ртути подбирается таким образом, чтобы капли ртути образовывались с нужной скоростью; размер капель определяется диаметром капиллярной трубки. Капельный ртутный электрод обычно (но не всегда) является катодом, а слой ртути на дне сосуда с раствором (рис.

3) играет роль анода. В усовершенствованных моделях этот слой заменен каломельным электродом, соединенным с раствором солевым мостиком.

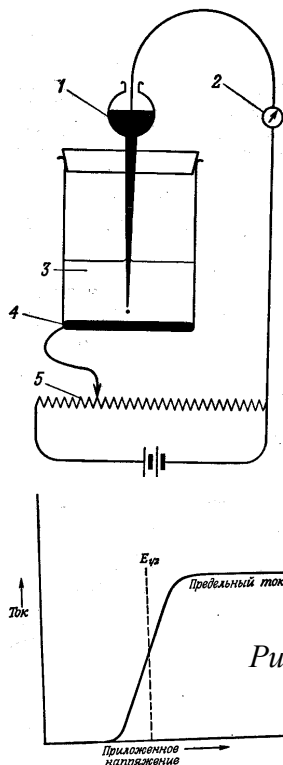


Рис. 3. Простейшая полярографическая цепь 1 — капельный ртутный электрод; 2 — гальванометр; 3 — исследуемый раствор; 4 — ртутный анод; 5 — потенциометр

Рис.8.4. Типичная полярограмма восстановления катиона

Изменение разности потенциалов между электродами осуществляется с помощью потенциометра. Сила возникающего при этом тока измеряется гальванометром. Исследуемый раствор не должен содержать кислорода, который может восстанавливаться электролитически и искажать результаты. Поэтому перед началом работы через раствор пропускают какой-либо инертный газ, например азот, а затем изолируют раствор от атмосферы. В этих экспериментах капельный ртутный электрод является рабочим (или индикаторным). Он способен

«поляризоваться» (сила тока по мере достижения этим электродом прилагаемого к нему потенциала если и возрастает, то очень незначительно). Поверхность электрода в результате образования ртутных капель постоянно обновляется, и поэтому продукты реакции его не загрязняют. Второй электрод не поляризуемый.

Получаемая зависимость силы тока от напряжения называется

полярограммой (рис. 4); она может состоять из серии волн. В начале сила тока очень мала и по мере роста напряжения не возрастает, поскольку происходит зарядка капельного ртутного электрода. Увеличение потенциала до значения, при котором происходит

восстановление иона, приводит к тому, что в этой области небольшое

возрастание напряжения сопровождается значительным увеличением силы тока («волна»). Потенциал полу волны является величиной, характерной для данного соединения, и может

быть использован для его идентификации. При дальнейшем увеличении напряжения сила тока достигает некоторой постоянной величины, так как все ионы, достигающие электрода, сразу же восстанавливаются. Это так называемый предельный ток, определяемый скоростью диффузии, которая прямо пропорциональна концентрации. Таким образом, после предварительной калибровки прибора с помощью стандартных растворов по высоте волны можно определить концентрацию вещества. Если потенциал продолжает возрастать до такой величины, при которой начинается восстановление другой разновидности ионов, возникает новая волна. По ходу записи на полярограмме часто возникают небольшие колебания, обусловленные изменением поверхности капли ртути, висящей на конце капиллярной трубки.

### 3. ГЛОССАРИЙ

**Аналитическая химия** – наука, развивающая теоретические основы химического анализа и разрабатывающая методы определения химического состава веществ и химического строения соединений.

**Химический анализ** – совокупность готовых приемов анализа, в результате применения которых устанавливается химический состав.

**Обнаружение** – установление факта присутствия или отсутствия вещества или его компонента в образце.

**Определение** – установление содержания (количества, концентрации) какого-либо компонента в изучаемом образце.

**Химические методы обнаружения** – методы, основанные на использовании аналитических реакций; аналитический сигнал наблюдают главным образом визуально.

**Физические и физико-химические методы обнаружения** – методы, основанные на изучении физических свойств исследуемых веществ (оптические, электрохимические, магнитные и др.); аналитический сигнал получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры.

**Реагент специфический** – реагент для обнаружения искомых ионов в присутствии других ионов. Применяется при проведении дробного метода анализа.

**Реагент избирательный (селективный)** – реагент, который реагирует с ограниченным числом ионов. Используют как в дробном, так и в систематическом анализе.

**Реагент групповой** – реагент на группу ионов с образованием одного и того же аналитического сигнала (чаще всего осадка). Используется в систематическом анализе.

**Дробный анализ** – анализ, при котором искомые ионы можно обнаружить в отдельной порции исследуемого раствора, не прибегая к определенной схеме обнаружения ионов.

**Систематический анализ** – определенная последовательность обнаружения ионов – после того, как мешающие обнаружению ионы удалены или замаскированы.

**Маскирование** – подавление мешающего влияния посторонних ионов путем действия на них окислителей, восстановителей или комплексообразующих веществ.

**Микроанализ** – количество исследуемого вещества составляет 1 г или 10 мл раствора.

**Полумикроанализ** – количество исследуемого вещества составляет 0,1 – 0,01 г или 1,0 – 0,1 мл раствора.

**Ультрамикроданализ** – количество исследуемого вещества  $< 10^{-4}$  г или  $10^{-3} - 10^{-6}$  мл раствора.

**Аналитический сигнал** – среднее значение результатов измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием определяемых компонентов.

**Градуировочная характеристика** – зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого компонента, устанавливаемая опытным или расчетным путем и выраженная в виде формул (градуировочная функция), таблиц, графиков. Градуировочный график может представлять зависимость между преобразованными величинами аналитического сигнала и определяемого содержания.

**Коэффициент чувствительности (S)** – значение первой производной градуировочной функции при данном определяемом содержании. Для градуировочных графиков, построенных без преобразования аналитического сигнала и определяемого содержания, коэффициент чувствительности (S) равен угловому коэффициенту градуировочного графика:  $S = (dy/dc)c_i$ .

**Диапазон определяемых концентраций** – предусмотренная данной методикой область значений определяемых содержаний.

**Активность (a)** – эффективная, кажущаяся концентрация вещества (иона), соответственно которой оно действует в химической реакции. Выражается в тех же единицах, что и концентрация раствора (моль/л).

**Коэффициент активности (f)** – отношение активности к действительной концентрации иона (c):  $f = a/c$ .

**Ионная сила раствора (m)** – полусумма произведений концентраций всех присутствующих в растворе ионов на квадрат заряда данного иона:  $m = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ .

**Предел обнаружения ( $C_{\min, p}$ , мкг/мл)** – минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое может быть обнаружено или идентифицировано данным методом с какой-то допустимой погрешностью (p – доверительная вероятность).

**Предельное разбавление ( $V_{\text{пред.}}$ , мл/г)** – величина, обратная предельной концентрации, которая показывает, в какой массе растворителя содержится 1 г определяемого иона:  $V_{\text{пред.}} = 1:V \cdot 10^6 / C_{\min, p}$ .

**Титрование** – процесс определения содержания вещества по количеству израсходованного стандартного реагента. При титровании расходуется количество реагента, эквивалентное количеству титруемого вещества, в соответствии со стехиометрией реакции между ними при условии, что эта реакция практически необратима. Конечную точку титрования фиксируют по изменению окраски титруемого раствора или индикатора, который добавляют в ходе реакции, или устанавливают по излому или скачку на кривой титрования. По типу реакции, используемой при титровании, различают кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное и комплексонометрическое титрование; по способу индикации конечной точки титрования – визуальное, потенциметрическое, фотометрическое, кондуктометрическое, амперометрическое титрование. Титрование проводят двумя способами: пипетирования и отдельных навесок.

**Стандартный раствор (титрант)** – раствор с точно известной концентрацией.

**Исходное вещество** – химическое соединение, используемое для приготовления раствора с точно известной концентрацией (первичный стандарт), удовлетворяющее ряду требований: 1) вещество должно быть химически чистым; 2) состав вещества должен точно соответствовать формуле; 3) вещество должно быть устойчивым при хранении; 4) должно иметь возможно большую молярную массу эквивалента. Лишь немногие вещества удовлетворяют этим требованиям.

**Первичный стандарт** – раствор, концентрация которого точно известна, приготовленный из исходного вещества. Первичные стандарты используют как для обычных титриметрических определений, так и для установления точной концентрации растворов вторичных стандартов.

**Фиксана́л** – запаянная ампула, в которой находится определенное количество соответствующего вещества. Фиксаны используют для приготовления растворов первичных стандартов.

**Вторичные стандарты** – растворы, приготовленные с примерно известной концентрацией, а затем их точную концентрацию устанавливают (стандартизируют) по раствору первичного стандарта.

**Титр (Т)** стандартного (рабочего) раствора – масса вещества (в граммах), содержащаяся в одном миллилитре данного раствора, г/мл.

**Титр по определяемому веществу ( $T_{A/B}$ )** – масса определяемого вещества (А), с которой реагирует один миллилитр данного раствора (В).

**Эквивалент** – реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или (в окислительно-восстановительной реакции) одному электрону.

**Фактор эквивалентности [ $f_{\text{эквив.}(A)}$ ]** – число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества А эквивалентна одному иону водорода или одному электрону.

**Молярная масса эквивалента [ $M(A) \cdot f_{\text{эквив.}(A)}$ ]** – масса моля эквивалента, численно равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

**Правило эквивалентов** – вещества реагируют в объемах, обратно пропорциональных молярным концентрациям их эквивалентов:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2.$$

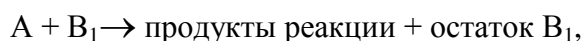
**Молярная концентрация эквивалента [ $C(A) \cdot f_{\text{эквив.}}$ ]** – число молей эквивалентов в 1 л раствора, моль/л.

**Прямое титрование** – определяемое вещество в процессе титрования непосредственно реагирует с раствором титранта:



где А – раствор определяемого вещества; В – раствор титранта.

**Обратное титрование** – к раствору определяемого вещества добавляют точно известное количество другого вещества в избытке (титрант 1); не вступившее в реакцию количество титранта 1 оттитровывают титрантом 2:



**Титрование заместителя (косвенное титрование)** – к раствору определяемого вещества добавляют вспомогательный раствор реагента (заведомо в избытке, для смещения равновесия реакции вправо). Продукт реакции (заместитель), количество эквивалентов которого в точности равно количеству эквивалентов определяемого вещества, оттитровывают раствором титранта:



где Д – раствор вспомогательного реагента; С – заместитель; В – раствор титранта.

**Точка эквивалентности (т. эк.)** – момент, когда определяемое вещество полностью прореагировало с раствором титранта. Т. эк. – понятие теоретическое.

**Точка конца титрования (т. к. т.)** – момент изменения физического свойства (изменение окраски) титруемого раствора, связанный с эквивалентностью. Чаще всего это изменение фиксируется индикаторным или инструментальным способом. Следовательно, т. к. т. – понятие практическое. Разность объемов титранта в т. эк. и т. к. т. мала, но она существует из-за неадекватности изменения физического свойства и нашей способности наблюдать его.  $V(\text{т. эк.}) \neq V(\text{т. к. т.})$ . Этим обуславливается наличие индикаторной ошибки титрования.

**И н д и к а т о р ы** – химические вещества, изменяющие окраску, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации того или иного компонента в растворе. Существуют кислотно-основные, окислительно-восстановительные, адсорбционные и комплексонометрические (металл индикаторы) индикаторы.

**Г р а в и м е т р и я** – метод количественного анализа, основанный на определении содержания вещества путем его осаждения с последующим выделением и взвешиванием осадка.

**Г р а в и м е т р и ч е с к и й ф а к т о р (F)** – отношение молекулярной массы определяемого вещества к молярной массе гравиметрической формы с коэффициентами *a* и *b*, на которые нужно умножить это отношение, чтобы молекулярные

### Список литератур

#### Основная литература:

1. Кристиан Г., М. Бином// Аналитическая химия, том 1, 2009. 623 с.
2. Кристиан Г., М. Бином// Аналитическая химия, том 2, 2009. 504 с.
3. [Donald Ckoog, M. West.](#) Fundamentals of Analytical Chemistry Brouks.Cole. Cengage, 2014.

#### Дополнительная литература:

1. Мирзиёв Ш.М. Танқидий таҳлил, қатъий тартиб-интизом ва шахсий жавобгарлик - хар бир рахбар фаолиятининг кундалик коидаси булиши керак. Узбекистон Республикаси Вазирлар Мвдмасининг 2016 йил якунлари ва 2017 йил истикболларига багишланган мажлисидаги Узбекистон Республикаси Президентининг нутқи. // Халк сузи газетаси. 2017 йил 16 январь, №11.
2. [Васильев В.П.](#) Аналитик кимё. 1-қисм. Тошкент: Ўзбекистон. 1999, 337б.
3. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии: Учеб.пособ. М.: Высшая школа, В 2 кн. Кн.2. М.: Высшая школа. 2004, 496 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1989, В 2 кн.
5. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2 т. М.: Химия 1990
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. М.: «Дрофа», 2004 В 2-х кн.
7. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. М.: 2005, «Колос» Кн.1.
8. Коренман Я.И. Титриметрические методы анализа. М.: 2005, «Колос» Кн.2.
9. Под ред. Золотова Ю.А. Основы аналитической химии, Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения. М.: Высш. шк. 2000. 351 с.
10. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии: Учебное пособие. М.: Высшая школа. 1987, 261 с.
11. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.:Химия, 1973, 584 с.
12. Fayzullaev O. Turabov N., Ro'ziev E., Quvatov A., Muhamadiev N. Analitik kimyo. Laboratoriya mashg'ulotlari. Toshkent, «Yangi asr avlodi», 2006, 448 b.
13. Ф.Гельц. Основы тонкослойной хроматографии, том 1, 2006, 400 с.

14. Под ред. Золотова Ю.А. Основы аналитической химии, Книга 2. Методы химического анализа. М.: Высш. шк. 2004. 503 с.
15. Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. Л.: Химия, 1978. 496 с.
16. Петерс Д., Хайес Дж., Хифьте Г. Химическое разделение и измерение: Теория и практика аналитической химии: В 2 кн. М.: Химия. 1978.
17. Толипов Ш.Т., Хусаинов Х. Аналитик кимёдан масалалар тўплами. Тошкент. Ўқитувчи, 1983.
18. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1984. 215 с.
19. Алексеев В.Н. Количественный анализ: Учебн. М.: Химия, 1972, 504 с.
20. Кельнер Р, Мерме Ж.М., Отто М, Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Том 1. М.: Мир, АСТ, 2004. 607 с.
21. Кельнер Р, Мерме Ж.М., Отто М, Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Том 1. М.: Мир, АСТ, 2004. 605 с.
22. Отто М. Современные методы аналитической химии. 3-е изд. Москва, Техносфера. 2008, 544 с.
23. Гильманшина С.И., Основы аналитической химии. Питер. 2006, 223 стр. <http://WWW.Subscribe.ru>.
24. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Кн.1, М.: Высшая школа. 2001. 615 стр. <http://WWW.Chemport.ru>.
25. Книги: Аналитическая химия. Анализ и идентификация органических соединений. <http://WWW.Chemexpress.fatal.ru>.

### **Материалы для самостоятельного образования**

#### **Равновесие в гомогенных системах. Кислотно-основное равновесие.**

Константы равновесия реакций и процессов. Ионное состояние вещества в идеальных и реальных системах. Структура растворителей и раствора. Сольватация, ионизация, диссоциация. Поведение электролитов и неэлектролитов в растворах. Теория Дебая-Хюккеля. Термодинамическая константа равновесия. Активность и коэффициент активности. Концентрационные константы. Общая и равновесная концентрации. Условные константы.

Кислотно-основное равновесие. Современные представления о кислотах и основаниях. Теория Льюиса. Теория Бренстеда-Лоури. Равновесие в системе кислота - сопряженное основание - растворитель. Константы кислотности и основности. Кислотные и основные свойства растворителей. Константа автопротолиза. Влияние природы растворителя на силу кислоты и основания. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя.

Кислотно-основное равновесие в многокомпонентных системах. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисление рН растворов одно- и многоосновных кислот и оснований, смесей кислот и оснований. Графическое описание кислотно-основного равновесия (распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы).

Титриметрические методы. Классификация. Требования, предъявляемые к реакции в титриметрическом анализе. Прямое, обратное и косвенное титрование. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии. Эквивалент. Молярная масса эквивалента.

Первичные стандартные растворы, требования к ним. Фиксаналы. Вторичные стандартные растворы. Виды кривых титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Влияние величин констант кислотности или основности, концентрации кислот или оснований, температуры на характер кривых титрования. Кислотно-основное титрование в неводных средах. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований.

Практическое применение. Первичные стандартные растворы для установления концентрации растворов кислот и оснований. Приготовление и стандартизация растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Титрование кислот, оснований, смесей кислот и смесей оснований. Анализ смесей карбоната и гидрокарбоната натрия, карбоната и гидроксида натрия. Определение солей аммония и азота по методу Кьельдаля. Определение нитратов и нитритов.

### **Равновесия реакций комплексообразования и окисления-восстановления.**

Комплексообразование. Основные признаки комплексных соединений. Координационное число. Дентатность. Классификация комплексных соединений по характеру взаимодействия металл-лиганд, по однородности лиганда и комплексообразователя: внутрисферные и внешнесферные, однороднолигандные и смешаннолигандные, полиядерные комплексы. Хелаты, внутрикомплексные соединения. Свойства комплексных соединений, имеющие аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска, летучесть.

Ступенчатое комплексообразование. Количественные характеристики реакций образования комплексных соединений: константы устойчивости (ступенчатые и общие), функция и степень образования. Скорость реакций комплексообразования. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов. Хелатный эффект.

Органические реагенты. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Роль различных функциональных групп. Теория аналогий взаимодействия ионов металлов с неорганическими и органическими реагентами. Важнейшие органические реагенты, применяемые в анализе.

Аналитически важные свойства комплексных соединений. Влияние комплексообразования на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений, растворимость, стабилизацию различных степеней окисления элементов. Возможности использования комплексных соединений в различных методах анализа.

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы. Влияние электростатических и химических взаимодействий на потенциал: ионной силы, pH, образования комплексных и малорастворимых соединений. Константы равновесия и направление окислительно-восстановительного процесса. Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительных реакций. Понятие о смешанном потенциале. Механизмы окислительно-восстановительных реакций. Основные окислители и восстановители, применяемые в анализе.

Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Построение кривых титрования. Металло-хромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Прямое, обратное, вытеснительное и косвенное титрование. Селективность титрования и способы ее повышения. Погрешность титрования.

Практическое применение. Определение кальция, магния, железа, алюминия, меди, цинка в растворах чистых солей и при совместном присутствии. Определение анионов.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования: концентрация ионов водорода, комплексообразование, ионная сила. Способы определения конечной точки титрования.

Индикаторы. Погрешность титрования. Методы окислительно-восстановительного титрования.

Перманганатометрия. Определение железа(II), марганца(II), оксалатов, пероксида водорода, нитритов.

Иодометрия и иодиметрия. Система иод-иодид как окислитель или восстановитель. Определение арсенитов, арсенатов, железа (III), меди(II), галогенид-ионов, пероксидов, кислот. Определение воды и функциональных групп органических соединений.

Бихроматометрия. Определение железа(II), урана(IV).

Броматометрия, цериметрия, ванадатометрия, титанометрия, хромометрия. Первичные и вторичные стандарты. Индикаторы. Определение неорганических и органических соединений.

Скорость реакций в химическом анализе. Быстрые и медленные реакции. Элементарные стадии реакции. Скоростопределяющая стадия. Кинетические уравнения. Молекулярность и порядок реакций. Факторы, влияющие на скорость реакций. Катализаторы, ингибиторы. Автокаталитические реакции. Индуцированные и сопряженные реакции. Понятие об индукторе, акторе, акцепторе. Индукционный фактор. Примеры ускорения и замедления реакций и процессов, используемых в химическом анализе.

### **Равновесие в системе осадок - раствор. Гравиметрический метод. Методы разделения и концентрирования: осаждение и экстракция. Пробоотбор и пробоподготовка.**

Равновесие в системе осадок - раствор. Произведение растворимости. Правило произведения растворимости. Растворимость. Факторы, влияющие на растворимость: температура, ионная сила, одноименный ион, конкурирующие реакции, структура и размер частиц.

Гравиметрический метод. Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам. Образование осадка. Образование и свойства коллоидных частиц. Кристаллические и аморфные осадки. Зависимость структуры осадка от его индивидуальных свойств (растворимости, полярности молекул) и условий осаждения (концентрации осаждаемого иона и осадителя, солевого состава раствора и pH, температуры). Зависимость формы осадка от скорости образования первичных частиц, их роста. Условия получения кристаллических и аморфных осадков. Гомогенное осаждение. Старение осадка. Причины загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение). Классификация различных видов соосаждения (адсорбция, окклюзия, изоморфизм и др.). Способы уменьшения соосаждения. Положительное и отрицательное значения явления соосаждения в анализе. Погрешности в гравиметрическом анализе. Изменения состава осадка при высушивании и прокаливании.

Практическое применение. Прямые и косвенные методы определения. Важнейшие органические и неорганические осадители. Определение железа, алюминия, кальция, магния, никеля, кобальта, цинка. Определение серы, фосфора, кремния и хлора в органических и неорганических соединениях.

Методы разделения и концентрирования. Роль в химическом анализе, выбор и оценка. Сочетание методов разделения и концентрирования с методами определения; гибридные методы. Разделение сопоставимых количеств элементов и отделение малых количеств от больших. Одноступенчатые и многоступенчатые процессы разделения. Константы распределения. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Фактор разделения. Коэффициент концентрирования.

Осаждение. Применение неорганических и органических реагентов для осаждения. Способы разделения путем варьирования pH, образования комплексных соединений и применения окислительно-восстановительных реакций. Групповые реагенты и предъявляемые к ним требования. Характеристики малорастворимых соединений, наиболее часто используемых в анализе. Концентрирование микроэлементов соосаждением с неорганическими и органическими коллекторами.

Экстракция. Теоретические основы. Закон распределения. Классификация экстракционных процессов. Скорость экстракции. Типы экстракционных систем. Условия экстракции неорганических и органических соединений. Реэкстракция. Природа и характеристика экстрагентов.

Разделение элементов методом экстракции. Основные органические реагенты, используемые для разделения элементов методом экстракции. Селективное разделение элементов методом подбора органических растворителей, изменения рН водной фазы, маскирования и демаскирования. Приборы для экстракции.

Пробоотбор и пробоподготовка. Представительность пробы; проба и объект анализа; проба и метод анализа. Факторы, обуславливающие размер и способ отбора представительной пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Способы получения средней пробы твердых, жидких и газообразных веществ; устройства и приемы, используемые при этом; первичная обработка и хранение проб; дозирующие устройства.

Основные способы переведения пробы в форму, необходимую для данного вида анализа: растворение в различных средах; спекание, сплавление, разложение под действием высоких температур, давления, высокочастотного разряда; комбинирование различных приемов; особенности разложения органических соединений. Способы устранения и учета загрязнений и потерь компонентов при пробоподготовке.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Что изучает аналитическая химия?
2. Методы аналитической химии
3. Область использования аналитической химии
4. Признаки аналитической реакции
5. Факторы влияющие на поведение аналитической реакции
6. Что такое дробный и систематический анализ?
7. Что такое специфическая и неспецифическая реакция?
8. На чем основана классификация катионов? На каком основании Mg относят к I группе?
9. Характеристика II аналитической группы катионов. Почему в качестве группового реактива выбран карбонат, а не сульфат или, например, фосфат?
10. Действие группового реактива II группы. Условия осаждения.
11. Характеристики I, II, III групп анионов.
12. Групповые реактивы на эти группы анионов (примеры реакции)
13. В чём состоит сущность весового анализа (перечислите операции в весовом анализе).
14. Использование весового анализа в сельском хозяйстве.
15. Выбор величины навески, растворение навески.
16. Осаждение. Каким требованиям должны удовлетворять осадки в весовом анализе? Что такое форма осаждения и весовая форма?
17. Перечислите условия осаждения кристаллических и аморфных веществ.
18. Фильтрование. Какие фильтры применяются для отделения мелкокристаллических осадков.
19. Что такое соосаждение? Каковы его причины?
20. Как высушивают и прокаливают осадки? Что значит тигель прокалить до постоянной массы?
21. Какие ошибки называются систематическими? Случайными?
22. На чем основан объемный анализ? Перечислите методы объемного анализа.
23. Что такое рабочий раствор (стандартный)? Что такое приготовленный и установленный растворы?

25. Что такое титрование? Виды титриметрических определений: прямое, обратное, косвенное.
26. Что такое точка эквивалентности и как её определять? Способы обнаружения конечной точки (точки эквивалентности) титрования. Выбор кислотно-основных индикаторов. Равновесия в растворах индикаторов. Константа диссоциации индикаторов, интервал перехода окраски. Ошибки титрования.
27. Какие применяются способы выражения концентрации растворов в объемном анализе?
28. Что такое нормальность, в чем выражается? Определение эквивалентных масс сложных веществ. Определение эквивалентных масс окислителя и восстановителя (на примерах).
29. Что такое титр, его единица измерения? Формула, связывающая титр, эквивалент и нормальность?
30. Какова математическая зависимость между объемом и нормальными концентрациями реагирующих веществ?
31. Что представляют собой индикаторы, применяющиеся в объемном анализе? Что такое интервал перехода индикатора?
32. В чем сущность метода нейтрализации и что им определяют? Как определить точку эквивалентности в этом методе?
33. На чем основан метод перманганатометрии? Почему не нужен индикатор в данном методе?
34. Жесткость воды, ее виды. Методы устранения (приведите уравнения соответствующих реакций).
35. Сущность хелатометрии. Комплексоны, трилон Б (формула). Индикаторы, применяемые в данном методе.
36. Потенциометрия. Сущность метода. Механизм электродных процессов.
37. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Стекланный электрод. Определение рН.
38. Примеры практического применения потенциометрического титрования с использованием реакций осаждения, нейтрализации, комплексообразования и окисления-восстановления.
39. Ионметрия. Классификация ионоселективных электродов. Электроды с жидкими и твердыми мембранами, ферментные электроды.
40. Спектрофотометрия. Электронные спектры поглощения. Реакции, используемые при фотометрии. Выбор оптимальных условий их проведения. Избирательность. Применение маскирования.
41. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Отклонение от закона, их причины. Пути устранения. Оптическая плотность, молярный коэффициент поглощения. Выбор условий измерения поглощения. Построение градуировочного графика.
42. Открываемый минимум ионов  $\text{Ag}^+$  соляной кислотой равен 0,1 мкг. Предельное разбавление раствора равно 10000 мл/г. Вычислить минимальный объем исследуемого раствора. *Ответ:* 0,001 мл.
43. Предельное разбавление ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе равно 50000 мл/г, минимальный объем раствора, необходимый для открытия ионов  $\text{Ca}^{2+}$  действием оксалата аммония, равен 0,03 мл. Вычислить открываемый минимум. *Ответ:* 0,6 мкг.
44. Микрокристаллоскопическая реакция открытия ионов  $\text{Ba}^{2+}$  с раствором серной кислоты удается с объемом раствора 0,001 мл. Предельное разбавление равно 20 000 мл/г. Вычислить открываемый минимум. *Ответ:* 0,05 мкг.
45. Открываемый минимум ионов  $\text{Bi}^{3+}$  с □-нафтиламином составляет 1 мкг. Минимальный объем раствора соли висмута равен 0,001 мл. Вычислить предельную концентрацию и предельное разбавление исследуемого раствора. *Ответ:* 1: 1000 г/мл; 1000 мл/г.

46. К 25,00 мл раствора КОН неизвестной концентрации прибавлено 50,00 мл раствора  $H_2SO_4$  ( $K=0,9500$  к 0,1 н). На титрование избытка кислоты израсходовано 28,90 мл раствора NaOH ( $K=0,8570$  к 0,1 н). Какова нормальность раствора КОН? *Ответ:* 0,09092 н.
47. К 20,00 мл раствора HCl неизвестной концентрации прилито 25,00 мл раствора КОН ( $K=0,8000$  к 0,1 н). Для обратного титрования избытка щелочи пришлось израсходовать 1,55 мл раствора  $H_2SO_4$  ( $K=1,200$  к 0,1 н). Определить  $K(HCl)$  к 0,1 н. *Ответ:* 0,9070 к 0,1 н.
48. Навеска кальцита 1,5780 г растворена в 50,00 мл соляной кислоты ( $T=0,04000$ ). По окончании реакции раствор переведен в мерную колбу на 500,0 мл и доведен до метки. На титрование 50,00 мл полученного раствора расходуется 23,45 мл раствора NaOH ( $T=0,00400$ ). Вычислить массовое содержание  $CaCO_3$  в образце (в %). *Ответ:* 99,59 %
49. Навеску фосфорной кислоты массой 0,1182 г растворили в воде и на ее титрование по фенолфталеину израсходовали 22,18 мл 0,1 М NaOH ( $K=0,9519$ ). Определить массовую долю (в %) фосфорной кислоты в пересчете на  $P_2O_5$ . *Ответ:* 87,52%  $H_3PO_4$ ; 63,39%  $P_2O_5$ .
50. Вычислить массовую долю (%) свободного  $SO_3$  в олеуме, если на титрование 1,200 г олеума в присутствии метилового оранжевого израсходовано 49,25 мл 0,5202 М NaOH. *Ответ:* 20,85%.
51. Какую массу  $KH_2PO_4$  нужно взять на анализ, чтобы на титрование ее с фенолфталеином потребовалось 20,00 мл 0,1 М КОН. *Ответ:* 0,2700 г.
52. На титрование раствора, содержащего 3,158 г технического КОН, израсходовали 27,45 мл раствора HCl [ $T(HCl/NaOH)=0,07862$ ]. Вычислить массовую долю (в %) КОН в образце. *Ответ:* 95,86%.
53. Навеску  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  массой 0,600 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по  $H_2C_2O_4$ . *Ответ:* 0,1038; 0,004673 г/мл.
54. К 50,00 мл раствора HCl ( $K=0,9500$  к 0,2 н) прибавлено 25,00 мл раствора NaOH неизвестной концентрации. При этом среда раствора осталась кислой. На титрование оставшейся кислоты затрачено 2,50 мл раствора КОН ( $K=1,2780$  к 0,1 н). Определить  $K(NaOH)$ . *Ответ:* 0,7344 к 0,5 н.
55. На титрование раствора, полученного разбавлением 1,000 мл  $H_2SO_4$  плотностью 1,716 г/см<sup>3</sup>, расходуется 49,00 мл раствора NaOH ( $K=1,1280$  к 0,5 н). Вычислить массовое содержание  $SO_3$  в образце (в %). *Ответ:* 64,48%.
56. Навеска калийной щелочи массой 7,6240 г растворена в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора расходуется 32,20 мл HCl.  $T(HCl/Na_2O) = 0,006442$ . Вычислить массовое содержание КОН в образце (в %). *Ответ:* 98,52%.
57. Какие титранты-окислители применяются в окислительно-восстановительных методах. Их характеристика и примеры определений с использованием титрантов-окислителей.
58. Какие вещества применяют для установки характеристик раствора  $KMnO_4$ ? Напишите уравнения реакций стандартизации раствора  $KMnO_4$ .
59. Каковы особенности приготовления стандартного раствора  $KMnO_4$  и условия его хранения?
60. Каковы особенности приготовления стандартного раствора йода и условия его хранения?
61. Каковы особенности приготовления стандартного раствора тиосульфата натрия и условия его хранения?
62. Какими способами фиксируется точка эквивалентности в методах окисления-восстановления? Приведите примеры.

63. Как подбираются редокс-индикаторы? Приведите примеры.
64. Как зависит величина скачка титрования от произведения растворимости, температуры и концентрации раствора в осадительном титровании?
65. Как зависит величина скачка титрования от константы устойчивости комплексного соединения, температуры, концентрации и pH среды?
66. Какие индикаторы применяются в комплексонометрии? Каков механизм их действия?
67. Как рассчитывается потенциал в точке эквивалентности в редоксметрии?
68. Почему фактор эквивалентности  $\text{KMnO}_4$  различен? Рассчитайте его значение в разных средах.
69. Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности при перманганатометрическом титровании нитрит-ионов.
70. Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности при бихроматометрическом титровании железа (II).

### Практические занятия

#### 1. Химическое равновесие, константы равновесия Гидролиз, константа гидролиза и степень гидролиза. Буферные растворы Равновесие в растворах комплексных соединений. Окислительно-восстановительное равновесие.

1. Предельная концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в реакции с оксалатом аммония равна 1:20000. Минимальный объем исследуемого раствора  $1 \cdot 10^{-3}$  мл. Вычислить открываемый минимум ионов кальция в данной реакции. *Ответ:* 0,05 мкг.
2. Реакция на катион  $\text{Cd}^{2+}$  с тетрадано-(II)-меркуратом аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  удается с раствором в  $1 \cdot 10^{-3}$  мл. Предельное разбавление равно 1000 мл/г. Вычислить открываемый минимум. *Ответ:* 1 мкг.
3. Предельная концентрация открытия иона  $\text{Ca}^{2+}$  с пикриновой кислотой составляет 1:6500 г/мл, открываемый минимум 0,3 мкг. Вычислить минимальный объем. *Ответ:* 0,002 мл.
4. Микрокристаллоскопическая реакция в виде  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  характеризуется открываемым минимумом в 0,03 мкг  $\text{Cu}^{2+}$  в капле, равной 0,001 мл. Вычислить предельную концентрацию. *Ответ:* 1:33000 г/мл.
5. Предельная концентрация при реакции ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в виде  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$  равна 1:50000 г/мл, минимальный объем составляет 0,002 мл. Вычислить открываемый минимум. *Ответ:* 0,04 мкг.
6. Открываемый минимум реакции  $\text{Ni}^{2+}$  с диметилглиоксимом равен 0,16 мкг, предельное разбавление составляет 300000 мл/г. Вычислить минимальный объем. *Ответ:* 0,05 мл.
7. Открываемый минимум ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе объемом 0,05 мл составляет 0,2 мкг. Вычислить предельное разбавление раствора. *Ответ:* 1:250000 г/мл.
8. Открываемый минимум реакции иона  $\text{K}^+$  с кобальтонитритом натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  составляет 0,12 мкг, предельная концентрация раствора равна 1:8000 г/мл. Вычислить минимальный объем. *Ответ:*  $9,6 \cdot 10^{-4}$  мл.
9. Предельная концентрация реакции иона  $\text{Ni}^{2+}$  с диметилглиоксимом составляет 1:500000 г/мл. Вычислить открываемый минимум, если известно, что реакция удается с каплей объемом 0,001 мл. *Ответ:* 0,002 мкг.
10. Предельная концентрация ионов  $\text{CN}^-$  в реакции с  $\text{AgNO}_3$  составляет 1:50000 г/мл. Вычислить открываемый минимум, если реакция удается с каплей объемом  $3 \cdot 10^{-4}$  мл. *Ответ:* 0,006 мкг.

11. Минимальный объем исследуемого раствора, необходимый для открытия ионов меди действием раствора аммиака, равен 0,05 мл. Открываемый минимум – 0,2 мкг. Определить предельную концентрацию ионов меди в растворе. *Ответ:* 1:250000 г/мл.
12. Написать качественные реакции обнаружения ионов в растворе с помощью группового, специфического или избирательного реагента, указав аналитический сигнал:

Вариант	Ионы
1	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$
2	$\text{K}^+$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{NO}_3^-$
3	$\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$
4	$\text{K}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$
5	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$
6	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{PO}_4^{3-}$

13. Составить схемы разделения ионов:

Вариант	Катионы	Анионы
1	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{K}^+$	$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{J}^-$
2	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$
3	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$
4	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$
5	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Ba}^{2+}$	$\text{I}^-$ , $\text{Cl}^-$
6	$\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
7	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{K}^+$	$\text{I}^-$ , $\text{Cl}^-$

14. Как открыть ион бария из смеси катионов S-элементов? На чем основано его открытие?
15. Какую ошибку совершил студент, переоткрыв ион кальция?
16. Какова роль азотной кислоты при открытии иона серебра?
17. На чем основано удаление иона аммония и проверка полноты его удаления?
18. Какова растворимость хлоридов второй аналитической группы в воде, и как это используется в анализе?
19. Как получить аммиачный комплекс соли серебра? Каким образом это используется в анализе?
20. Почему при действии иона хлора на аммиачный комплекс соли серебра осадок не образуется, а при действии иона йода выпадает?
21. Какие реакции и в какой последовательности будут протекать, если смесь солей  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgI}$  обработать водным раствором аммиака?
22. Каковы пути увеличения полноты осаждения сульфата кальция?
23. Каковы условия открытия ионов калия?
24. Вычислить pH растворов:

Вариант	Раствор	Ответ
1	NaOH, массовая доля 0,2 %	12,7
2	KOH, массовая доля 0,19 %	12,47
3	HCl, массовая доля 0,36 %	1,0
4	HNO <sub>3</sub> , массовая доля 0,32 %	1,3
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , массовая доля 0,4 %	1,1
6	NaOH, плотность 1,002 г/см <sup>3</sup>	12,95
7	KOH, плотность 1,004 г/см <sup>3</sup>	13,0
8	HCl, плотность 1,000 г/см <sup>3</sup>	1,0
9	HNO <sub>3</sub> , плотность 1,003 г/см <sup>3</sup>	1,7
10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , плотность 1,005 г/см <sup>3</sup>	0,7
11	0,1 М HNO <sub>2</sub> ; K = 6,9 × 10 <sup>-4</sup>	2,1
12	0,2 М HCN; K=5 × 10 <sup>-10</sup>	5,0
13	0,01 М HCOOH; K=1,8 × 10 <sup>-4</sup>	2,9
14	0,02 М CH <sub>3</sub> COOH; K=1,74 × 10 <sup>-5</sup>	3,24
15	0,5 М NH <sub>4</sub> OH; K=1,76 × 10 <sup>-5</sup>	11,03

25. Вычислить pH растворов следующих протолитов:

Вариант	Раствор	Концентрация	Ответ
1	CH <sub>3</sub> COONa; K(CH <sub>3</sub> COOH)=1,74 × 10 <sup>-5</sup>	0,1 М	8,88
2	NH <sub>4</sub> Cl; K(NH <sub>4</sub> OH)=1,76 × 10 <sup>-5</sup>	0,1 М	5,12
3	KCN; K(HCN)=6,2 × 10 <sup>-10</sup>	0,1 М	11,15
4	NH <sub>4</sub> CN; K(HCN)=6,2 × 10 <sup>-10</sup>	0,1 М	9,27
5	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ; K(HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )=6,2 × 10 <sup>-10</sup>	0,1 М	10,1
6	NaHSO <sub>3</sub> ; K(H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )=1,4 × 10 <sup>-2</sup>	0,1 М	7,42
7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; K(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )=4,8 × 10 <sup>-11</sup>	0,1 М	11,66
8	NaHCO <sub>3</sub> ; K(H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )=4,5 × 10 <sup>-7</sup>	0,1 М	9,67
9	NaClO; K(HClO)=5,0 × 10 <sup>-8</sup>	0,1 М	10,26
10	NaHS; K(H <sub>2</sub> S)=1,0 × 10 <sup>-7</sup>	0,1 М	9,99
11	HCOONa; K(HCOOH)=1,8 × 10 <sup>-4</sup>	0,1 М	8,37
12	CH <sub>3</sub> COOK; K(CH <sub>3</sub> COOH)=1,74 × 10 <sup>-5</sup>	0,01 н	8,4
13	CH <sub>3</sub> COONa; K(CH <sub>3</sub> COOH)=1,74 × 10 <sup>-5</sup>	0,25 н	9,1
14	HCOONa; K(HCOOH)=1,8 × 10 <sup>-4</sup>	0,03 н	8,1

15	KCN; $K(\text{HCN})=6,2 \cdot 10^{-10}$	0,04 н	10,9
----	-----------------------------------------	--------	------

26. Рассчитать растворимость  $\text{CaCO}_3$  в воде и в 0,05 М растворе  $\text{KNO}_3$ . *Ответ:*  $6,16 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-4}$ .
27. Рассчитать растворимость  $\text{AgCl}$  в воде и в 0,05 М растворе  $\text{KNO}_3$ . *Ответ:*  $1,34 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,65 \cdot 10^{-5}$ .
28. Рассчитать растворимость  $\text{CdC}_2\text{O}_4$  в воде и в 0,03 М растворе  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . *Ответ:*  $1,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,8 \cdot 10^{-6}$ .
29. Рассчитать растворимость  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  в воде и в 0,05 М растворе KCN. *Ответ:*  $1,35 \cdot 10^{-3}$ ;  $9,90 \cdot 10^{-6}$ .
30. Рассчитать растворимость  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  в воде и в 0,1 М растворе KCl. *Ответ:*  $6,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,09 \cdot 10^{-4}$ .
31. Рассчитать растворимость  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  при следующих условиях: а) ионная сила равна 0; б) в присутствии 0,01 М раствора KCl; в) в присутствии 0,01 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . *Ответ:* а)  $1,9 \cdot 10^{-7}$ ; б)  $3,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-5}$ .
32. Рассчитать растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при следующих условиях: а) ионная сила равна 0; б) в присутствии 0,05 М раствора KCl; в) в присутствии 0,0 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . *Ответ:* а)  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ; б)  $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,2 \cdot 10^{-4}$ .
33. Рассчитать растворимость  $\text{BaCrO}_4$  при следующих условиях: а) ионная сила равна 0; б) при  $\text{pH} = 4$  (образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  пренебречь). *Ответ:* а)  $3,3 \cdot 10^{-4}$ ; б)  $3,6 \cdot 10^{-4}$ .
34. Выпадет ли осадок  $\text{SrSO}_4$ , если к 1 мл 0,01 М раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  прибавить равный объем насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$ . *Ответ:* да.
35. Рассчитать pH полного осаждения оксалата кальция 0,1 М раствором оксалата аммония. *Ответ:* 2,6.
36. Рассчитать pH полного осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *Ответ:* 11,53.
37. Рассчитать растворимость  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . *Ответ:*  $7,2 \cdot 10^{-2}$ .
38. Можно ли разделить  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  осаждением в виде гидроксидов из раствора, содержащего по 0,1 М хлоридов железа и магния. *Ответ:* да.
39. Рассчитать pH начала и конца осаждения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  из 0,1 М раствора хлорида меди. *Ответ:* 4,66; 7,16.
40. Рассчитать pH начала и конца осаждения  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  из 0,2 М раствора  $\text{PbCl}_2$ . *Ответ:* 6,70; 12,35.

**2.Равновесие в растворах комплексных соединений, Устойчивость комплексных соединений. Константы устойчивости и нестойкости. Гетерогенное равновесие.Реакции осаждения. Произведение растворимости**

41. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1 М  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , если константа неустойчивости комплексного иона равна  $5,89 \cdot 10^{-8}$ . Раствор соли содержит 5 г/л  $\text{NH}_3$ . *Ответ:*  $7,01 \cdot 10^{-8}$ .
42. Константа неустойчивости иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  составляет  $1,0 \cdot 10^{-21}$ . Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,01 М  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , содержащем, кроме того, 0,05 моль NaCN в 1 л. Степень диссоциации комплексной соли принять равной 1. *Ответ:*  $0,4 \cdot 10^{-20}$ .

43. Определите концентрацию ионов цинка в 0,5 л 0,05 М  $K_2[Zn(CN)_4]$ , содержащем 0,05 моль KCN. Степень диссоциации KCN равна 85 %.  $K_{H[Zn(CN)_4]^{2-}} = 1,0 \cdot 10^{-16}$ . *Ответ:*  $9,21 \cdot 10^{-11}$ .
44. Произойдет ли образование осадка  $CdCO_3$ , если к 2 л 0,05 М раствора  $K_2[Cd(CN)_2]$ , содержащего избыток 0,6 М KCN, добавить 1 л 0,03 М раствора  $K_2CO_3$ .  $K_{H[Cd(CN)_4]} = 7,66 \cdot 10^{-18}$ ;  $K_s(CdCO_3) = 2,5 \cdot 10^{-14}$ . *Ответ:* нет.
45. Произойдет ли образование осадка  $ZnCO_3$ , если к 0,005 М раствору  $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$ , содержащему 0,05 моль  $NH_3$ , прибавить равный объем 0,001 М раствора  $K_2CO_3$ ? Константа неустойчивости  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  равна  $2 \cdot 10^{-9}$ . Произведение растворимости  $ZnCO_3$  составляет  $6,0 \cdot 10^{-11}$ . *Ответ:* да.
46. Константа неустойчивости иона  $[CdI_4]^{2-}$  составляет  $7,94 \cdot 10^{-7}$ . Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе  $K_2[CdI_4]$ , содержащем 0,1 моль KI в 1 л раствора. *Ответ:*  $7,94 \cdot 10^{-4}$ .
47. Рассчитать равновесную концентрацию  $[Ag(NH_3)_2]^+$  в 0,01 М растворе  $AgNO_3$  в присутствии 2 М  $NH_3$ . *Ответ:*  $2,3 \cdot 10^{-9}$ .
48. При какой концентрации ионов  $S^{2-}$  произойдет выпадение осадка  $FeS$  из 0,003 М раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ , содержащего 0,01 моль KCN в 2 литрах раствора. Произведение растворимости  $FeS$  равно  $3,7 \cdot 10^{-19}$ ; константа нестойкости комплексного иона  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  равна  $1,0 \cdot 10^{-24}$ . *Ответ:*  $1,85 \cdot 10^{-6}$ .
49. Вычислить концентрацию ионов цинка в растворе, содержащем 0,02 моль/л сульфата цинка и 0,1 моль/л аммиака. *Ответ:*  $1,0 \cdot 10^{-5}$ .
50. Образуется ли осадок  $AgI$  при смешении 0,2 М раствора  $K[Ag(CN)_2]$  с равным объемом 0,2 М раствора KI. *Ответ:* да.
51. Имеются два 0,1 М раствора  $[Ag(NH_3)_2]Cl$  и  $K[Ag(S_2O_3)]$ . В каком растворе концентрация ионов серебра больше? *Ответ:* в растворе аммиаката.
52. Рассчитайте условную константу устойчивости  $FeF_5^{2-}$  при pH=1. *Ответ:*  $1,24 \cdot 10^{16}$ .
53. Рассчитать условную константу устойчивости  $Fe[H_2PO_4]^{4-}$  при pH=5,0. *Ответ:*  $3,15 \cdot 10^3$ .
54. Будет ли выпадать осадок при пропускании  $H_2S$  через 0,1 М раствор  $K_2[Cd(CN)_4]$ , если  $[S^{2-}] = 10^{-2}$  М. *Ответ:* да.
55. Рассчитать равновесную концентрацию  $FeF_2^+$  в 0,100 М растворе хлорида железа (III) в присутствии 1 М фторида аммония. *Ответ:*  $2,0 \cdot 10^{-5}$ .

**Гравиметрический анализ. Гетерогенное равновесие. Произведение растворимости. Титриметрический анализ. Методы анализа нахождения эквивалентной точки. Индикаторная ошибка.**

56. В каком случае образуется более чистый крупнокристаллический осадок сульфата бария по сравнению с осадком, полученным при осаждении серной кислотой?
57. Какой реагент –  $K_2C_2O_4$ ,  $Na_2C_2O_4$ ,  $H_2C_2O_4$  или  $(NH_4)_2C_2O_4$  – целесообразно использовать при осаждении оксалата кальция?
58. Какие требования предъявляются к осаждаемой и гравиметрической формам?
59. От каких факторов зависят размер и число частиц осадка?
60. Какие требования предъявляются к осадителю в гравиметрическом анализе?
61. Какую массу  $Fe_3O_4$  следует взять для получения 0,200 г  $Fe_2O_3$ . *Ответ:* 0,19 г.

62. Вычислить фактор пересчета для вычисления массы HF, определяемого по схеме:  $\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ . *Ответ: 0,2939.*
63. Из навески 1,2250 г суперфосфата получили прокаленный осадок  $\text{CaSO}_4$  массой 0,3756 г. Вычислить массовую долю (%)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в суперфосфате. *Ответ: 23,29%.*
64. Из раствора хлорида магния получили осадок оксихинолината магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  массой 0,2872 г. Сколько граммов магния содержится в исследуемом растворе? *Ответ: 0,0223 г.*
65. Технический хлорид бария содержит около 97%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Какую навеску его следует взять для получения 0,300 г осадка  $\text{BaSO}_4$ . *Ответ: 0,320 г.*
66. Какой объем 0,5 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  потребуется для осаждения магния в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  из сплава, содержащего 90% магния. *Ответ: 37,0 мл.*
67. Вычислить фактор пересчета для определения  $\text{P}_2\text{O}_5$ , если анализ выполняли по схеме:  $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{PbMoO}_4$ . *Ответ: 0,0161.*

**4. Титриметрический анализ. Методы анализа нахождения эквивалентной точки. Индикаторная ошибка. Методы определения концентрации в титриметрическом анализе. Точка эквивалентности (т.э.) и конечная точка титрования (к.т.т.), их определение. Первичный и вторичный стандарты**

68. Построить кривые титрования и подобрать индикатор:

Вариант	Определяемое вещество	Титрант
1	0,1 М $\text{HCOOH}$	0,2 М $\text{KOH}$
2	0,3 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0,3 М $\text{NaOH}$
3	0,1 М $\text{HF}$	0,1 М $\text{NaOH}$
4	0,1 М $\text{CH}_3\text{NH}_2$	0,1 М $\text{HCl}$
5	0,3 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,3 М $\text{HCl}$
6	0,1 М $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,1 М $\text{HCl}$
7	0,2 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,2 М $\text{HCl}$
8	0,2 М $\text{KCN}$	0,2 М $\text{HCl}$
9	0,1 М $\text{NH}_4\text{Cl}$	0,1 М $\text{NaOH}$
10	0,2 М $\text{CH}_3\text{COONa}$	0,2 М $\text{HCl}$
11	0,1 М $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$	0,1 М $\text{HCl}$
12	0,2 М $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,2 М $\text{HCl}$
13	0,1 М $\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,1 М $\text{HCl}$
14	0,1 М $\text{H}_2\text{TeO}_3$	0,1 М $\text{NaOH}$
15	0,1 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$	0,1 М $\text{NaOH}$

69. Пересчитать концентрации:

Вариант	Дано	Вычислить молярную концентрацию раствора
1	$T(\text{NaOH}) = 0,004020$	$C(\text{NaOH})$
2	$T(\text{HCl}/\text{KOH}) = 0,01353$	$C(\text{HCl})$
3	$T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,002914$	$C(\text{NaOH})$

4	$T(\text{NaOH}/\text{SO}_3)=0,2174$	$C(\text{NaOH})$
5	$T(\text{NaOH}) = 0,003992$	$C(\text{NaOH})$
6	$T(\text{NaOH}/\text{SO}_3)=0,004087$	$C(\text{NaOH})$
7	$T(\text{HCl}/\text{K}_2\text{O}) = 0,004615$	$C(\text{HCl})$
8	$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,09812$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
9	$T(\text{HCl}) = 0,03798$	$T(\text{HCl}/\text{K}_2\text{O})$
10	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH})= 0,005643$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
11	$T(\text{NaOH}/\text{HCl})=0,003645$	$T(\text{NaOH})$
12	$T(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01; K=0,9123$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
13	$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004852$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
14	$C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0,1; K=0,9808$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH})$
15	$T(\text{KOH}) = 0,005572$	$T(\text{KOH}/\text{HCl})$

70. К 20 мл 0,1 н HCl прилито 30 мл 0,1 н NaOH. Чему равен pH полученного раствора?
71. К 55 мл 0,2 н KOH прибавлено 45 мл 0,2 н HCl. Чему равен pH полученного раствора?
72. Смешали 20 мл 0,1 н NaOH и 10 мл 0,15 н раствора HCl. Вычислить pH полученного раствора.
73. К 500 мл 0,05 н KOH прибавлено 500 мл 0,04 н HNO<sub>3</sub>. Чему равен pH полученного раствора?
74. К 0,2 н HCl прибавлен равный объем 0,15 н NaOH. Определить pH и pOH полученного раствора.
75. К 1 л 0,001 н HNO<sub>3</sub> прибавлен 1 мл 1 н KOH. Чему равны pH и pOH полученного раствора?
76. К 20 мл 0,04 н HCl прибавлено 45 мл 0,02 н KOH. Найти pH и pOH полученного раствора.
77. К 15 мл 0,025 н HCl прибавлено 10 мл 0,050 н NaOH. Найти pH и pOH полученного раствора.
78. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=2,6.
79. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=5,2.
80. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=8,3.
81. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=9,4.
82. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=12,2.
83. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=11,8.
84. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=10,3.
85. К 25,00 мл раствора KOH неизвестной концентрации прибавлено 50,00 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (K=0,9500 к 0,1 н). На титрование избытка кислоты израсходовано 28,90 мл раствора NaOH (K=0,8570 к 0,1 н). Какова нормальность раствора KOH? *Ответ:* 0,09092 н.
86. К 20,00 мл раствора HCl неизвестной концентрации прилито 25,00 мл раствора KOH (K=0,8000 к 0,1 н). Для обратного титрования избытка щелочи пришлось израсходовать 1,55 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (K=1,200 к 0,1 н). Определить K(HCl) к 0,1 н. *Ответ:* 0,9070 к 0,1 н.
87. Навеска кальцита 1,5780 г растворена в 50,00 мл соляной кислоты (T=0,04000). По окончании реакции раствор переведен в мерную колбу на 500,0 мл и доведен до метки. На титрование 50,00 мл полученного раствора расходуется 23,45 мл

- раствора NaOH ( $T=0,00400$ ). Вычислить массовое содержание  $\text{CaCO}_3$  в образце (в %). *Ответ:* 99,59 %
88. Навеску фосфорной кислоты массой 0,1182 г растворили в воде и на ее титрование по фенолфталеину израсходовали 22,18 мл 0,1 М NaOH ( $K=0,9519$ ). Определить массовую долю (в %) фосфорной кислоты в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ . *Ответ:* 87,52%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 63,39%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
  89. Вычислить массовую долю (%) свободного  $\text{SO}_3$  в олеуме, если на титрование 1,200 г олеума в присутствии метилового оранжевого израсходовано 49,25 мл 0,5202 М NaOH. *Ответ:* 20,85%.
  90. Какую массу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  нужно взять на анализ, чтобы на титрование ее с фенолфталеином потребовалось 20,00 мл 0,1 М KOH. *Ответ:* 0,2700 г.
  91. На титрование раствора, содержащего 3,158 г технического KOH, израсходовали 27,45 мл раствора HCl [ $T(\text{HCl}/\text{NaOH})=0,07862$ ]. Вычислить массовую долю (в %) KOH в образце. *Ответ:* 95,86%.
  92. Навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  массой 0,600 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . *Ответ:* 0,1038; 0,004673 г/мл.
  93. К 50,00 мл раствора HCl ( $K=0,9500$  к 0,2 н) прибавлено 25,00 мл раствора NaOH неизвестной концентрации. При этом среда раствора осталась кислой. На титрование оставшейся кислоты затрачено 2,50 мл раствора KOH ( $K=1,2780$  к 0,1 н). Определить  $K(\text{NaOH})$ . *Ответ:* 0,7344 к 0,5 н.
  94. На титрование раствора, полученного разбавлением 1,000 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью 1,716 г/см<sup>3</sup>, расходуется 49,00 мл раствора NaOH ( $K=1,1280$  к 0,5 н). Вычислить массовое содержание  $\text{SO}_3$  в образце (в %). *Ответ:* 64,48%.
  95. Навеска калийной щелочи массой 7,6240 г растворена в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора расходуется 32,20 мл HCl.  $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{O}) = 0,006442$ . Вычислить массовое содержание KOH в образце (в %). *Ответ:* 98,52%.
  96. Какие титранты-окислители применяются в окислительно-восстановительных методах. Их характеристика и примеры определений с использованием титрантов-окислителей.
  97. Какие вещества применяют для установки характеристик раствора  $\text{KMnO}_4$ ? Напишите уравнения реакций стандартизации раствора  $\text{KMnO}_4$ .
  98. Каковы особенности приготовления стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$  и условия его хранения?
  99. Каковы особенности приготовления стандартного раствора йода и условия его хранения?
  100. Каковы особенности приготовления стандартного раствора тиосульфата натрия и условия его хранения?
  101. Какими способами фиксируется точка эквивалентности в методах окисления-восстановления? Приведите примеры.
  102. Как подбираются редокс-индикаторы? Приведите примеры.
  103. Как зависит величина скачка титрования от произведения растворимости, температуры и концентрации раствора в осадительном титровании?
  104. Как зависит величина скачка титрования от константы устойчивости комплексного соединения, температуры, концентрации и pH среды?
  105. Какие индикаторы применяются в комплексонометрии? Каков механизм их действия?
  106. Как рассчитывается потенциал в точке эквивалентности в редоксметрии?
  107. Почему фактор эквивалентности  $\text{KMnO}_4$  различен? Рассчитайте его значение в разных средах.

108. Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности при перманганатометрическом титровании нитрит-ионов.
109. Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности при бихроматометрическом титровании железа (II).

## 6. ЛАБОРАТОРНЫЕ ЗАНЯТИЯ

### Лабораторная работа №1 Основные правила работы в химической лаборатории, техника безопасности. I, II группа катионов, аналитические реакции

Химические реактивы и работа с ними

**Химические реактивы – это вещества, которые используются для химических реакций. По степени чистоты и назначению выделяют следующие категории реактивов:**

- 1) особой чистоты (сверхвысокой очистки), (ос. ч.)
- 2) химически чистые («х.ч.»),
- 3) чистые для анализа («ч.д. а.»),
- 4) чистые («ч.»),
- 5) технические продукты, расфасованные в мелкую тару («техн.»).

Реагенты особой чистоты готовят для специальных целей; их чистота может быть чрезвычайно высокой.

К категории «х.ч.» относят реагенты максимальной чистоты, которую можно достичь при обычной (не специальной) технике производства в больших масштабах.

Чистота реактивов разных категорий регламентируется ГОСТ и техническими условиями (ТУ), номера которых обозначаются на этикетках. На этих этикетках также указывается содержание основных примесей.

Реактивы также разделяют в зависимости от их состава и назначения. По составу реактивы делят на такие группы:

- а) неорганические реактивы,
- б) органические реактивы,
- в) реактивы, меченные радиоактивными изотопами, и т.п.

По назначению выделяют, например, органические аналитические реагенты, комплексоны, фиксаналы, рН-индикаторы, первичные стандарты, растворители для спектроскопии и др. Назначение реактивов часто отражено на этикетках, где иногда также указывают ряд других сведений, в особенности в случае органических веществ. Указывается полное рациональное название, название на нескольких языках, формула, молярная масса, температура плавления или другие характеристики, а также номер партии и дата выпуска.

При работе с химическими реактивами необходимо учитывать их токсичность и выполнять правила техники безопасности.

Все работы с концентрированными растворами кислот, щелочей, аммиака, с сероводородом, а также с органическими растворителями проводят в вытяжном шкафу.

При работе с кислотами и щелочами надо помнить о правилах осторожного обращения с ними. При попадании на кожу человека они могут вызвать ожоги, а при попадании на одежду – её порчу.

При разбавлении концентрированной серной кислоты необходимо осторожно лить кислоту в воду, а не наоборот.

После работы в лаборатории необходимо тщательно вымыть руки.

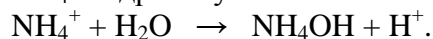
К первой аналитической группе катионов относят катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ . Группа не имеет группового реактива. Соответствующие первым двум катионам элементы Na и K находятся в главной подгруппе первой группы периодической системы Д. И. Менделеева и являются s-элементами. Общая электронная формула их внешнего энергетического уровня  $s^1$ , таким образом, ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  имеют устойчивую 8-электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня.

Катион  $\text{NH}_4^+$  – сложный ион, свойства его сходны со свойствами катиона  $\text{K}^+$ , что объясняется одинаковым зарядом ионов и близким значением их ионных радиусов. Сходные свойства приводят к одинаковому действию некоторых реактивов на эти ионы.

Соединения катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , как правило, характеризуются хорошей растворимостью в воде и других полярных растворителях. Именно поэтому группа не имеет группового реактива. Только с крупными анионами катионы I группы дают труднорастворимые соединения, например  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ . Поэтому реактивы, содержащие подобные анионы, служат для обнаружения катионов VI группы.

Катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  бесцветны. Окраска их соединений определяется только окраской аниона. Например, ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  желтого цвета и хромат натрия  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  желтого цвета; ион  $\text{MnO}_4^-$  фиолетового цвета и перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  фиолетового цвета.

Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  гидролизу не подвергаются, поэтому соли этих катионов и сильных кислот имеют нейтральную реакцию раствора, а соли слабых кислот – щелочную. Катион  $\text{NH}_4^+$  гидролизуеться:



Следовательно, его соли, образованные сильными кислотами, имеют кислую реакцию раствора, а соли слабых кислот – нейтральную, слабокислую или слабощелочную в зависимости от константы диссоциации слабой кислоты.

Катионы I группы не проявляют способности к комплексообразованию, но могут входить во внешнюю сферу комплексных соединений.

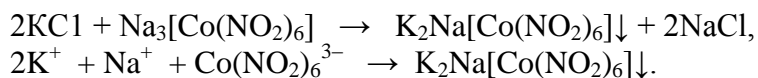
Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  имеют постоянную, устойчивую степень окисления и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Катион  $\text{NH}_4^+$  может быть окислен только очень сильными окислителями (хлорная вода, царская водка и другие) до свободного азота. Характерными реакциями этих ионов являются реакции обмена.

Соединения катионов I группы склонны к образованию пересыщенных растворов, поэтому при выполнении аналитических реакций, сопровождающихся образованием осадков, требуется тщательное перемешивание реакционной смеси. Как правило, осадки медленно кристаллизуются и имеют характерную форму кристаллов, что позволяет

открывать эти ионы микрокристаллоскопическими реакциями. Для обнаружения катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  широко используют метод окрашивания пламени.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{K}^+$

**1.7.1. Гексанитрокобальтат (III) натрия**  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  дает с катионом  $\text{K}^+$  желтый кристаллический осадок  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ :



**Выполнение реакции.** В пробирку налить 1–2 капли раствора соли калия, прибавить 2 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до  $\text{pH} = 5$ , затем добавить 2–3 капли раствора гексанитрокобальтата натрия. Появление желтого осадка говорит о наличии ионов калия. Обнаружению мешает ион аммония. Если осадок не выпадает, потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. Убедиться в том, что осадок кристаллический.

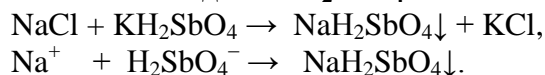
Реактив должен быть свежеприготовленным, так как при стоянии он разлагается с образованием иона  $\text{Co}^{2+}$ , при этом окраска раствора становится розовой.

**1.7.2. Окрашивание пламени.** Ионы  $\text{K}^+$  окрашивают пламя в бледно-фиолетовый цвет.

**Выполнение реакции.** Платиновую или нихромовую проволочку тщательно очистить, для чего смочить ее в растворе  $\text{HCl}$  и прокалить в пламени горелки до полного исчезновения окраски пламени. Ушком раскаленной проволочки прикоснуться к кристаллам соли калия и внести ее в пламя горелки. Фиолетовое окрашивание пламени лучше наблюдать через синее стекло.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{Na}^+$

**1.7.3. Дигидроантимонат (V) калия**  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  образует с катионом  $\text{Na}^+$  белый кристаллический осадок  $\text{NaH}_2\text{SbO}_4$ :

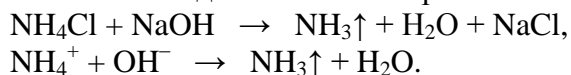


**Выполнение реакции.** В пробирку налить 2–3 капли раствора соли  $\text{NaCl}$ , прибавить равный объем реактива, перемешать стеклянной палочкой и, если осадок не выпадает, потереть ею о стенки пробирки и охладить. Убедиться в том, что осадок кристаллический. При проведении реакции  $\text{pH} = 7$ .

**1.7.4. Окрашивание пламени.** Соли натрия окрашивают пламя в желтый цвет. Окраска устойчивая, не исчезает в течение нескольких секунд. Реакция очень чувствительная. Вывод о присутствии натрия надо делать с большой осторожностью, только при очень яркой окраске пламени.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{NH}_4^+$

**1.7.5. Едкие щелочи**  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  при нагревании разлагают соли и гидроксид аммония с выделением газообразного аммиака:

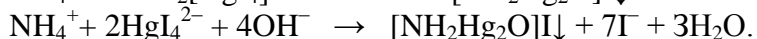
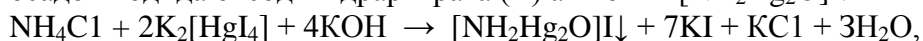


**Выполнение реакции.** В пробирку поместить 2–3 капли раствора соли аммония, прибавить 1–2 капли раствора щелочи, нагреть. Выделение аммиака обнаружить по характерному запаху или по изменению окраски влажной индикаторной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки. Выделившийся аммиак взаимодействует с водой индикаторной бумаги, образуя гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



Поэтому красная лакмусовая бумага синееет, а бесцветная фенолфталеиновая бумага окрашивается в малиновый цвет.

**1.7.6. Реактив Несслера**  $K_2[HgI_4]$  + KOH образует с катионом  $NH_4^+$  бурый аморфный осадок иодида оксодигидраргирата (II) аммония  $[NH_2Hg_2O]I$ :



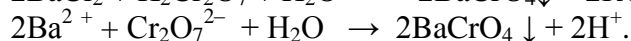
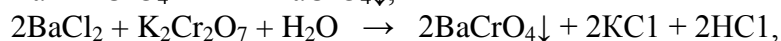
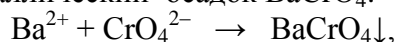
**Выполнение реакции.** К 2-3 каплям анализируемого раствора добавляют 4-5 капель концентрированного NaOH или KOH, выпавшие гидроокиси тяжелых металлов центрифугируют. К центрифугату добавляют 6-8 капель реактива Несслера (необходим избыток). В присутствии катионов  $NH_4^+$  выпадает красно-бурый осадок.

**1.7.7. Отделение иона аммония.** Ион  $NH_4^+$  мешает обнаружению ионов  $Na^+$  и  $K^+$ , поэтому его необходимо удалить из раствора перед обнаружением этих ионов. Для удаления иона аммония обычно используют летучесть его солей при нагревании.

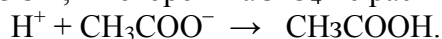
**Выполнение реакций.** В пробирку помещают 6-8 капель раствора, содержащего соль аммония, добавляют одну каплю фенолфталеина и  $Na_2CO_3$  (сухую соль) или концентрированный раствор NaOH до ярко малиновой окраски (pH=10). Содержимое пробирки нагревают, прозрачный центрифугат переносят в фарфоровую чашку, выпаривают досуха до исчезновения белого дыма. Сухой остаток растворяют в 3-4 каплях дистиллированной воды и в 1 капле раствора проверяют полноту удаления иона аммония реактивом Несслера. Если  $NH_4^+$  полностью не удален, операцию повторяют до полного удаления иона аммония из раствора.

### Частные аналитические реакции ионов $Ba^{2+}$

**1.3.1. Хромат калия**  $K_2CrO_4$  и **дихромат калия**  $K_2Cr_2O_7$  дают с ионами  $Ba^{2+}$  желтый кристаллический осадок  $BaCrO_4$ :



Осадок  $BaCrO_4$  не растворяется в  $CH_3COOH$ , но растворяется в сильных кислотах  $HNO_3$ ,  $HCl$ . Осаждение ионов  $Ba^{2+}$  раствором  $K_2Cr_2O_7$  не идет до конца вследствие частичного растворения  $BaCrO_4$  в сильной кислоте, которая образуется в результате реакции (см. уравнение). При добавлении  $CH_3COONa$  сильная кислота замещается на слабую  $CH_3COOH$ , в которой  $BaCrO_4$  не растворяется.



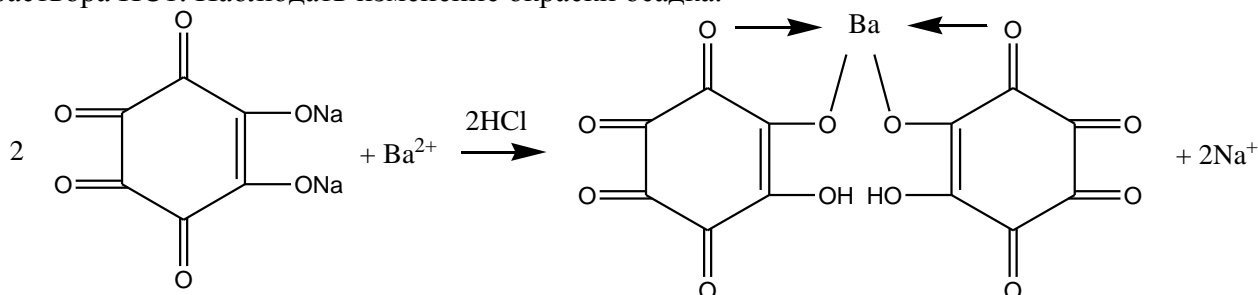
При этом образуется буферная смесь ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ ) с pH = 4 – 5, обеспечивающая полноту осаждения  $BaCrO_4$ . В отличие от  $BaCrO_4$  ( $K_S^0 = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ) осадок  $SrCrO_4$  ( $K_S^0 = 3,6 \cdot 10^{-5}$ ) растворяется в  $CH_3COOH$ , поэтому не может быть осажден при данном значении pH. Осадок  $CaCrO_4$  ( $K_S^0 = 7,1 \cdot 10^{-4}$ ), являясь наиболее растворимым, также не осаждается при данных условиях. Следовательно, эта реакция может быть использована как для обнаружения иона  $Ba^{2+}$  в присутствии ионов  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ , так и для отделения иона  $Ba^{2+}$  от этих ионов.

**Выполнение реакций.** К 2–3 каплям  $BaCl_2$  прибавить 1–2 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Полученный осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в  $HCl$  или  $HNO_3$  и в  $CH_3COOH$ , прибавив к осадку по 3–4 капли 2 М раствора кислоты. В другую пробирку поместить 2–3 капли раствора  $BaCl_2$ , прибавить 4–5 капель раствора  $K_2Cr_2O_7$  и 2–3 капли раствора  $CH_3COONa$ .

Условия проведения реакции – слабокислая среда, при наличии ацетатного буферного раствора. Реакции мешает присутствие катионов  $Pb^{2+}$ .

**1.3.2. Родизонат натрия**  $H_2C_6O_6$  с ионами бария образует красно-бурый осадок родизоната бария  $BaC_6O_6$ , который при действии  $HCl$  становится розово-красным вследствие превращения в гидрородизонат бария:

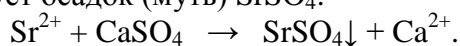
**Выполнение реакции.** На фильтровальную бумагу нанести каплю раствора  $\text{BaCl}_2$  и каплю реактива. На красно-бурое пятно образовавшегося осадка подействовать каплей 0,5 М раствора  $\text{HCl}$ . Наблюдать изменение окраски осадка.



**1.3.3. Реакция окрашивания пламени.** Летучие соли бария окрашивают бесцветное пламя в зеленый цвет.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{Sr}^{2+}$

**1.3.4. Гипсовая вода** (насыщенный раствор гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) с катионами  $\text{Sr}^{2+}$  образует осадок (муть)  $\text{SrSO}_4$ :

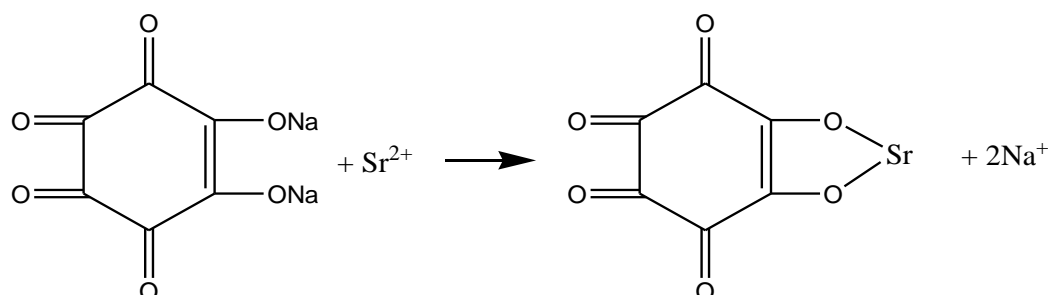


Появление мути  $\text{SrSO}_4$  объясняется малой концентрацией ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в гипсовой воде за счет незначительной растворимости  $\text{CaSO}_4$ .

**Выполнение реакции.** К 2–3 каплям  $\text{SrCl}_2$  прибавить 3–4 капли гипсовой воды, нагреть при перемешивании до появления белой мути.

Условия проведения реакции – в отсутствие ионов  $\text{Ba}^{2+}$ . Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  с гипсовой водой дают осадок  $\text{BaSO}_4$ , который образуется лучше, чем  $\text{SrSO}_4$  ( $K_S^0(\text{BaSO}_4) < K_S^0(\text{SrSO}_4)$ )

**1.3.5. Родизонат натрия**  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$  с ионами  $\text{Sr}^{2+}$  в нейтральной среде дает красно-бурый осадок  $\text{SrC}_6\text{O}_6$ , растворимый в  $\text{HCl}$ :

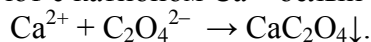


**Выполнение реакции.** На фильтровальную бумагу нанести каплю раствора  $\text{SrCl}_2$  и каплю реактива. На красно-бурое пятно осадка подействовать каплей раствора  $\text{HCl}$ . Наблюдать обесцвечивание.

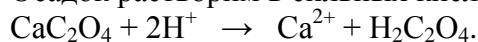
**1.3.6. Реакция окрашивания пламени.** Летучие соли стронция окрашивают бесцветное пламя в карминно-красный цвет.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{Ca}^{2+}$

**1.3.7. Оксалат аммония**  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и другие растворимые соли щавелевой кислоты образуют с катионом  $\text{Ca}^{2+}$  белый кристаллический осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :



Осадок растворим в сильных кислотах  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ :



но не растворяется в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Выполнение реакций.** К 2–3 каплям раствора  $\text{CaCl}_2$  прибавить 1–2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Осадок разделить на две части и исследовать его растворимость в  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Условия проведения реакции – в нейтральной или слабокислой среде в отсутствие катионов  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$ .

### 1.3.8. Открытие $Ca^{2+}$ с помощью индикатора **хрома темно-синего**.

В присутствии аммонийной буферной смеси ( $pH=9,2$ ) раствор, содержащий ионы кальция, при добавлении хрома темно-синего окрашивается в малиновый или вишневый цвет. Реакции мешают металлы, дающие комплексные соединения с кислотным хромом темно-синим.

**1.3.9. Реакция окрашивания пламени.** Соли кальция окрашивают бесцветное пламя в кирпично-красный цвет.

**1.3.10.** Важное значение в анализе имеют также реакции катионов II аналитической группы с карбонатом аммония, оксалатом аммония, гидрофосфатом натрия.

## Лабораторная работа №2

### III, IV, V группа катионов, аналитические реакции

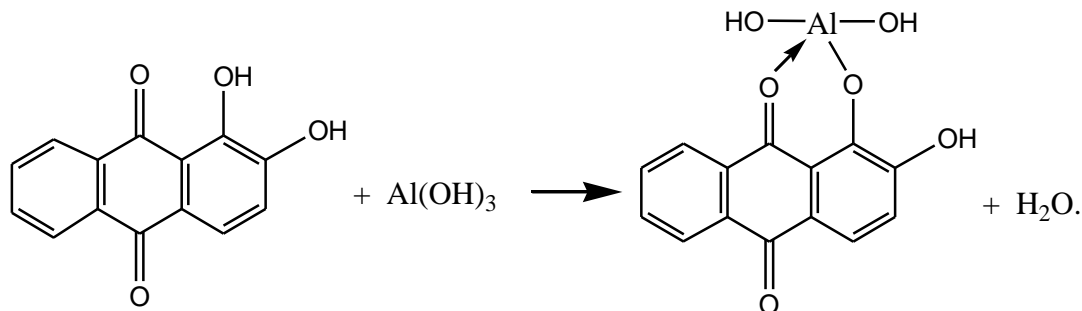
#### Общая характеристика катионов III группы

К третьей группе относят катионы  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства. Соли катионов III группы подвергаются гидролизу, при этом соли катионов  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  и очень слабых летучих кислот (сульфиды, карбонаты) гидролизуются полностью и не могут существовать в водных растворах.

Катионы  $Zn^{2+}$  и  $Al^{3+}$ , будучи образованными элементами с законченными 8- и 18-электронными внешними уровнями, имеют постоянную степень окисления и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях.

#### 1. Частные аналитические реакции ионов $Al^{3+}$

**Ализарин** (1,2-диоксиантрахинон)  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$  образует с гидроксидом алюминия малорастворимое внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета – «алюминиевый лак»:



Выполнению реакции мешает присутствие гидроксидов  $Zn(OH)_2$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_2$ , которые с ализарином также дают окрашенные «лаки». В ходе анализа смеси катионов III группы ион цинка (II) образует комплекс  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ , а ион хрома (III) окисляется до  $CrO_4^{2-}$ , поэтому обнаружению  $Al^{3+}$  не мешают. Другие мешающие ионы можно предварительно связать действием  $K_4[Fe(CN)_6]$  в труднорастворимый комплекс (капельный метод). Предел обнаружения реакции 0,5 мкг.

#### Выполнение реакций:

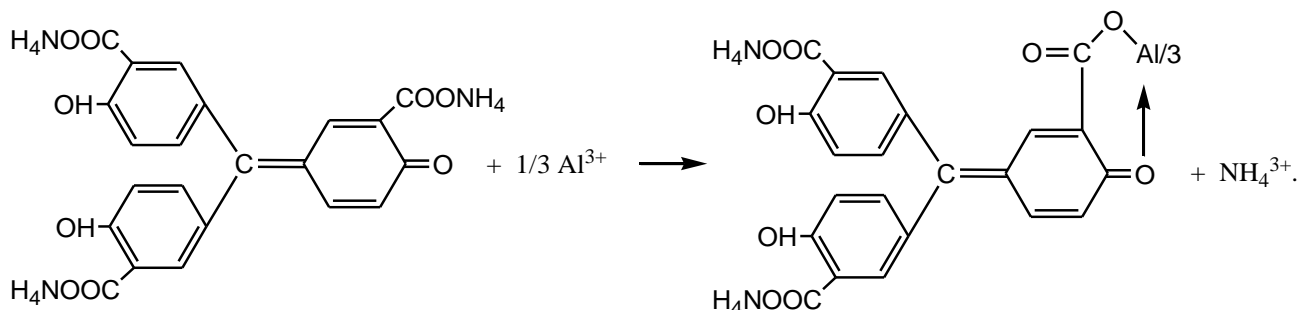
а. В пробирку поместить 2–3 капли раствора соли алюминия и несколько капель 2 М раствора  $NH_4OH$  до образования осадка  $Al(OH)_3$ . Нагреть и добавить 3–4 капли раствора ализарина. Осадок  $Al(OH)_3$  окрашивается в ярко-красный цвет.

б. Эту реакцию можно выполнять капельным методом. На полоску фильтровальной бумаги нанести каплю раствора соли алюминия. Когда раствор впитается в бумагу, подержать полоску над открытой склянкой с концентрированным раствором аммиака. На

влажное пятно нанести каплю ализарина и вновь обработать его парами аммиака. Подсушить пятно до перехода фиолетовой окраски ализарина в желтую, на фоне которой наблюдается ало-красное пятно «алюминиевого лака».

**2. Аллюминон** (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты) с гидроксидом алюминия образует красные хлопья «алюминиевого лака».

Реакция протекает медленно. Ее проведению мешает присутствие катионов  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , которые дают аналогичный «лак», разрушаемый при действии  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

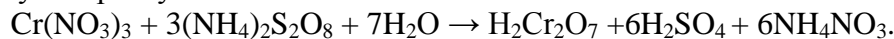


**Выполнение реакций.** К 2 каплям раствора соли алюминия, подкисленного уксусной кислотой, прибавить 1–2 капли 0,01 % раствора аллюминона, нагреть на водяной бане и прибавить раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до появления запаха аммиака и 2–3 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Важное значение в анализе имеют также реакции с ацететом натрия, гидрофосфатом натрия, сульфидом аммония.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{Cr}^{3+}$

**3. Окисление** иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кислой среде действием **персульфата аммония**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (в присутствии катализатора  $\text{AgNO}_3$ ) позволяет получить ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , который имеет желто-оранжевую окраску.



В пробирку помещают раствор, содержащий ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , 5 капель 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , небольшое количество персульфата аммония (сухого) и 1-2 капли  $\text{AgNO}_3$ . Раствор нагревают до кипения. Появление желтой окраски указывает на присутствие ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

**4. Образование перекиси хрома  $\text{CrO}_5$ .**

При действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на подкисленный раствор дихромат-иона образуется пероксокислота (надхромовая) синего цвета:



Перекись хрома легко разлагается в водном растворе до  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{O}_2$ , поэтому ее экстрагируют органическим растворителем, в котором она более устойчива, чем в воде. Реакцию необходимо вести без нагревания. При выполнении реакции должны отсутствовать другие окислители. Реакция очень специфична и используется как проверочная при определении  $\text{Cr}^{3+}$ .

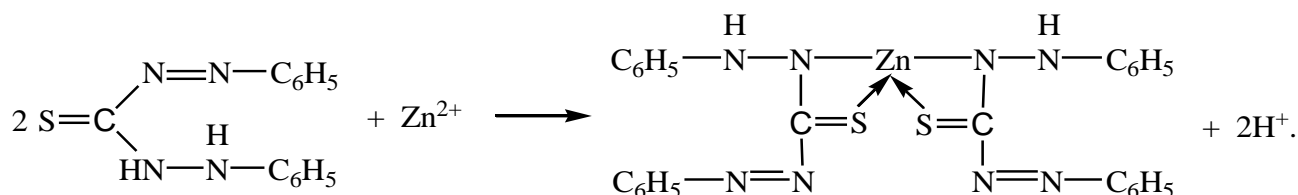
**Выполнение реакции.** Раствор, полученный в п. 1.4.4. охлаждают, добавляют к нему 10 капель амилового спирта, 3-4 капли перекиси водорода и встряхивают. В присутствии хрома слой органического растворителя окрашивается в синий цвет вследствие образования перекиси хрома.

**5.** Важное значение в анализе имеют также реакции  $\text{Cr}^{3+}$  с ацететом натрия гидрофосфатом натрия, окислительно-восстановительные реакции с бромной водой, перманганатом калия и др.

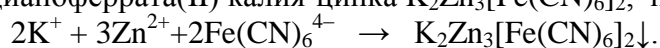
### Частные аналитические реакции ионов $\text{Zn}^{2+}$

**6.** Раствор **дитизона** в хлороформе или четыреххлористом углероде дает с ионами  $\text{Zn}^{2+}$  внутриклеточную соль малиново-красного цвета.

Выполнение реакций. В пробирку поместить 2–3 капли раствора соли цинка, прибавить 2 мл ацетатного буферного раствора и 2–3 капли раствора дитизона в хлороформе. Перемешать и наблюдать малиновое окрашивание обоих слоев. В присутствии ионов цинка слой органического растворителя (CCl<sub>4</sub>) окрашивается в красный цвет. В отсутствие ионов Zn<sup>2+</sup> водный слой окрашивается в оранжевый цвет. Определению мешают Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> и Sn<sup>2+</sup>.



**7 Гексацианоферрат(II) калия** K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] с ионами Zn<sup>2+</sup> образует белый осадок гексацианоферрата(II) калия-цинка K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, нерастворимый в разбавленной HCl:

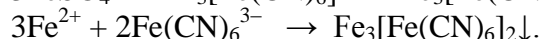
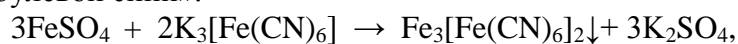


Реакция позволяет открыть Zn<sup>2+</sup>-ион в присутствии Al<sup>3+</sup>-иона.

**Выполнение реакций.** К 2–3 каплям раствора ZnCl<sub>2</sub> прибавить 3–4 капли реактива. Полученный осадок исследовать на растворимость в 2 М HCl.

### Частные аналитические реакции ионов Fe<sup>2+</sup>

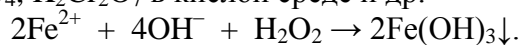
**8. Гексацианоферрат(III) калия** K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] с катионом Fe<sup>2+</sup> образует синий осадок «турнбулевой сини»:



Осадок не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами с образованием Fe(OH)<sub>2</sub>. При избытке реактива осадок приобретает зеленый оттенок. Реакции мешают ионы Fe<sup>3+</sup>, которые при большой концентрации дают с реактивом бурое окрашивание раствора, и ионы Mn<sup>2+</sup> и Bi<sup>3+</sup>, дающие с реактивом слабоокрашенные осадки, растворимые в кислотах.

**Выполнение реакций.** В пробирку поместить 1–2 капли раствора FeSO<sub>4</sub> и прибавить 1 каплю реактива. Полученный осадок разделить на две части, к первой прибавить 1–2 капли 2 М раствора HCl, ко второй – 1–2 капли 2 М раствора щелочи. Условия проведения реакции – с разбавленными растворами в кислой среде, pH = 3.

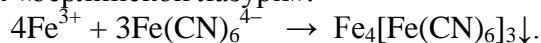
**9. Окисление Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>.** Ион Fe<sup>2+</sup> представляет собой довольно сильный восстановитель и способен окисляться при действии ряда окислителей, например, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в кислой среде и др.



При проведении систематического анализа Fe<sup>2+</sup> следует открыть в предварительных испытаниях, т.к. в процессе разделения групп Fe<sup>2+</sup> может окислиться до Fe<sup>3+</sup>.

### Частные аналитические реакции ионов Fe<sup>3+</sup>

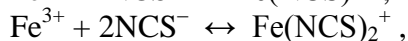
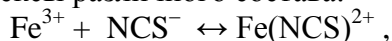
**10. Гексацианоферрат(II) калия** K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] с катионами Fe<sup>3+</sup> образует темно-синий осадок «берлинской лазури»:



Осадок практически не растворяется в кислотах, но разлагается щелочами с образованием Fe(OH)<sub>3</sub>. В избытке реактива осадок заметно растворяется.

**Выполнение реакции.** К 1–2 каплям раствора FeCl<sub>3</sub> прибавить 1 каплю реактива. Полученный осадок разделить на две части. К одной части прибавить 2–3 капли 2 М раствора HCl, к другой – 1–2 капли 2 М раствора NaOH, перемешать.

**11. Тиоцианат (роданид) калия** KNCS с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  образует комплекс кроваво-красного цвета. В зависимости от концентрации тиоцианата могут образовываться комплексы различного состава:



Реакция обратима, поэтому реактив берется в избытке. Определению мешают ионы, образующие с  $\text{Fe}^{3+}$  устойчивые комплексы, например, фторид-ионы, соли фосфорной, щавелевой и лимонной кислот.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{Mn}^{2+}$

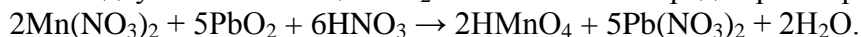
**12. Окисление** висмутатом натрия  $\text{NaBiO}_3$ , протекает по уравнению:



Реакция идет на холоду.

**Выполнение реакции:** к 1-2 каплям раствора соли марганца прибавляют 3-4 капли 6 М раствора  $\text{HNO}_3$  и 5-6 капель  $\text{H}_2\text{O}$ , после чего вносят лопаточкой немного порошка  $\text{NaBiO}_3$ , перемешав содержимое пробирки, дают постоять 1-2 минуты, центрифугируют для отделения избытка висмутата натрия. В присутствии  $\text{Mn}^{2+}$  раствор становится фиолетовым в результате образования марганцевой кислоты, которая является одним из наиболее сильных окислителей.

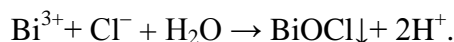
**13. Окисление** двуокисью свинца  $\text{PbO}_2$  в азотнокислой среде при нагревании:



**Выполнение реакции:** Берут немного порошка  $\text{PbO}_2$  и помещают в пробирку, туда же добавляют 4-5 капель 6 М  $\text{HNO}_3$ , нагревают при перемешивании. Появление фиолетовой окраски свидетельствует о наличии  $\text{Mn}^{2+}$ .

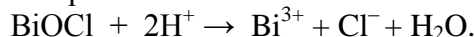
### Частные аналитические реакции ионов $\text{Bi}^{3+}$

**1.5.8. Гидролиз** – одна из характерных реакций катиона  $\text{Bi}^{3+}$ . При разбавлении растворов солей висмута –  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  и особенно  $\text{BiCl}_3$  – выпадает белый осадок основной соли:



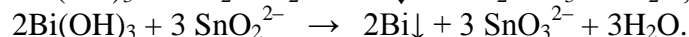
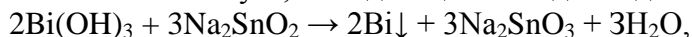
Формула  $\text{BiOCl}$  (и другие аналогичные формулы, например  $\text{SbOCl}$ ) отражает не реальный, а формальный состав осадка, так как иона  $\text{BiO}^+$  не существует.

Полученный осадок растворяется в сильных кислотах:



**Выполнение реакций.** 1–2 капли раствора  $\text{BiCl}_3$  сильно разбавить водой. К полученному осадку прибавить несколько капель 2 М раствора  $\text{HCl}$  до растворения осадка.

**1.5.9. Станниты натрия**  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$  и калия  $\text{K}_2\text{SnO}_2$  восстанавливает в щелочной среде ион  $\text{Bi}^{3+}$  до металлического висмута, выпадающего в виде осадка черного цвета:



**Выполнение реакций.** В отдельной пробирке приготовить раствор станнита натрия. Для этого к 2–3 каплям раствора  $\text{SnCl}_2$  прибавить избыток 2М раствора  $\text{NaOH}$  до растворения первоначально образовавшегося осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . К полученному щелочному раствору прибавить 2 капли раствора  $\text{BiCl}_3$ .

**1.5.10.** Важное значение в анализе имеют реакции катионов висмута с аммиаком, бихроматом калия, гидрофосфатом натрия, иодидом калия.

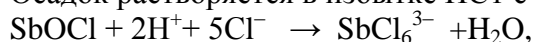
### Частные аналитические реакции ионов сурьмы (III)

В солянокислом растворе ионы Sb (III) присутствуют в виде комплексов  $\text{SbCl}_6^{3-}$

**1.5.14. Гидролиз** солей сурьмы идет даже при небольшом разбавлении их водой с образованием основных солей белого цвета:

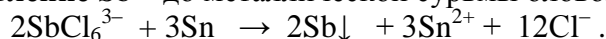


Осадок растворяется в избытке  $\text{HCl}$  с образованием соответствующих комплексов:



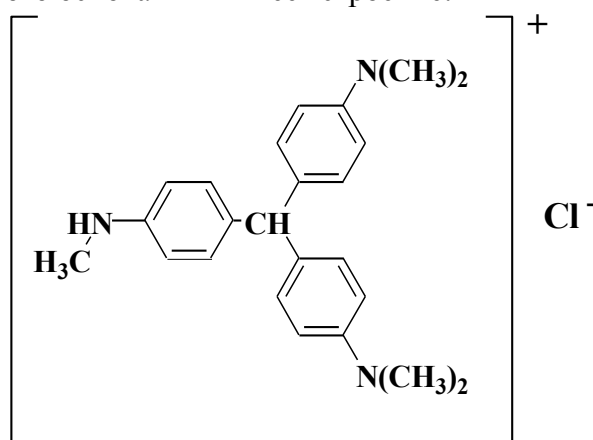
**Выполнение реакции.** 3–4 капли солей Sb (III) разбавить водой. Полученный осадок разделить на две части и исследовать на растворимость в растворах  $\text{HCl}$ .

**1.5.15. Восстановление**  $\text{Sb}^{3+}$  до металлической сурьмы оловом.



**Выполнение реакции.** На кусочек оловянной фольги поместить каплю солянокислого раствора соли сурьмы (III) и дать постоять. Через некоторое время образуется черное пятно металлической сурьмы, которое не исчезает при обработке его свежеприготовленным раствором висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ .

**1.5.16. Действие метилового фиолетового.** Метилловый фиолетовый представляет собой хлорид органического основания и имеет строение:



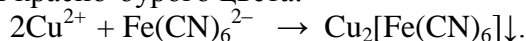
Для выполнения этой реакции необходимо окислить  $\text{Sb}^{3+}$  до  $\text{Sb}^{5+}$ . В присутствии  $\text{Sb}^{5+}$  появляется суспензия кристаллов соли, образованной органическим катионом красителя с анионом  $[\text{SbCl}_6]^-$ , окрашенная в фиолетовый цвет.

**Выполнение реакции.** К 2-3 каплям раствора, содержащего ионы  $\text{Sb}^{3+}$ , приливают 2-3 капли концентрированной  $\text{HCl}$  и 2-3 капли 1 М раствора нитрита калия  $\text{KNO}_2$  для окисления трехвалентной сурьмы в пятивалентную. Содержимое пробирки выдерживают не менее 1 мин. для завершения реакции, прибавляют 1 мл насыщенного раствора мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  до прекращения вспенивания. Полученный раствор разбавляют до 3-5 мл водой, а затем прибавляют 3-4 капли 0,06 % водного раствора метилового фиолетового. В присутствии сурьмы возникает фиолетовая или темно-синяя окраска. В отсутствие сурьмы раствор имеет желто-зеленую окраску.

**1.5.17.** В анализе находят применение реакции  $\text{Sb}^{3+}$  с фосфорномолибденовой кислотой  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , тетраиодомеркуратом калия  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ , оксихинолином, тиосульфатом натрия.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{Cu}^{2+}$

**1.6.1. Гексацианоферрат(II) калия**  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  осаждает ион  $\text{Cu}^{2+}$  в виде гексацианоферрата(II) меди красно-бурого цвета:



Осадок не растворяется в разбавленных кислотах, но разлагается щелочами с образованием  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

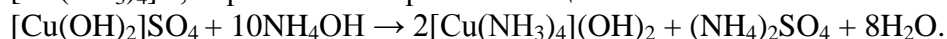
**Выполнение реакции.** К 2–3 каплям раствора  $\text{CuSO}_4$  прибавить 1–2 капли реактива. Осадок разделить на две части, к одной прибавить 2–3 капли 2 М раствора  $\text{HCl}$ , к другой – 2–3 капли 2 М раствора  $\text{NaOH}$ .

**1.6.2. Тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**  при нагревании осаждает сульфид одновалентной меди:



**Выполнение реакции.** В пробирку поместить 2–3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$ , прибавить 4–5 капель воды, 2–3 капли 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (до явно кислой реакции) и полутора кратное количество насыщенного раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Перемешать, нагреть. Образование темно-бурого осадка смеси  $\text{Cu}_2\text{S}$  с серой свидетельствует о присутствии меди в растворе. Так как  $\text{Cd}^{2+}$  при действии тиосульфата натрия в кислой среде не образует осадка сульфида, эта реакция может быть использована для отделения  $\text{Cu}^{2+}$  от  $\text{Cd}^{2+}$ .

**1.6.3. Раствор аммиака**, взятый без избытка, образует с раствором соли меди осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  сине-зеленого цвета. Осадок растворим в разбавленных кислотах и в избытке аммиака. При растворении в избытке аммиака образуется комплексное соединение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , окрашенное в ярко-синий цвет.

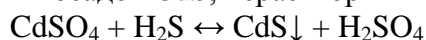


**Выполнение реакции.** К 5–6 каплям раствора, содержащего ионы меди, прибавляют 2–3 капли концентрированного аммиака и взбалтывают. Интенсивно-синяя окраска раствора указывает на присутствие ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

**1.6.4. Реакция окрашивания пламени.** Соли меди окрашивают бесцветное пламя горелки в синий или зеленый цвет.

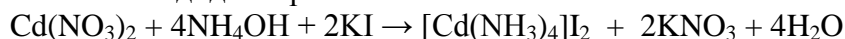
### Частные аналитические реакции ионов $\text{Cd}^{2+}$

**1.6.8. Сероводород  $\text{H}_2\text{S}$**  в кислых, нейтральных и щелочных растворах (при  $\text{pH} \geq 0,5$ ) образует с ионами кадмия желтый осадок  $\text{CdS}$ , нерастворимый в едких щелочах и сульфиде.



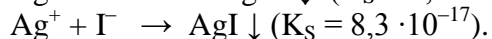
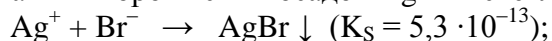
В присутствии ионов меди реакцию проводят так: нейтральный или слабокислый раствор нагревают и прибавляют к нему свежеприготовленный раствор сероводорода до полного осаждения  $\text{CuS}$  и  $\text{CdS}$ . Осадок отделяют и нагревают со смесью: 5 капель 2 М раствора  $\text{HCl}$  и 5 капель воды, при этом сульфид кадмия растворяется, а сульфид меди остается в осадке. Отделив осадок, центрифугат в 2 раза разбавляют водой и действуют сероводородной водой, образование желтого осадка свидетельствует о наличии кадмия.

**1.6.9. Иодид калия  $\text{KI}$**  (избыток) в присутствии избытка  $\text{NH}_4\text{OH}$  образует белый осадок комплексной соли иодида тетраамминкобальта:



### Частные аналитические реакции ионов $\text{Ag}^+$

**1.2.1. Растворы бромидов и иодидов** (ионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ ) дают с ионом  $\text{Ag}^+$  белый или желтоватый творожистый осадок  $\text{AgBr}$  и светло-желтый творожистый осадок  $\text{AgI}$ :



Осадки не растворяются в  $\text{HNO}_3$ .  $\text{AgBr}$  незначительно растворяется в  $\text{NH}_4\text{OH}$ .  $\text{AgI}$  в растворе аммиака не растворяется.

**Выполнение реакций.** В две пробирки поместить по две капли раствора  $\text{AgNO}_3$  и прибавить в одну пробирку 1–2 капли раствора  $\text{KBr}$ , в другую – 1–2 капли раствора  $\text{KI}$ . Каждый осадок разделить на две части и исследовать растворимость осадков в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , добавляя по 2–3 капли реактива при перемешивании.

**1.2.2. Восстановление  $\text{Ag}^+$  до металлического серебра.**

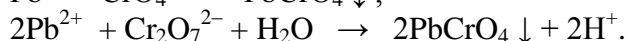
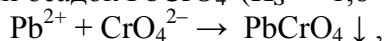
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  равен 0,80 В. Поэтому ионы серебра можно восстановить до металлического серебра различными восстановителями, например:



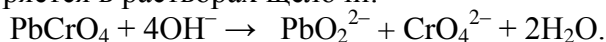
Реакция выполняется капельным методом. На полоску бумаги наносят каплю раствора соли серебра. при этом на бумаге образуется осадок  $\text{AgCl}$ , осадок тщательно промывают, затем наносят каплю  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Признаком присутствия  $\text{Ag}^+$  является моментальное почернение пятна под действием щелочи.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{Pb}^{2+}$

**1.2.3. Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и дихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с ионами  $\text{Pb}^{2+}$  образуют желтый осадок  $\text{PbCrO}_4$  ( $K_S^0 = 1,8 \cdot 10^{-14}$ ):**

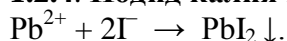


Осадок  $\text{PbCrO}_4$  мало растворим в  $\text{HNO}_3$ , не растворяется в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , но легко растворяется в растворах щелочи:



**Выполнение реакций.** В две пробирки поместить по 2–3 капли раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и прибавить в одну пробирку 1–2 капли раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , в другую—1–2 капли раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Исследовать растворимость полученного осадка в 2 М растворах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , прибавляя к осадку по 3–4 капли реактива. Условия проведения реакции – среда должна быть нейтральной или слабокислой.

**1.2.4. Иодид калия  $\text{KI}$  дает с ионами  $\text{Pb}^{2+}$  желтый осадок  $\text{PbI}_2$ :**



Выполнение реакции. К 1–2 каплям раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  прибавить 1–2 капли раствора  $\text{KI}$ . К полученному осадку прибавить несколько капель воды, 2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и нагревать на водяной бане в течение 1–2 мин до растворения осадка. При резком охлаждении раствора под струей холодной воды наблюдать образование блестящих золотистых кристаллов.

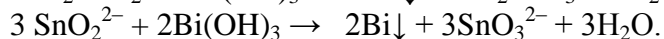
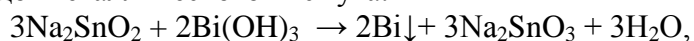
Условия проведения реакции – слабокислая среда,  $\text{pH} = 3\div 5$ ; реактив нельзя брать в избытке во избежание растворения осадка вследствие образования комплексного иона  $\text{PbI}_4^{2-}$ . Реакция является специфической на ион  $\text{Pb}^{2+}$ .

**1.2.5.** Важное значение в анализе имеют также реакции катионов I аналитическое группы с едкими щелочами, гидрофосфатом натрия.

### Частные аналитические реакции ионов $\text{Sn}^{2+}$

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  равен +0,15 В. Следовательно  $\text{Sn}^{2+}$  является довольно сильным восстановителем.

**1.4.9. Соединения висмута(III)** восстанавливаются солями олова (II) в щелочной среде до металлического висмута:



Образование черного осадка металлического висмута свидетельствует о наличии в растворе иона  $\text{Sn}^{2+}$ .

**Выполнение реакций.** Приготовить в пробирке раствор  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ . Для этого к 2–3 каплям 1 М раствора  $\text{SnCl}_2$  прибавить 8–10 капель 2М раствора  $\text{NaOH}$  (на холоде) до растворения первоначально выпавшего осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  с образованием станнита. К полученному раствору прибавить 2–3 капли раствора соли висмута (III), перемешать. Выпадает черный осадок  $\text{Bi}$ .

## Лабораторная работа № 3.

### Качественные реакции I, II, III группы анионов

Анионы образуют в основном р-элементы В, С, Si, N, P, As, Sb, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, а также некоторые d-элементы (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn и др.). Высокую способность к образованию анионов имеют р-элементы, расположенные в верхнем правом углу таблицы Д. И. Менделеева – фтор, хлор, бром, йод, сера и др. Из-за того, что р-элементы могут иметь переменную степень окисления, они способны образовывать разные кислоты, причём сила кислот возрастает с увеличением степени окисления элемента. Большинство р-элементов образуют кислородные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и т.п.), только элементы VIA и VIIA подгрупп образуют бескислородные кислоты: HF, HCl, HBr,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.

По окислительно-восстановительным свойствам анионы разделяют на такие группы:

– анионы-окислители, в которых элемент имеет высшую степень окисления ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.);

– анионы-восстановители, которые содержат химический элемент с наименьшей степенью окисления ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ); нейтральные анионы не проявляют ни окислительных, ни восстановительных свойств, например  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Но ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  в составе концентрированной серной кислоты могут проявлять свойства окислителя.

Некоторые анионы ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) могут проявлять и восстановительные, и окислительные свойства в зависимости от условий проведения реакций.

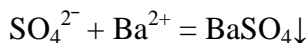
В аналитической классификации анионов использована способность разных анионов образовывать нерастворимые в воде соли бария и серебра. По этой классификации все анионы делят на три группы: I группа анионов – соли бария в воде не растворяются:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а также некоторые анионы органических кислот: тартрат-анионы  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ , цитрат-анионы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ . Анионы I аналитической группы образуют не растворимые в воде осадки бариевых солей, которые растворимы в кислотах, за исключением сульфата бария. Поэтому осаждение анионов I аналитической группы проводят в нейтральной или слабощелочной среде. Анионы I аналитической группы (кроме  $\text{F}^-$ ) образуют с ионами серебра осадки солей, растворимые в азотной кислоте (отличие от анионов II группы). Для анионов I группы не растворяются в воде также соли свинца. Анионы I группы в растворах бесцветны (кроме некоторых анионов d-элементов, например  $\text{CrO}_4^{2-}$  жёлтого цвета,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  оранжевого цвета,  $\text{MnO}_4^-$  красно-фиолетового цвета). II группа анионов – соли серебра не растворяются в воде и азотной кислоте:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  (бензоат-анион). Анионы I группы также дают осадки серебряных солей, но эти осадки растворимы в азотной кислоте, поэтому в присутствии  $\text{HNO}_3$  осаждение анионов I группы не происходит. Анионы II группы в растворе бесцветны, но легко поляризуются, создавая окрашенные соединения с катионами р-элементов и d-элементов. Бариевые соли анионов II группы растворимы в воде (отличие от анионов I группы).

III группа анионов – соли бария и серебра растворимы в воде:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , салицилат-анион. Общего группового реагента эти анионы не имеют. Анионы III группы в растворе бесцветны.

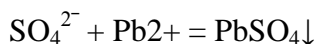
Большинство анионов определяют дробным методом. Групповые реагенты применяют только при определении групп анионов, что избавляет от необходимости в случае отрицательной реакции с групповыми реагентами искать в растворе анионы соответствующей группы.

#### *Реакции анионов первой аналитической группы*

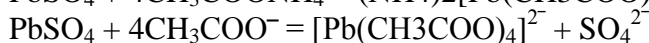
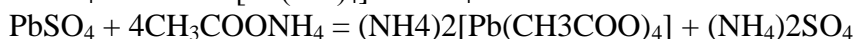
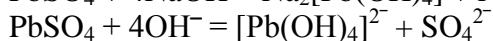
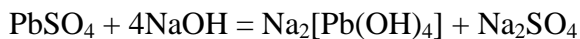
Фармакопейная реакция с растворами солей бария. Ионы бария с сульфат-анионами образуют не растворимый в кислотах и щелочах осадок  $\text{BaSO}_4$  белого цвета:



Реакция с ионами свинца. Сульфат-анионы с ионами свинца образуют белый осадок  $\text{PbSO}_4$ :



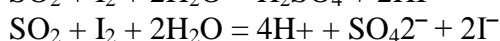
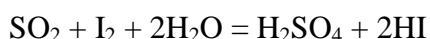
Осадок  $\text{PbSO}_4$  растворимый при нагревании в щелочах и ацетате аммония:



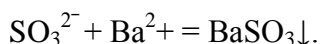
Действие минеральных кислот. При действии минеральных кислот на сульфит-анионы образуется сернистая кислота, которая разлагается на диоксид серы и воду:



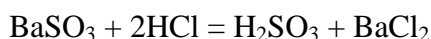
Диоксид серы можно обнаружить по характерному резкому запаху горелой серы или же по реакции обесцвечивания раствора йода или  $\text{KMnO}_4$ :



Действие солей бария. Хлорид бария из нейтральных растворов, которые содержат сульфит-анионы, осаждает белый осадок сульфита бария:

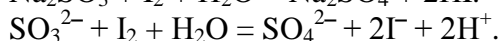
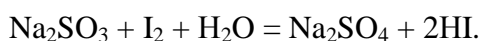


Осадок хорошо растворяется в минеральных кислотах, например, растворяется в разбавленной  $\text{HCl}$ :



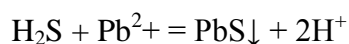
При растворении сульфита бария в соляной кислоте может оставаться большее или меньшее количество осадка, который не растворился. Это означает, что сульфит частично окислился до сульфата, а сульфат бария практически не растворяется в кислотах. Следует иметь в виду, что хлорид бария не образует осадка с сульфит-анионами в кислых растворах.

**Действие окислителей. Окислители (перманганат калия, бромная вода, раствор йода) окисляют сульфит-анионы до сульфат-анионов, при этом обесцвечиваются растворы указанных реагентов. Пример:**



**Действие восстановителей. При действии восстановителей, например металлического цинка в кислой среде, сульфиты восстанавливаются до сероводорода.**

Сероводород, который выделяется, легко обнаружить по запаху или по почернению бумаги, смоченной раствором соли свинца:



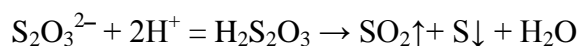
Действие сероводорода. При пропуске сероводорода в подкисленные растворы сульфитов выпадает в осадок свободная сера:



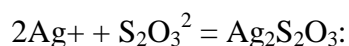
**Следует помнить, что пребывание в кислых растворах одновременно сернистой кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) и сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) невозможно. Одновременно они могут находиться лишь в щелочных растворах.**

Действие органических красителей. Фуксин и малахитовый зелёный (и некоторые другие органические красители) обесцвечиваются нейтральными растворами сульфитов. Кислые растворы сначала нейтрализуют гидрокарбонатом натрия, а щелочные – пропуская углекислого газа до обесцвечивания фенолфталеина.

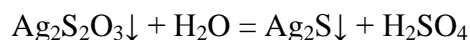
Действие минеральных кислот (реакция фармакопейная). Минеральные кислоты при действии на тиосульфат-анионы образуют тиосерную кислоту, которая разлагается на воду, диоксид серы и свободную серу:



Действие раствора нитрата серебра (реакция фармакопейная). Тиосульфат-анион образует с ионами серебра белый осадок  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



Белый осадок  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  разлагается, образуя чёрный осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ :

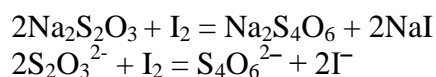


Действие солей бария. Тиосульфат-анионы с ионами бария образуют белый осадок:  
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaS}_2\text{O}_3\downarrow$

Осадок растворим в минеральных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) с одновременным образованием осадка свободной серы:



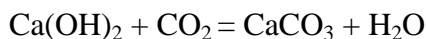
Действие окислителей. Тиосульфаты-анионы окисляются раствором йода, при этом раствор йода обесцвечивается:



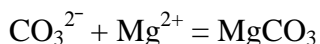
Действие минеральных кислот (реакция фармакопейная). Карбонат-анионы под действием минеральных кислот разлагаются с выделением  $\text{CO}_2$ :



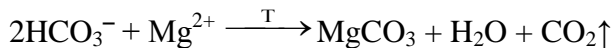
При пропускании  $\text{CO}_2$  через раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (известковую воду) происходит помутнение раствора, потому что образуется  $\text{CaCO}_3$ :



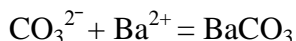
Действие раствора сульфата магния (реакция фармакопейная). Карбонат-анионы с солями магния образуют белый осадок  $\text{MgCO}_3$ :



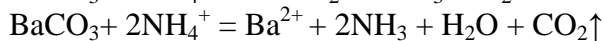
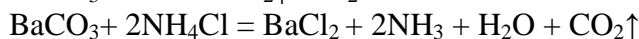
Гидрокарбонаты дают такую же реакцию, только при кипячении:



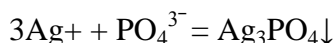
Действие солей бария. Карбонат-анионы с солями бария образуют белый осадок  $\text{BaCO}_3$ :



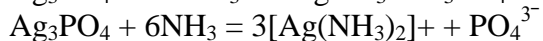
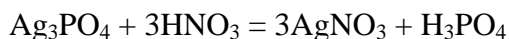
Осадок растворимый в соляной кислоте или азотной кислоте и в солях аммония:



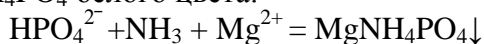
Действие раствора нитрата серебра (реакция фармакопейная). Ионы серебра с фосфат-анионами образуют осадок жёлтого цвета  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ :



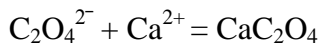
Осадок растворяется в азотной кислоте и растворе аммиака:



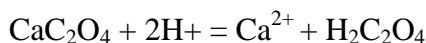
Действие магниезальной смеси (реакция фармакопейная). Фосфат-анионы с магниезальной смесью ( $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) образуют кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  белого цвета:



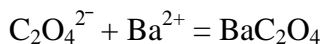
Действие раствора хлорида кальция. Оксалат-анионы с солями кальция образуют белый кристаллический осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :



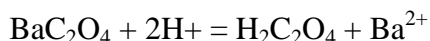
Осадок растворим в минеральных кислотах, не растворяется в уксусной кислоте:



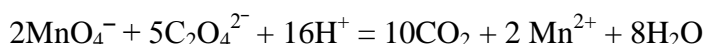
Действие солей бария. Оксалат-анионы с солями бария образуют белый осадок  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ :



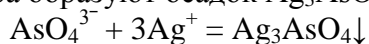
Осадок растворим в минеральных кислотах (при кипячении):



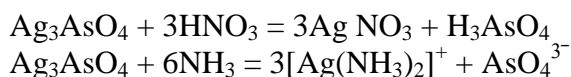
Действие раствора  $\text{KMnO}_4$ . Оксалаты-анионы в кислой среде при нагревании обесцвечивают раствор  $\text{KMnO}_4$ :



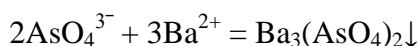
Действие нитрата серебра (реакция фармакопейная). Арсенат-анионы с солями серебра образуют осадок  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  шоколадного цвета:



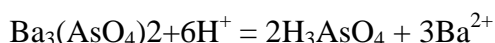
Осадок растворим в  $\text{HNO}_3$  и растворе  $\text{NH}_3$ :



Действие солей бария. Арсенат-анионы с солями бария образуют белый осадок  $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ :



Осадок растворим в минеральных кислотах:

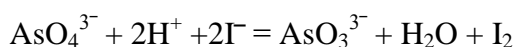


Действие магниальной смеси. Магниальная смесь – это раствор, содержащий такие растворённые вещества:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При добавлении магниальной смеси образует кристаллический осадок  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  белого цвета:

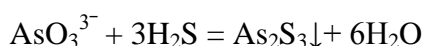


Проведению реакции мешают фосфат-анионы. Арсенит-анионы аналогичной реакции не дают.

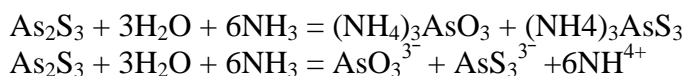
Действие раствора йодида калия. Арсенат-анион в среде концентрированной  $\text{HCl}$  окисляет раствор йодида калия. Йод, который выделяется, окрашивает слой хлороформа в фиолетовый цвет:



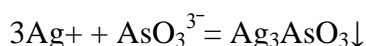
Действие сероводорода или растворов сульфидов (реакция фармакопейная). Арсенит-анионы в кислой среде образуют желтый осадок  $\text{As}_2\text{S}_3$ :



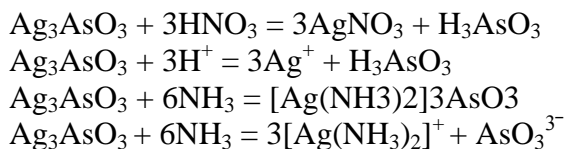
Осадок не растворяется в  $\text{HCl}$ , но растворим в  $\text{NH}_3$ :



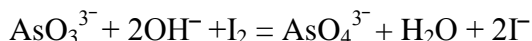
Действие растворов нитрата серебра (реакция фармакопейная). Ионы серебра с арсенит-анионами образуют осадок желтого цвета  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ :



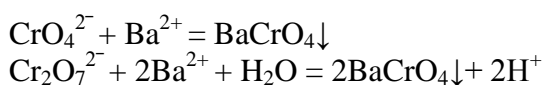
Осадок растворяется в азотной кислоте и растворе аммиака:



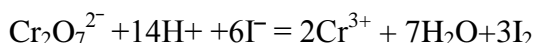
Действие раствора йода. Арсенит-анионы в слабощелочной среде (насыщенный раствор  $\text{NaHCO}_3$ ) обесцвечивают раствор йода:



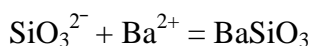
Действие солей бария. Хромат и дихромат-анионы с солями бария образуют жёлтый осадок  $\text{BaCrO}_4$ :



Действие раствора йодида калия. Дихромат-анионы в кислой среде окисляют раствор  $\text{KI}$  до свободного йода, который окрашивает хлороформный слой в красно-фиолетовый цвет:

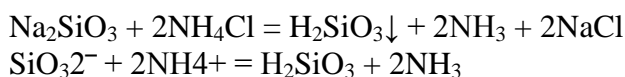


Действие солей бария. Силикат-анионы с солями бария образуют белый осадок  $\text{BaSiO}_3$ :

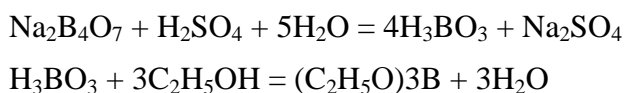


Осадок разлагается под действием кислот и образует осадок переменного состава  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (для упрощения пишут  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ):

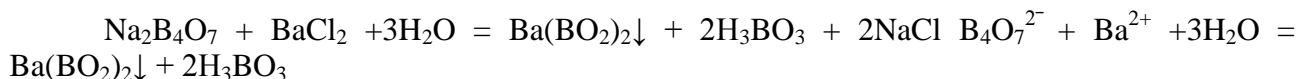
Действие солей аммония. Соли аммония выделяют из раствора кремниевую кислоту:



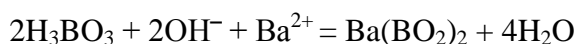
Окраска пламени (реакция фармакопейная). Реакция выполняется "сухим" путем. Тетраборат-анионы или борат-анионы при действии концентрированной серной кислоты с этиловым спиртом образуют этиловый эфир борной кислоты, которая окрашивает пламя в зеленый цвет:



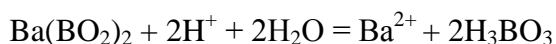
Действие солей бария. Тетраборат-анионы с солями бария образуют белый осадок метабората бария  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ :



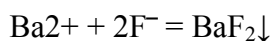
Для более полного осаждения реакцию проводят в щелочной среде:



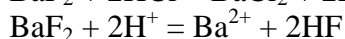
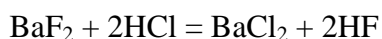
Осадок растворим в минеральных кислотах:



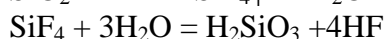
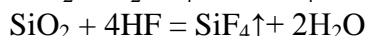
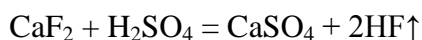
Действие солей бария. Фторид-анионы с солями бария образуют белый осадок  $\text{BaF}_2$ :



Осадок растворяется в минеральных кислотах:

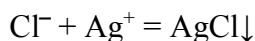


Действие серной кислоты. Образование фторида кремния. При действии серной кислоты на фторид-анионы образуется фтористый водород, который взаимодействует со стеклом пробирки и образует газообразный фторид кремния. Он реагирует с водой и образует гель кремниевой кислоты:

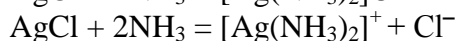
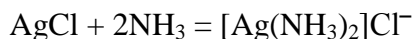


Реакции анионов второй аналитической группы

Действие растворов нитрата серебра (реакция фармакопейная). Хлорид-анионы с ионами серебра образуют белый осадок  $\text{AgCl}$ :

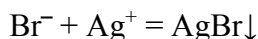


Осадок растворяется в растворе аммиака:

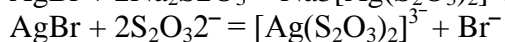


Реакции бромид-анионов

Действие раствора нитрата серебра (реакция фармакопейная). Бромид-анионы с ионами серебра образуют жёлтый осадок  $\text{AgBr}$ :

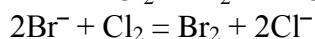
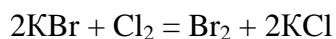


Осадок плохо растворяется в растворе аммиака, хорошо растворяется в растворе тиосульфата натрия, образуя комплексную соль  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ :



Действие окислителей (реакция фармакопейная). При действии окислителей (хлорамин, или хлорная вода, или перманганат калия) в кислой среде бромид-анионы

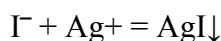
окисляются до свободного брома. Свободный бром окрашивает слой органического растворителя (например, хлороформа) в бурый цвет:



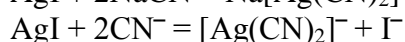
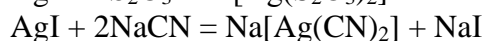
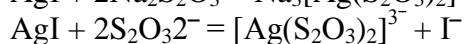
#### Реакции йодид-анионов

Действие раствора нитрата серебра (реакция фармакопейная).

Йодид-анионы с ионами серебра образуют желтый осадок  $\text{AgI}$ :

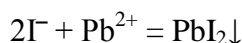


Осадок не растворяется в растворе аммиака (отличие от хлорида и бромида серебра). Йодид серебра растворяется в растворе тиосульфата натрия или цианидах, образуя растворимые в воде комплексные соединения:



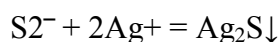
Действие окислителей (реакция фармакопейная). К раствору, который содержит йодид-анионы, прибавляют разбавленную серную кислоту (для создания кислой среды), раствор  $\text{NaNO}_2$  или  $\text{FeCl}_3$  и хлороформ или другой органический растворитель, который не смешивается с водой. При взбалтывании такой смеси слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет йодом, который образовался в результате реакции:

Действие солей свинца. Йодид-анионы с ионами свинца образуют желтый осадок  $\text{PbI}_2$ . Он растворяется при нагревании в подкисленной уксусной кислотой воде, а при охлаждении снова выпадает в виде золотистых чешуек (реакция "золотого дождя"):

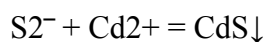


#### Реакции сульфид-анионов

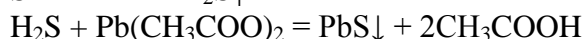
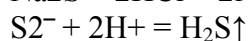
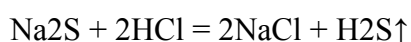
Действие раствора нитрата серебра. Сульфид-анионы с ионами серебра образуют осадок чёрного цвета  $\text{Ag}_2\text{S}$ :



Действие солей кадмия. Сульфид-анионы с ионами кадмия образуют осадок жёлтого цвета  $\text{CdS}$ :



Действие кислот. При действии кислот образуется сероводород, который можно обнаружить по характерному запаху или почернению бумаги, смоченной ацетатом свинца:



Действие раствора нитропрусида натрия. Нитропрусид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  взаимодействует с сульфид-анионами, образуя комплексное соединение  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ , которое имеет красно-фиолетовую окраску:



### Реакции анионов iii аналитической группы

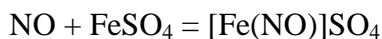
#### Реакции нитрат-анионов

Действие раствора дифениламина (реакция фармакопейная). Нитрат-анионы с дифениламином дают синюю окраску. Этот эффект объясняется так: при действии окислителей на дифениламин сначала образуется бесцветное соединение дифенилбензидин.

Потом дифенилбензидин окисляется, образуя окрашенное в синий цвет соединение, которое имеет такое тривиальное название: "дифенилбензидин фиолетовый":

Действие солей железа (II). Нитрат-анионы в кислой среде восстанавливаются солями железа (II) до оксида азота (II):

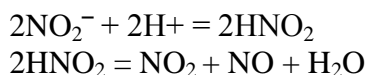
Потом оксид азота(II) образует с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  неустойчивое комплексное соединение, которое имеет темно-коричневую окраску:



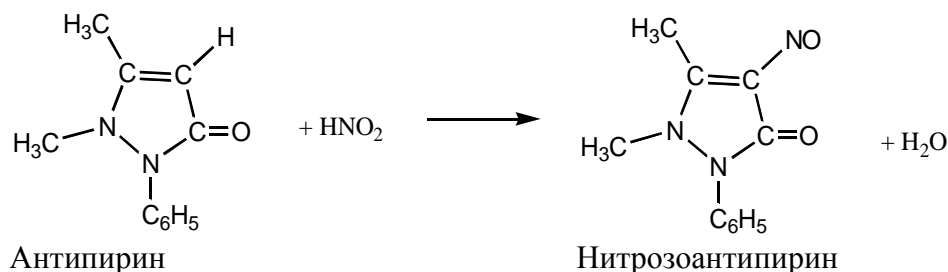
В пробирку с анализируемым раствором вносят кристаллик сульфата железа(II). По стенке пробирки осторожно наливают концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На границе серная кислота – раствор образуется бурое кольцо  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ . Такой эффект дают также анионы  $\text{NO}_2^-$ . Поэтому анионы  $\text{NO}_2^-$  надо удалить (прибавляют  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагревают раствор) прежде, чем определять анионы  $\text{NO}_3^-$ . Действие восстановителей. Нитрат-анионы при действии алюминия или цинка в щелочной среде восстанавливаются до аммиака, который легко обнаружить по запаху или известными химическими реакциями:

#### Реакция нитрит-анионов

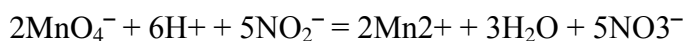
Действие кислот (реакция фармакопейная). Нитрит-анионы при действии кислот образуют азотистую кислоту, которая разлагается на оксиды азота и воду:



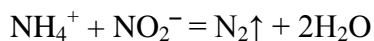
Действие раствора антипирина (реакция фармакопейная). Нитрит-анионы с антипирином образуют в кислой среде нитрозоантипирин зелёного цвета:



Действие раствора перманганата калия. Нитрит-анионы в кислой среде (в отличие от нитрат-анионов) обесцвечивают раствор перманганата калия:

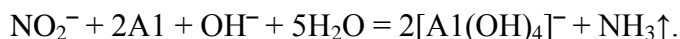


*Действие хлорида аммония. Нитрит-анионы взаимодействуют с хлоридом аммония при нагревании с образованием свободного азота и воды:*



Эта реакция используется для удаления нитрит-анионов из смеси, которая содержит другие анионы.

Действие алюминия в щелочной среде. В щелочной среде алюминий восстанавливает нитрит-анионы до аммиака (аналогично взаимодействуют и нитраты):



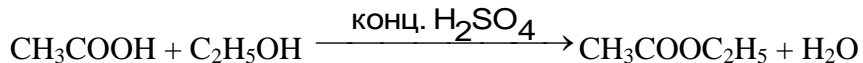
Действие раствора йодида калия. К раствору, который содержит  $\text{NaNO}_2$  прибавляют  $\text{KI}$ , разбавленную серную кислоту (для создания кислой среды) и хлороформ или другой органический растворитель, не смешивающийся с водой. При взбалтывании такой смеси слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет йодом, который образовался в результате реакции:



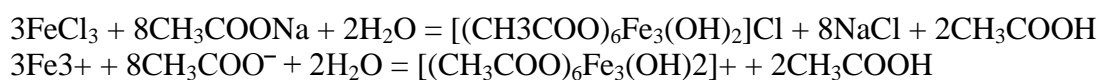
*Реакции анионов органических кислот*

Реакция ацетат-анионов

Реакция этерификации (реакция фармакопейная). При действии на уксусную кислоту этанола в присутствии концентрированной серной кислоты образуется этилацетат с характерным запахом:



Действие раствора хлорида железа(III) (реакция фармакопейная). Ацетат-анионы в нейтральных растворах с ионами железа(III) образуют комплексное соединение бурого цвета  $[(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{Fe}_3(\text{OH})_2]\text{Cl}$ :

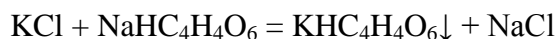


Действие кислот. Ацетат-анионы при действии минеральных кислот образуют уксусную кислоту, которую легко обнаружить по запаху:



Действие раствора хлорида калия (реакция фармакопейная). Тартрат-анионы – это кислотные остатки винной кислоты  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ :

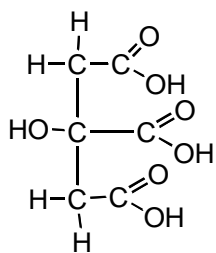
С хлоридом калия тартрат-анионы образуют характерный белый кристаллический осадок  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ :



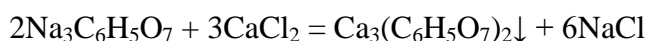
Действие резорцина (реакция фармакопейная). Тартрат-анионы дают с резорцином в присутствии концентрированной серной кислоты красную окраску.

А) Реакции цитрат-анионов

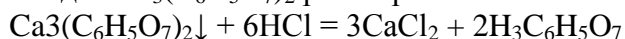
Действие хлорида кальция (реакция фармакопейная). Цитрат-анионы – это кислотные остатки трёхосновной лимонной кислоты  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ :



При добавлении хлорида кальция к нейтральному раствору цитрат-анионов раствор остается прозрачным, при кипячении образуется белый осадок:

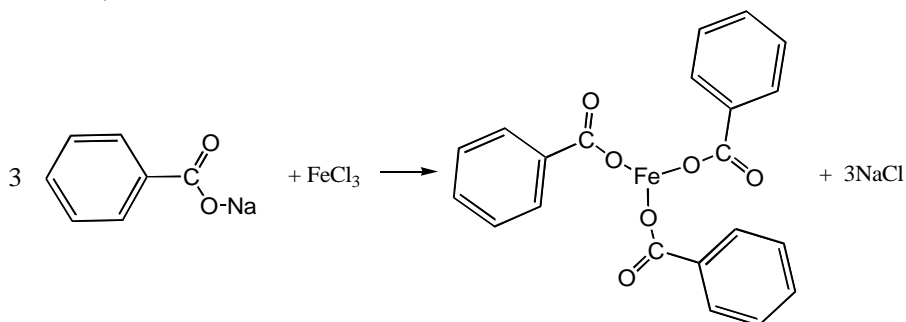


Осадок  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  растворяется в соляной кислоте:

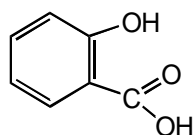


Действие раствора хлорида железа(III) (реакция фармакопейная). Бензоат-анионы – это кислотные остатки бензойной кислоты:

Бензоат-анионы в нейтральной среде с ионами железа (III) образуют осадок розового или жёлтого цвета:

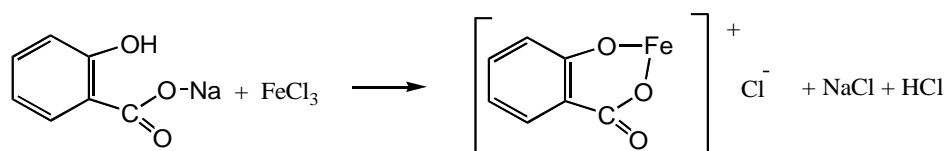


Действие раствора хлорида железа (III) (реакция фармакопейная). Салицилат-анионы – это кислотные остатки салициловой кислоты:

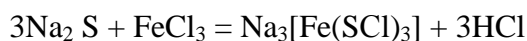


Для удобства формулу салициловой кислоты обозначают  $\text{Hsal}$ , а кислотный остаток –  $\text{Sal}$ .

Салицилат-анионы образуют с ионами железа (III) соединения, окрашенные в зависимости от концентрации салицилат-анионов от сине-фиолетового цвета:



до красно-фиолетового цвета:



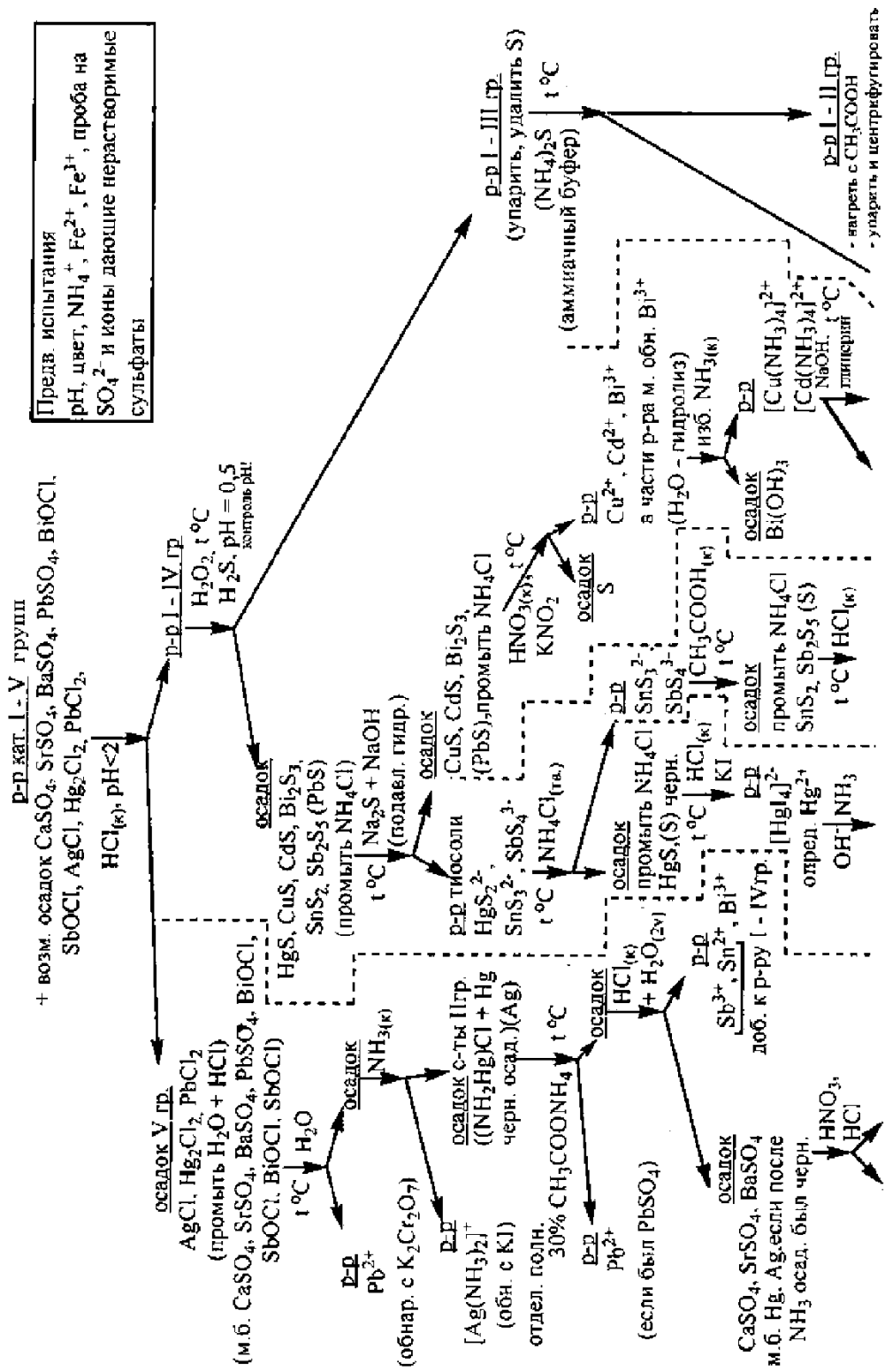
**Лабораторная работа №5**  
**Систематический анализ смеси катионов**  
**I -V аналитических групп**

Выполнив задание для самостоятельной работы, приведенного выше, и сдав отчет преподавателю о его выполнении, провести анализ смеси катионов с использованием одного из методов.

При выполнении анализа следует обратить внимание на три основных этапа:

- 1) предварительные испытания;
- 2) растворение осадка, если он присутствует;
- 3) обнаружение катионов согласно методике.

Схема разделения катионов по серводородному методу:





## I – III аналитических групп

Анализируемый раствор может содержать ионы:

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

### Предварительные испытания

#### 1. Определение pH раствора

Если  $\text{pH} \leq 2$ , в растворе не могут присутствовать анионы неустойчивых кислот, разлагающихся в кислой среде:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

При  $\text{pH} \leq 5$  в растворе не могут присутствовать одновременно анионы-окислители и анионы-восстановители, например,  $\text{I}^-$  и  $\text{NO}_2^-$ .

#### 2. Проба на выделение газов

К 5-6 каплям раствора прибавляют 2 капли разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают. Если выделяется:

$\text{CO}_2$  (бесцветный газ без запаха) – раствор содержал ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

$\text{H}_2\text{S}$  (бесцветный газ с резким характерным запахом) – раствор содержал ионы  $\text{S}^{2-}$ ;

$\text{NO}_2$  (бурый газ с резким запахом) – раствор содержал ионы  $\text{NO}_3^-$ ;

$\text{SO}_2$  (бесцветный газ с запахом горящей серы) – раствор содержал ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ .

#### 3. Проба на анионы-окислители ( $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ )

К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 2 капли разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1-2 капли свежеприготовленного раствора крахмала и 2-3 капли раствора  $\text{KI}$ . Появление синей окраски свидетельствует о наличии анионов-окислителей.

#### 4. Проба на анионы-восстановители

а) К 5-6 каплям анализируемого раствора прибавляют 1-2 капли разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2-3 капли разбавленного раствора  $\text{KMnO}_4$  и при необходимости (если раствор не обесцветился) осторожно нагревают смесь. Исчезновение розовой окраски свидетельствует о наличии любого из следующих ионов:  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

б) К 3-4 каплям анализируемого раствора прибавляют 1 каплю разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2-3 капли раствора иода. Обесцвечивание раствора свидетельствует о присутствии анионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  или  $\text{S}^{2-}$ .

### 5. Дробное открытие некоторых анионов

В отдельных порциях анализируемого раствора открывают те анионы, обнаружению которых не мешают другие анионы, присутствующие в растворе. Обычно на этой стадии возможно открытие анионов  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

#### Обнаружение $\text{S}^{2-}$ :

К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют разбавленную  $\text{HCl}$ , над раствором помещают фильтровальную бумагу, обработанную  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Если она чернеет, в растворе присутствует  $\text{S}^{2-}$ .

#### Обнаружение $\text{SO}_4^{2-}$ :

К нескольким каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Образующийся белый осадок, не растворяющийся при добавлении разбавленной  $\text{HCl}$ , свидетельствует о наличии  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### Обнаружение $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}^{2-}$ и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :

Если проба на присутствие восстановителей раствором  $\text{I}_2$  дала положительный результат,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  обнаруживают в отдельной порции раствора.

Для обнаружения  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  при совместном присутствии необходимо использовать систематический ход анализа, так как эти ионы мешают определению друг друга:

а) обнаружение и отделение  $\text{S}^{2-}$ . К капле щелочного исследуемого раствора прибавляют каплю нитропрусида натрия. Появление красно-фиолетовой окраски указывает на присутствие  $\text{S}^{2-}$ . Если сульфид-ион обнаружен, к 5 каплям раствора прибавляют немного твердого  $\text{CdCO}_3$  и взбалтывают. Отделив осадок, проверяют полноту осаждения каплей нитропрусида. Если нужно, добавляют еще  $\text{CdCO}_3$  и снова взбалтывают содержимое пробирки. Добившись полноты осаждения, отбрасывают осадок и исследуют центрифугат, содержащий  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и другие анионы.

б) к 2 каплям центрифугата (или первоначального раствора, если сульфид-ион отсутствует) прибавляют 3-4 капли 2н.  $\text{HCl}$  и нагревают. Образование белой или желтоватой мути (сера) указывает на присутствие тиосульфат-иона.

в) к оставшемуся центрифугату прибавляют до полного осаждения раствор соли стронция. Выпавший осадок тщательно промывают, взмучивают с 3-4 каплями воды. К полученной мутной жидкости прибавляют 2-3 капли 2н. соляной кислоты и по каплям раствор  $I_2$ . Если раствор обесцвечивается, присутствуют ионы  $SO_3^{2-}$ .

#### **Обнаружение $CO_3^{2-}$ :**

Упаривают каплю анализируемого раствора на предметном стекле, накрывают другим стеклом. На границу раздела стекол наносят каплю разбавленной соляной кислоты. В присутствии  $CO_3^{2-}$  появляются пузырьки газа. Реакции мешает  $NO_2^-$  ион.

#### **Обнаружение $PO_4^{3-}$ :**

К 1-2 каплям анализируемого раствора прибавляют несколько капель 6 н  $HNO_3$  и нагревают до кипения (для удаления восстановителей), после чего добавляют молибденовую жидкость ( $(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$ ). Появление желтого кристаллического осадка свидетельствует о наличии  $PO_4^{3-}$ ;

#### **Обнаружение $SCN^-$ :**

К порции анализируемого раствора добавляют  $AgNO_3$ . Искомый анион обнаруживают в осадке с помощью раствора соли  $Fe(III)$ . Появляется темно-красная окраска. Если окраска розовая (что говорит о малой концентрации  $SCN^-$ ), прибавляют 8-10 капель амилового спирта или диэтилового эфира и встряхивают. Слой органического растворителя окрашивается в красный цвет;

#### **Обнаружение $I^-$ :**

Добавляют  $H_2SO_4$  и хлорную воду, над раствором помещают бумагу, обработанную крахмалом. Если она синее, в растворе есть  $I^-$ ;

#### **Обнаружение $NO_2^-$ :**

На стеклянную пластинку наносят 2 капли анализируемого раствора, прибавляют каплю реактива Грисса. В присутствии нитрит-ионов смесь окрашивается в ярко-красный цвет;

#### **Обнаружение $NO_3^-$ :**

Несколько капель анализируемого раствора нагревают с твердой солью аммония (например,  $NH_4Cl$ ) для удаления  $NO_2^-$ , добавляют  $Ba(NO_3)_2$  для удаления  $CrO_4^{2-}$ , осадок отбрасывают. Появление синего окрашивания после добавления дифениламина в присутствии серной кислоты свидетельствует о наличии  $NO_3^-$ ;

#### **Обнаружение $CH_3COO^-$ :**

а) несколько капель анализируемого раствора помещают в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Далее растирают с твердым

KHSO<sub>4</sub> или NaHSO<sub>4</sub>. В присутствии ацетат-ионов появляется запах уксуса;

б) добавляют AgNO<sub>3</sub>. Осадок отбрасывают, а в раствор вносят соль Fe<sup>3+</sup>. Появление бурого осадка свидетельствует о наличии CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>;

### Обнаружение C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>:

В пробирку вносят 5-7 капель анализируемого раствора, прибавляют по каплям разбавленную CH<sub>3</sub>COOH до pH ≈ 4-5 (по универсальной индикаторной бумаге), избыток раствора CaCl<sub>2</sub> или Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и нагревают смесь на водяной бане. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, промывают 2-3 раза горячей дистиллированной водой, отделяют промывные воды, к осадку прибавляют 6-8 капель разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и несколько минут нагревают смесь на водяной бане. К горячему раствору прибавляют по каплям и при встряхивании раствор KMnO<sub>4</sub>. Обесцвечивание раствора свидетельствует о присутствии оксалат-иона.

### Ход работы

<p><b>1. Осаждение анионов 1 группы.</b> К 15-20 каплям анализируемого раствора, нагретого до 60-70<sup>0</sup>С на водяной бане, добавляют Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> до прекращения выделения осадка.</p>		
<p><b>Осадок 1</b> (CaSO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)</p>	<p><b>Раствор 1</b> (анионы II, III группы, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</p>	
<p><b>2. Обнаружение SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> К части <i>осадка 1</i> добавляют несколько капель разбавленной HCl и по каплям раствор I<sub>2</sub>. В присутствии SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> раствор иода обесцвечивается.</p>	<p><b>6.</b> Отделение SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> действием Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.</p>	
	<p><b>Осадок 2</b> (BaSO<sub>4</sub>, BaCrO<sub>4</sub>)</p>	<p><b>Раствор 2</b> (анионы II, III группы)</p>
	<p><b>7. Обнаружение SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> Растворяют <i>осадок 2</i> в HCl (<i>раствор 3</i>). Если осадок не растворяется, значит, в исходном растворе присутствовали ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></p>	<p><b>9.</b> Обнаружение и отделение S<sup>2-</sup> действием NiSO<sub>4</sub>. <b>Осадок 4</b> (NiS)</p>

Продолжение табл.

<p><b>3. Обнаружение <math>\text{CO}_3^{2-}</math></b></p> <p>Растворяют часть <i>осадка</i> 1 в HCl, добавляют несколько капель 3%-ного раствора <math>\text{H}_2\text{O}_2</math>, после чего 1 каплю полученного раствора упаривают на предметном стекле и действуют по методике, описанной выше.</p>	<p><b>Раствор 3</b> (<math>\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}</math>)</p> <p><b>8. Обнаружение <math>\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}</math>.</b></p> <p>Раствор упаривают, добавляют ацетатный буфер и раствор соли бария. Выпадает желтый осадок.</p>	<p><b>Раствор 4</b> (<math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{Br}^-</math>, <math>\text{I}^-</math>, <math>\text{SCN}^-</math>, <math>\text{NO}_3^-</math>, <math>\text{NO}_2^-</math>, <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math>)</p> <p><b>10. Отделение анионов II группы.</b> К 10 каплям <i>раствора</i> 4 прибавляют по каплям раствор <math>\text{AgNO}_3</math>, подкисленный <math>\text{HNO}_3</math> до прекращения выпадения осадка (<i>осадок</i> 5 и <i>раствор</i> 5).</p>
<p><b>4. Обнаружение <math>\text{PO}_4^{3-}</math></b></p> <p>Растворяют часть <i>осадка</i> 1 в HCl и обнаруживают <math>\text{PO}_4^{3-}</math> действием молибденовой жидкости (методику см. выше).</p>	<p><b>11. Отделение <math>\text{Cl}^-</math> действием <math>(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3</math> на <i>осадок</i> 5.</b></p> <p>Образуется <i>раствор</i> 6 (<math>\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}</math>) и <i>осадок</i> 6).</p>	<p><b>Осадок 6</b> (<math>\text{AgBr}</math>, <math>\text{AgI}</math>, <math>\text{AgSCN}</math>)</p> <p><b>13. Обнаружение <math>\text{SCN}^-</math>.</b> Часть <i>осадка</i> 6 помещают на предметное стекло, добавляют каплю <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> (1:4) и каплю раствора <math>\text{FeCl}_3</math>. В присутствии <math>\text{SCN}^-</math> появляется розовая окраска.</p>
<p><b>5. Обнаружение <math>\text{C}_2\text{O}_4^{2-}</math></b></p> <p>Часть <i>осадка</i> 1 растворяют в HCl и обнаруживают оксалат-ион по методике, приведенной выше.</p>	<p><b>12. Определение <math>\text{Cl}^-</math> К 3-4 каплям <i>раствора</i> 6 добавляют разбавленную <math>\text{HNO}_3</math> до кислой реакции. В присутствии хлорид-ионов появляется муть. Вместо <math>\text{HNO}_3</math> можно добавить 3-4 капли <math>\text{KBr}</math> – образуется белый осадок.</b></p>	<p><b>Раствор 5</b> (<math>\text{NO}_3^-</math>, <math>\text{NO}_2^-</math>, <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math>)</p> <p><b>14. Обнаружение <math>\text{NO}_2^-</math></b></p> <p>К 2-3 каплям раствора добавляют разбавленную <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> до кислой среды и 1-2 капли разбавленного раствора <math>\text{KMnO}_4</math>. В присутствии <math>\text{NO}_2^-</math> розовая окраска исчезает или ослабевает.</p>

Окончание табл.

<p><b>15. Обнаружение <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math>.</b> Проводят по методике дробного анализа (см. выше).</p>
<p><b>16. Обнаружение <math>\text{Br}^-</math> и <math>\text{I}^-</math></b></p> <p>К части <i>осадка</i> 6 прибавляют 2-3 капли разбавленной <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>, 8-10 капель хлорной воды, 4-5 капель хлороформа (или <math>\text{CCl}_4</math>) и энергично встряхивают смесь. Если органический слой окрасился в фиолетовый цвет, это свидетельствует о присутствии иодид-ионов в исходном растворе. Продолжают прибавлять по каплям хлорную воду при встряхивании смеси. Фиолетовая окраска органического слоя исчезает. Если после этого органический слой окрашивается в желто-бурый, а затем в светло-желтый цвет, это указывает на присутствие ионов <math>\text{Br}^-</math> в исходном растворе.</p>
<p><b>17. Удаление <math>\text{NO}_2^-</math> и определение <math>\text{NO}_3^-</math>.</b></p> <p>Из части <i>раствора</i> 5 удаляют нитрит-ионы описанным выше методом и определяют <math>\text{NO}_3^-</math>.</p>

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА -5

### ГРАВИМЕТРИЯ. ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ К РАБОТЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ ИЗ $\text{BaCl}_2$ . ПРИВЕДЕНИЕ ТИГЛЕЙ К ПОСТОЯННОЙ МАССЕ И РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.

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

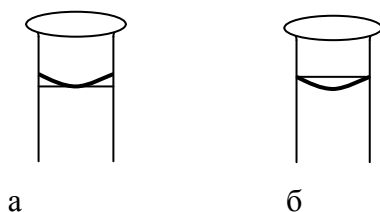
**Мерные колбы** рассчитаны на объёмы 5, 10, 25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000  $\text{cm}^3$ . Они могут быть калиброваны на вливание и выливание, могут иметь обычную или шлифованную пробку. Колбы, откалиброванные на вливание, имеют одну, на выливание – две кольцевые отметки: одну на объём вливаемого раствора, вторую – на объём выливаемого раствора, равный номиналу колбы. Это объясняется тем, что при выливании часть раствора остается на стенках колбы.

Мерные колбы на вливание (с одной меткой) применяют для приготовления стандартных растворов, а также для разбавления до определенного объёма и приготовления растворов точно известной концентрации из твердых веществ. Навеску твердого вещества пересыпают в мерную колбу через сухую чистую воронку, причем высыпать навеску рекомендуется понемногу во избежание застревания частиц вещества в трубке воронки. Не следует начинать обмывание воронки водой прежде, чем вся навеска из неё не высыпется в колбу. Остатки вещества в воронке тщательно без потерь смывают небольшими порциями воды. После этого заполняют колбу до  $1/3$  или  $1/2$  вместимости растворителем и перемешивают до полного растворения.

Заполнение мерных колб, особенно последними порциями раствора или растворителя, проводят осторожно, по каплям, чтобы не добавить излишки растворителя, до совмещения нижнего края мениска раствора с отметкой на колбе (рисунок 1а). В случае окрашенных растворов (рисунок 1б) совмещают с отметкой верхний край мениска (нижний плохо виден).

Рисунок 1. Вид совмещенного края мениска с отметкой на колбе для неокрашенных прозрачных растворов (а),

для окрашенных растворов (б)



**Бюретки** применяют для титрования и отмеривания точных объёмов раствора. В зависимости от назначения различают объёмные, весовые, газовые, поршневые и

микробюретки. В простейшем виде она представляет собой трубку с делениями, в нижней части которой имеется кран или резиновая трубка с капилляром, снабженная зажимом Мора. Бюретки выпускают двух классов точности, отклонение в объеме у бюреток первого класса точности равно половине цены деления, у второго класса – цене деления. Перед работой бюретку промывают титрантом и заполняют её выше нулевой отметки, затем сливают титрант по каплям до совмещения края мениска с нулевым делением. Бюретку устанавливают на нуль только после того, как в носике бюретки или капилляре не осталось пузырьков воздуха. Титровать необходимо от нулевой отметки, от других отметок не рекомендуется, так как шкала может быть неравномерной. Заполнение бюретки титрантом производят через воронку или с помощью специальных приспособлений.

Пипетки предназначены для отмеривания точного объёма выливаемой жидкости. В зависимости от формы, наличия градуировки и объема выпускаются в восьми исполнениях. Из градуированных пипеток можно сливать любой произвольный объём в пределах её емкости. Неградуированные рассчитаны на один строго определенный объем жидкости. Допустимые отклонения объема пипеток зависят от класса точности и равны у пипеток первого класса точности половине цены деления, второго класса – цене деления. Пипетки рекомендуется заполнять растворами с помощью специальных резиновых груш. Пипетка при отборе жидкости должна находиться в строго вертикальном положении, при этом уровень жидкости располагают на уровне глаз наблюдателя. Раствор сливают из пипетки, касаясь её кончиком стенки заполняемого сосуда. Иногда замедляют скорость сливания раствора, закрывая часть верхнего отверстия пипетки пальцем. Выдувать остатки раствора из пипетки нельзя.

Для не очень точных объёмных измерений применяют цилиндры, мензурки, мерные пробирки.

Цилиндры выпускают с носиком и с пришлифованной пробкой и градуируют на наливание или отливание; допустимые отклонения у первых достигают 1-2% объёма, у вторых – вдвое больше. Мензурки градуируют на отливание, допустимое отклонение у них равно 5% объёма. Мерные пробирки выпускают номинального объёма от 5 до 25 см<sup>3</sup>, они имеют крайне не высокую точность градуировки. Их используют для отмеривания объёмов растворов вспомогательных веществ, не учитывающихся при вычислении анализа.

### **Весы и техника взвешивания**

Весы предназначены для измерения массы вещества. В зависимости от требуемой точности в лабораториях пользуются либо техническими или теххимическими, либо аналитическими весами. Технические и теххимические весы позволяют производить взвешивание с погрешностью до  $\pm 0,01$  г с предельной нагрузкой до десятка килограммов

(технические весы) и до 1 кг (технохимические). У аналитических весов различной конструкции предельная нагрузка изменяется от 20 до 200 г и погрешность взвешивания составляет  $\pm 0,0001$  г.

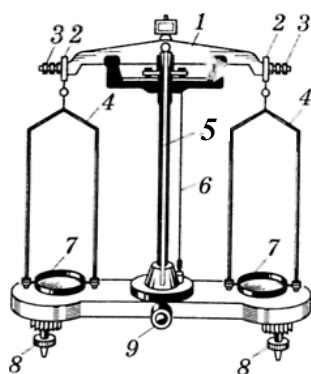
### Технические весы

В лабораторной практике применяют разнообразные технические и технохимические весы. Более совершенны последние; они имеют арретирное и балансировочное устройства, повышающие надежность и стабильность показаний весов. К весам прилагается набор гирь, помещенный в футляр, – разновес. Масса гирь-разновесок разная – от 10 мг до 500 г; она обозначена цифрами на каждой гирьке.

**Лабораторные технохимические весы Т-200.** Перед началом работы весы (рисунок 2) устанавливают на ровной поверхности стола по отвесу 6, вращая установочные винты 8, и проверяют правильность работы весов. Для этого поворачивают ручку арретира 9 и наблюдают за колебанием стрелки 5: если она отклоняется вправо и влево на одинаковое число делений, весы работают правильно. Если отклонение в одну сторону немного больше, чем в другую, подвинчивают балансировочные гайки 3 на концах коромысла. Если разница в отклонении вправо и влево значительная, проверяют правильность сборки весов и чистоту их деталей – призм, чашек и т. д.

Рисунок 2. Лабораторные технохимические весы Т-200:

- 1 – коромысло; 2 – серьга; 3 – балансировочные гайки;  
4 – стремена; 5 – стрелка, 6 – отвес; 7 – чашки;  
8 – установочные винты; 9 – арретир



Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а разновески – на правую. Сначала ставят крупную разновеску, подходящую к массе предмета, затем последовательно заменяют ее или добавляют более мелкие разновески, добиваясь состояния равновесия; при этом разница в колебаниях стрелки вправо и влево не должна быть более одного деления.

Подсчитывают массу всех разновесок на чашке, записывают ее и сразу же укладывают гири в футляр, еще раз проверяя суммарную массу.

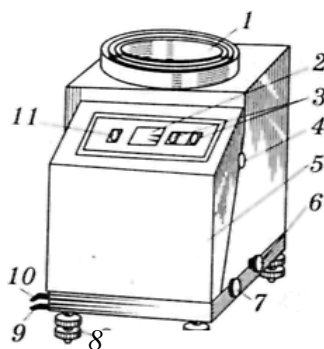
**При взвешивании на технических весах следует строго соблюдать общие правила, гарантирующие правильность взвешивания.**

1. Все действия с предметом и гирьками можно проводить только при арретированных весах (ручка 9 повернута влево до упора).
2. Нельзя взвешивать предметы, имеющие температуру, отличную от комнатной.
3. Нельзя взвешивать сыпучие вещества непосредственно на чашке весов – следует помещать их в сухой стакан, тигель, бюкс или на часовое стекло.
4. Весы и гирьки необходимо содержать в чистоте и постоянно готовыми к работе.

**Квадрантные весы** с полным механическим гиреналожением очень удобны для быстрого и точного взвешивания. Внешний вид одной из моделей таких весов – ВЛК-500г-М показан на рисунке 3.

Рисунок 3. Квадрантные весы ВЛК-500г-М:

- 1 – чашка; 2 – экран; 3, 11 – окна; 4 – ручка делительного устройства; 5 – передняя панель; 6 – ручка регулировки нуля; 7 – ручка гиревого механизма; 8 – установочные винты ножек; 9 – уровень; 10 – тумблер



Они заключены в футляр с застекленным экраном 2 и окнами 3 и 11. Тумблер 10 служит для включения подсветки экрана. На шкале, находящейся за экраном 2, имеется отсчетная отметка в виде двух треугольников. Регулировка нулевой отметки производится ручкой 6. Ручка 7 управляет гиревым механизмом (соответствующие показания – в окне 11). Ручка 4 управляет делительным устройством, которое позволяет снимать отсчет с точностью  $\pm 10$  мг (соответствующие показания на экране 2 и в окне 3).

Порядок взвешивания на весах ВЛК-500г-М следующий:

1. Проверяют установку весов по уровню 9, находящемуся с левой стороны весов. При необходимости положение весов регулируют установочными винтами ножек 8.
2. С помощью шнура подсоединяют весы к электросети и включают тумблер 10.
3. При ненагруженной чашке весов 1 ручки 7 и 4 осторожным поворотом ставят в такое положение, чтобы на экране 2 и в окнах 3 и 11 была цифра 00,00 (полное отсутствие нагрузки на весы). В этом положении проверяют нулевую отметку: риска нуля по шкале на экране 2 должна находиться точно посередине между двумя треугольниками. В случае необходимости добиваются этого, вращая ручку 6.
4. Помещают взвешиваемый предмет на чашку весов 1. Если при этом на экране 2 появляется изображение шкалы, оперируют только ручкой 4. Если изображения шкалы нет, добиваются его появления плавным, без толчков, вращением ручки 7, а затем пользуются ручкой 4. Действуя таким образом, находят положение, при котором отметка против какого-либо числа на экране 2 встала точно посередине между двумя треугольниками нулевой отметки.
5. Записывают отсчет, который складывается из: а) показаний в окне 11 (сотни граммов); б) показаний на экране 2 (десятки и единицы граммов); в) показаний в окне 3 (десятые и сотые доли грамма).

Модернизированные модели весов ВЛК с маркой ВЛКТ имеют механизм компенсации тары, который служит для ускорения процесса взвешивания.

### **Определение кристаллизационной воды из $\text{BaCl}_2$ . Приведение тиглей к постоянной массе и расчет результатов анализа.**

**Цель работы:** освоение основных операций весового анализа и определение содержания воды в кристаллогидрате  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### **Краткая характеристика метода**

Определение воды в твёрдых веществах – один из наиболее важных случаев определения, так как вода нередко входит в состав анализируемых веществ. Содержание воды определяют, как прямыми, так и косвенными методами. Ниже приводится метод определения кристаллизационной воды косвенным методом.

Кристаллизационной называется вода, входящая в структуру кристаллов некоторых веществ, называемых кристаллогидратами. Содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах отвечает определённым химическим формулам, например,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и т.д. При нагревании кристаллогидраты разлагаются с выделением воды. На этом основано определение содержания

кристаллизационной воды в большинстве кристаллогидратов методом отгонки. Так, в данной лабораторной работе навеску  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , помещённую в бюкс, нагревают до 120–125 °С в сушильном шкафу до тех пор, пока не перестанет изменяться масса вещества (высушивание до постоянной массы). Достижение постоянной массы свидетельствует о том, что вся кристаллизационная вода уже удалена.

### Порядок проведения работы

Тщательно вымытый бюкс высушивают в сушильном шкафу, не закрывая крышкой, при температуре 120–125 °С в течение 20–30 минут. Затем бюкс охлаждают в эксикаторе и после этого, соблюдая все правила, взвешивают бюкс вместе с крышкой на теххимических весах, а затем на аналитических весах.

Во взвешенный бюкс помещают около 1,5 г свежеперекристаллизованного  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или 0,5 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и, закрыв крышкой, снова точно взвешивают на теххимических, а затем на аналитических весах.

Открыв бюкс, ставят его на полку сушильного шкафа. Выдерживают бюкс в шкафу при температуре (125 ± 5) °С приблизительно 2 часа. Затем тигельными щипцами переносят бюкс с крышкой в эксикатор, охлаждают 30–40 минут и, закрыв крышкой, точно взвешивают на аналитических весах. Массу бюкса записывают.

### Обработка результатов анализа

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Бюкс 21	Бюкс 34
Масса пустого бюкса на технических весах, г	14,32	13,75
Масса пустого бюкса на аналитических весах, г	14,35600	13,78950
Масса бюкса с навеской на технических весах, г	15,64	14,96
Масса бюкса с навеской на аналитических весах, г	15,66935	14,99625
Масса бюкса с навеской после сушки на технических весах, г	15,45	14,80
Масса бюкса с навеской после сушки на аналитических весах, г	15,49155	14,82730

Результаты измерения массы пустого бюкса (доведенного до постоянной массы) и бюкса с анализируемым веществом (также доведенного до постоянной массы) заносят в журнал. Массовую долю кристаллизационной воды (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = (m_1 - m_2) / m \cdot 100$$

где  $m_1$  – масса навески вещества с бюксом до высушивания, г;

$m_2$  – масса навески вещества с бюксом после высушивания, г;

$m$  – масса навески вещества, г.

$$X_{21} = (15,66935 - 15,49155) / (15,66935 - 14,35600) * 100 = 0,1778 / 1,31335 * 100 = 13,53\%$$

$$X_{34} = (14,99625 - 14,82730) / (14,99625 - 13,78950) * 100 = 0,16895 / 1,20675 * 100 = 14,00\%$$

Приборы, посуда и реактив

1) шкаф сушильный с терморегулятором любого типа, обеспечивающий температуру нагрева 120–125 °С; 2) весы лабораторные рычажные 1-го и 2-го классов точности; 3) термометр ртутный стеклянный с ценой деления не более 5 °С; 4) стаканы для взвешивания с крышками (бюксы); 5) эксикатор; 6) кальций хлористый, прокаленный при температуре от 700 до 800 °С для заполнения эксикатора, или силикагель.

**Вывод:** в данной лабораторной работе мы ознакомились с основными операциями весового анализа и научились определять содержания воды в кристаллогидрате  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА -6

#### **ТИТРИМЕТРИЯ. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЯ. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА**

Метод основан на реакции между кислотами и основаниями и в общем виде может быть представлен уравнением:



Метод	Определяемое вещество	Рабочий раствор	Установочное вещество
Ацидиметрия	Сильные и слабые основания; соли, имеющие щелочную реакцию среды	$\text{HCl}$ ; $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; Реже $\text{KIO}_3$ ; $\text{HgO}$
Алкалиметрия	Сильные и слабые кислоты; соли, имеющие кислую реакцию среды	$\text{KOH}$ ; $\text{NaOH}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (кислота янтарная); $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (кислота бензойная); Реже $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (калия бифталат); $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ (калия биiodат)

Возможно проведение кислотно-основного титрования прямым, обратным и заместительным способом. Прямое титрование в водном растворе возможно в случае

определения сильных кислот, щелочей и тех слабых кислот и оснований, константы ионизации которых не слишком малы ( $K > 10^{-6}$ ), а также для титрования солей слабых кислот или солей слабых оснований с константами ионизации соответствующих слабых протолитов  $K < 10^{-8}$ . Метод является фармакопейным методом анализа.

Для определения фактора эквивалентности вещества в кислотно-основном титровании учитывают число атомов водорода, которому эквивалентно определяемое вещество.

Конечную точку титрования определяют визуальным способом с помощью кислотно-основных индикаторов или инструментальными способами, например, потенциометрическим, кондуктометрическим и другими методами.

### ***Практическая часть***

**Реактивы:** дигидрат кислоты щавелевой ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  крист.), декагидрат натрия тетрабората ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$  крист.), натрия гидроксид (раствор NaOH 0,1 н), кислота хлороводородная (фиксанал), раствор метилового оранжевого и фенолфталеина (0,1%).

**Посуда и оборудование:** установка для титрования; бюретка 25 мл; колбы мерные 50, 100, 250, 1000 мл; пипетка 10 мл; колбы конические для титрования 250-300 мл; мерный цилиндр; стакан стеклянный мерный, воронка, весы аптечные, весы аналитические.

### **Выполнение работы**

#### **Приготовление первичного стандартного раствора кислоты щавелевой**

Рассчитывают навеску  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. Объем раствора (50, 100 или 250 мл) предлагается преподавателем.

$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}} = 126,06 \text{ г/моль}$$

Рассчитанную навеску кислоты щавелевой взвешивают на аптечных или технических весах, переносят в бюкс или на воцаную капсулу. Навеску уточняют на аналитических весах, количественно (!) переносят в мерную колбу выбранного объема. Добавляют воды дистиллированной до половины объема колбы, добиваясь растворения навески. Доводят до метки водой, хорошо перемешивают и переливают в подготовленную склянку.

Рассчитывают титр и молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты щавелевой:

$$T = \frac{q_{\text{к-ты щав.}}}{V_{\text{раствора}}} ; N = \frac{T \times 1000}{\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}}}$$

### **Результаты анализа оформляют в виде протокола.**

*Примечание: Полученный первичный стандартный раствор кислоты щавелевой используется для стандартизации щелочи методом титрования в работе №4.*

### **Приготовление вторичного стандартного раствора кислоты хлороводородной**

С ампулы смывают надпись и хорошо обтирают. В мерную колбу ёмкостью 1000 мл вставляют воронку, снабженную специальным стеклянным бойком, острый конец которого обращен вверх. Придерживая воронку, прокалывают тонкостенное дно ампулы об острый конец бойка. После этого пробивают стенку ампулы в небольшом углублении в верхней ее части с помощью острой стеклянной палочки и дают содержимому вытечь. Не изменяя положения ампулы, тщательно промывают её внутреннюю поверхность дистиллированной водой из промывалки (употребляют не менее чем шестикратное по ёмкости ампулы количество воды). Ампулу удаляют, воронку многократно ополаскивают водой и также удаляют из колбы. Полученный раствор доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Молярная концентрация эквивалента кислоты хлороводородной соответствует надписи на этикетке фиксанала ( $N=0,1000$  н). Титр полученного раствора рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{N \times \mathcal{E}}{1000}$$

### **Результаты анализа оформляют в виде протокола.**

*Примечание: Полученный стандартный раствор кислоты хлороводородной далее подвергается стандартизации по натрию тетраборату в работе №5.*

### **Стандартизация вторичного стандартного раствора натрия гидроксида по кислоте щавелевой методом отдельных навесок**

Рассчитывают массу навески  $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ , чтобы на ее титрование расходовалось примерно 20 мл щелочи с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

$$M_{H_2C_2O_4 \times 2H_2O} = 126,06 \text{ г/моль}$$

Для трёх параллельных определений берут на аналитических весах три навески рассчитанной массы. Каждую навеску количественно переносят в колбу для титрования, добавляют 20 мл дистиллированной воды (мерным цилиндром) до растворения навески; 4 капли фенолфталеина и титруют раствором натрия гидроксида до светло-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с. Результаты параллельных взвешиваний и титрований оформляют в виде таблицы 2 (стр. 50); рассчитывают среднее значение навески  $q_{\text{щав}}$  и объёма щелочи  $V$  и находят молярную концентрацию эквивалента  $N$ , титр  $T$  и поправочный коэффициент раствора натрия гидроксида.

$$q_{\text{щав}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \times \mathcal{E}_{\text{щав}} \times V_{\text{NaOH}}}{1000}; T = \frac{N \times \mathcal{E}}{1000}$$

### **Результаты анализа оформляют в виде протокола.**

## Стандартизация вторичного стандартного раствора натрия гидроксида по кислоте щавелевой методом пипетирования

В колбу для титрования отмеривают пипеткой 10,00 мл стандартного раствора кислоты щавелевой (первичный стандарт), приготовленного в работе №1, прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и медленно, по каплям, хорошо перемешивая, титруют раствором натрия гидроксида. Титрование продолжают до появления устойчивого в течение 30 с светло-розового окрашивания раствора.

По результатам трех параллельных титрований, оформленных в виде таблицы 1, рассчитывают среднее значение объёма щелочи  $V$  и находят молярную концентрацию эквивалента  $N$ , титр  $T$  и поправочный коэффициент раствора натрия гидроксида.

Расчет молярной концентрации эквивалента раствора щелочи проводят по закону эквивалентов.

### **Результаты анализа оформляют в виде протокола.**

*Примечание: Если расхождение между отдельными определениями объёма титранта превышает 0,2...0,3%, то титрование аликвоты раствора повторяют.*

## Стандартизация вторичного стандартного раствора кислоты хлороводородной натрия тетраборату методом отдельных навесок

Рассчитывают массу навески  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ , чтобы на ее титрование расходовалось примерно 20 мл кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

$$M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}} = 381,38 \text{ г/моль}$$

Для трёх параллельных определений берут на аналитических весах три навески буры рассчитанной массы. Каждую навеску количественно переносят в колбу для титрования, добавляют 20 мл дистиллированной воды (мерным цилиндром), перемешивают до растворения навески (для повышения растворимости буры колбы для титрования нагревают на водяной бане) и вводят 1-2 капли метилового оранжевого. Титруют раствором кислоты хлороводородной до перехода от желтой окраски к розовато-оранжевой.

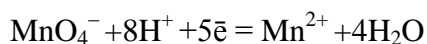
Результаты параллельных взвешиваний и титрований оформляют в виде таблицы 2; рассчитывают среднее значение навески  $q_{\text{буры}}$  и объёма кислоты  $V$  и находят молярную концентрацию эквивалента  $N$ , титр  $T$  и поправочный коэффициент раствора кислоты хлороводородной.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА -7

### **ОКСИДИМЕТРИЯ. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ 0,05 Н. РАСТВОРА $\text{KMnO}_4$ И ЕГО СТАНДАРТИЗАЦИЯ СТАНДАРТНЫМ РАСТВОРОМ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ $\text{Fe}^{2+}$ В РАСТВОРЕ**

Перманганатометрическое титрование – широко используемый фармакопейный метод окислительно-восстановительного титрования. Калия перманганат является дешевым, легко доступным реагентом. Титрование перманганатом можно проводить в кислой, нейтральной и щелочной средах. Наиболее распространена перманганатометрия в кислой среде, в которой перманганат характеризуется высоким окислительно-восстановительным потенциалом  $E^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51\text{В}$ , что позволяет определять большое число восстановителей. Кроме того, в кислой среде существует возможность безындикаторного титрования.

В основе перманганатометрических определений лежит полуреакция восстановления перманганата, которая в кислой среде может быть представлена в виде:



В действительности восстановление Mn (VII) в Mn (II) проходит через ряд промежуточных стадий с образованием активного окислителя Mn (III).

В перманганатометрическом титровании прямым методом определяют восстановители с потенциалом менее 1 В (ЭДС 0,4...0,5 В) преимущественно в сернокислой среде. В среде кислоты хлороводородной возможна реакция сопряженного окисления  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$ , а азотнокислая среда способствует конкурирующему окислению определяемого восстановителя.

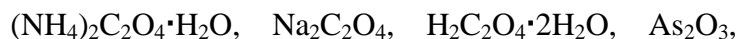
Перманганатометрия – безындикаторный метод титрования, точка эквивалентности фиксируется по появлению розовой окраски от первой избыточной капли окрашенного титранта.

Калия перманганат как сильный окислитель легко восстанавливается органическими восстановителями до  $\text{MnO}_2$ , поэтому твердый перманганат и его растворы содержат примесь диоксида марганца, каталитически ускоряющего разложение  $\text{KMnO}_4$  согласно реакции:



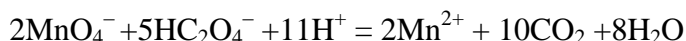
Кроме  $\text{MnO}_2$ , процесс окисления воды ускоряет прямой солнечный свет, нагревание, действие кислот, щелочей, поэтому приготовить титрованный раствор калия перманганата по точной навеске нельзя. Титр его необходимо устанавливать не ранее, чем через 7–10 дней после приготовления раствора. Примесь  $\text{MnO}_2$ , катализирующего разложение перманганата, удаляют фильтрованием. Перед фильтрованием растворы можно прокипятить. Хранить растворы перманганата нужно в склянках темного стекла.

Для стандартизации перманганата в качестве первичных стандартов используют



наиболее удобным из которых является не гигроскопичный  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , кристаллизующийся без кристаллизационной воды.

Процесс взаимодействия  $\text{KMnO}_4$  с оксалатом сложен и проходит в несколько стадий с образованием  $\text{Mn(VI)}$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{Mn(III)}$  и их оксалатных комплексов, поэтому реакция отражает лишь суммарный процесс взаимодействия.



Несмотря на большую величину ЭДС реакции, реакция протекает с низкой скоростью, увеличение которой достигается нагреванием до 60...70°C. Сильное нагревание приводит к частичному разложению кислоты щавелевой. Каталитическое влияние на скорость реакции оказывают ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , поэтому по мере их накопления в ходе реакции она ускоряется почти до мгновенного взаимодействия.

Молярная масса эквивалента в перманганатометрии, как и в любом другом методе окислительно-восстановительного титрования, рассчитывается как частное молярной массы окислителя или восстановителя на число переданных одной частицей электронов.

### Практическая часть

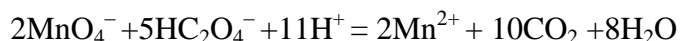
**Реактивы:** Раствор калия перманганата ( $\text{KMnO}_4$  0,1 н), дигидрат кислоты щавелевой ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  крист.), раствор кислоты щавелевой ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,1000 н), раствор кислоты серной ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 моль/л), гептагидрат железа (II) сульфата ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  крист.), раствор кислоты фосфорной ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  6 н), раствор водорода пероксида ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

**Посуда и оборудование:** Колбы мерные 100 и 50 мл; установка для титрования; бюретка 25 мл; пипетка 10 мл; колбы конические для титрования 250-300 мл; цилиндры мерные 100 и 50 мл; бюкс; воронка стеклянная; стакан стеклянный мерный; весы аптечные; весы аналитические, водяная баня.

*Здесь и далее: нетитрованные растворы кислоты серной и фосфорной можно отмеривать цилиндром или мерной пробиркой. Титрованные растворы и растворы определяемого вещества отмериваются только бюреткой или пипеткой (подчеркнуты в тексте).*

### Стандартизация раствора калия перманганата методом отдельных навесок

Стандартизация раствора  $\text{KMnO}_4$  основана на титровании точной навески кислоты щавелевой раствором калия перманганата.



## Выполнение работы

Рассчитывают массу навески дигидрата кислоты щавелевой, на титрование которой будет израсходовано не более 20 мл 0,1 н раствора калия перманганата.

На аналитических весах берут три навески  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; расхождение между вычисленной и взвешенной массой не должно превышать  $\pm 0,02$  г. Каждую навеску растворяют в колбе для титрования в 20–25 мл воды, прибавляют 20 мл 2 моль/л раствора кислоты серной и нагревают на водяной бане до 60–70°C. Устанавливают уровень калия перманганата в бюретке на нуль по верхней границе раствора.

Нагретый раствор кислоты щавелевой титруют калия перманганатом до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение минуты. Первые капли калия перманганата реагируют очень медленно, поэтому титрование вначале надо вести осторожно, прибавляя перманганат по каплям по мере обесцвечивания раствора. Проводят не менее трех параллельных определений. Результаты оформляют в виде таблицы.

№ п/п	Первичный стандарт $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			V вторичного стандарта $\text{KMnO}_4$ , мл
	масса капсулы с навеской, г	масса пустой капсулы, г	масса навески, г	
1				$V_1$
2				$V_2$
3				$V_3$
			$q_{\text{ср}}$	$V_{\text{ср}}$

Исходя из средней навески  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и среднего объёма  $\text{KMnO}_4$ , затраченного на титрование, рассчитывают N, T и  $K_{\text{п}}$  раствора калия перманганата по формулам:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{q_{\text{щав. к-ты}} \times 1000}{\Theta_{\text{щав. к-ты}} \times V_{\text{KMnO}_4}} \quad T_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \times \Theta_{\text{KMnO}_4}}{1000}$$

$$M_{\text{KMnO}_4} = 158,3 \text{ г/моль}$$

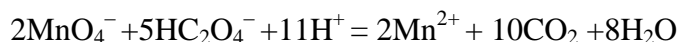
$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126,06 \text{ г/моль}$$

**Результаты анализа оформляют в виде протокола.**

## СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ МЕТОДОМ

### ПИПЕТИРОВАНИЯ

Стандартизация раствора  $\text{KMnO}_4$  основана на титровании аликвоты стандартного раствора кислоты щавелевой раствором калия перманганата.



#### Выполнение работы

В коническую колбу для титрования отмеривают пипеткой 10,0 мл стандартного раствора кислоты щавелевой, прибавляют 10 мл 2 моль/л раствора кислоты серной и нагревают на водяной бане до 60–70°C. Устанавливают уровень калия перманганата в бюретке на нуль по верхней границе раствора.

Нагретый раствор кислоты щавелевой титруют перманганатом до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение минуты. Первые капли калия перманганата реагируют очень медленно, поэтому титрование вначале надо вести осторожно, прибавляя перманганат по каплям по мере обесцвечивания раствора. Определение повторяют не менее трех раз.

Результаты оформляют в виде таблицы.

№ п/п	Объём $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , мл	Нормальность $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , моль/л	Объём вторичного стандарта $\text{KMnO}_4$ , мл
1			$V_1$
2			$V_2$
3			$V_3$
			$V_{\text{ср}}$

Исходя из среднего объёма  $\text{KMnO}_4$ , затраченного на титрование, рассчитывают  $N$ ,  $T$  и  $K_{\text{п}}$  раствора калия перманганата по формулам:

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} \quad \text{и} \quad T_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \times \mathcal{E}_{\text{KMnO}_4}}{1000}$$

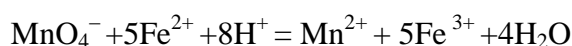
$$M_{\text{KMnO}_4} = 158,3 \text{ г/моль}$$

**Результаты анализа оформляют в виде протокола.**

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (II) В ГЕПТАГИДРАТЕ ЖЕЛЕЗА (II)

### СУЛЬФАТА

Определение основано на реакции окисления Fe (II) до Fe (III).



Для более четкого фиксирования точки эквивалентности образующиеся в результате титрования ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющие собственную желтую окраску, связывают в бесцветный фосфатный комплекс. За счет связывания  $\text{Fe}^{3+}$  уменьшается потенциал редокс-пары определяемого вещества, что приводит к увеличению ЭДС реакции.

### Выполнение работы

Рассчитывают навеску  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , необходимую для приготовления 50 или 100 мл раствора (по указанию преподавателя). Точную навеску, взвешенную на аналитических весах, переносят в мерную колбу емкостью 50,00 или 100,00 мл. Добавляют в мерную колбу дистиллированной воды до половины объема, 10 мл (в колбу на 100 мл) или 5 мл (в колбу на 50 мл) 2 моль/л раствора кислоты серной, доводят до метки водой и перемешивают.

Отбирают пипеткой в колбу для титрования 10,00 мл полученного раствора, прибавляют 5 мл 6 н  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и титруют раствором перманганата до появления устойчивого розового окрашивания. Определение повторяют не менее трех раз. Результаты оформляют в виде таблицы 5 (стр. 51).

Расчет процентного содержания железа (II) в гептагидрате проводят по формуле:

$$X_{\text{Fe}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \times \text{Э}_{\text{Fe}} \times V_{\text{м.к.}} \times 100}{1000 \times 10 \times q} \%$$

$$M_{\text{Fe}} = 55,84 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 278 \text{ г/моль}$$

**Результаты анализа оформляют в виде протокола.**

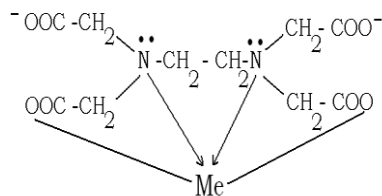
## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА -8**

### **КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ 0,05 Н. РАСТВОРА ЭДТА И ЕГО СТАНДАРТИЗАЦИЯ СТАНДАРТНЫМ РАСТВОРОМ ЦИНКА.**

### **КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛА В ВОДЕ**

Комплексонометрическое титрование основано на образовании комплексных соединений (комплексонатов) металлоионов с комплексонами – производными аминополикарбоновых кислот. Чаще всего в качестве титранта применяют комплексон III – динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , ЭДТА (торговое название трилон Б), где  $\text{Y}^{4-}$  - анион этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТУ.

ЭДТА, обладающий двумя аминогруппами и четырьмя карбоксильными группами, способен к хелатированию с образованием прочных пятичленных циклов.



Независимо от заряда катиона металла стехиометрия реакции между металлоионом и ЭДТА равна 1:1, поэтому наиболее удобным способом выражения концентрации является молярность. Закон эквивалентов, записанный для реакции, лежащей в основе комплексонометрии, принимает форму:

$$C_{M_{\text{ЭДТА}}} \times V_{\text{ЭДТА}} = C_{M_{\text{Me}}} \times V_{\text{Me}}$$

где  $C_{M_{\text{ЭДТА}}}$  и  $C_{M_{\text{Me}}}$  – молярные концентрации раствора трилона Б и раствора определяемого металла.

Равновесие реакций комплексообразования зависит от pH раствора, поэтому комплексонометрическое титрование требует создания оптимального значения pH раствора, которое зависит от прочности комплекса и растворимости соответствующего гидроксида металла (табл.).

**Минимальное значение pH, обеспечивающее  
удовлетворительное определение катионов с помощью растворов ЭДТА**

Катион	pH	$\beta$	Уравнение реакции
1	2	3	4
$\text{Sr}^{2+}$	10	$4,3 \times 10^8$	$\text{Me}^{2+} + \text{HY}^{3-} = \text{MeY}^{2-} + \text{H}^+$
$\text{Mg}^{2+}$	10	$4,9 \times 10^8$	
$\text{Ca}^{2+}$	8	$5,0 \times 10^{10}$	
$\text{Mn}^{2+}$	5,8	$6,2 \times 10^{13}$	$\text{Me}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{MeY}^{3-} + 2\text{H}^+$
$\text{Fe}^{2+}$	5,2	$2,1 \times 10^{14}$	
$\text{Co}^{2+}$	4,6	$2,0 \times 10^{16}$	
$\text{Al}^{3+}$	4,5	$1,3 \times 10^{16}$	$\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{MeY}^{2-} + 2\text{H}^+$
$\text{Cd}^{2+}$	4,0	$2,9 \times 10^{16}$	
$\text{Zn}^{2+}$	3,9	$3,2 \times 10^{16}$	
$\text{Pb}^{2+}$	3,6	$1,1 \times 10^{18}$	$\text{Me}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{MeY}^- + 2\text{H}^+$
$\text{Cu}^{2+}$	3,5	$6,3 \times 10^{18}$	
1	2	3	4
$\text{Hg}^{2+}$	2,0	$6,3 \times 10^{21}$	$\text{Me}^{2+} + \text{H}_3\text{Y}^- = \text{MeY}^{2-} + 3\text{H}^+$
$\text{Fe}^{3+}$	1,5	$1,3 \times 10^{25}$	$\text{Me}^{3+} + \text{H}_3\text{Y}^- = \text{MeY}^- + 3\text{H}^+$

Для поддержания заданной величины рН в комплексометрии используют буферные растворы, которые:

- предотвращают осаждение гидроксидов или основных солей металлов;
- предотвращают смещение равновесия реакции образования комплексонов влево по мере накопления  $H^+$ .

Часто используют аммиачный буферный раствор, создающий рН в диапазоне  $9 \div 10$ .

Конечную точку титрования устанавливают с помощью металлохромных индикаторов (металлоиндикаторов). Металлоиндикаторы представляют собой органические красители, образующие с ионами титруемого металла интенсивно окрашенные комплексы, цвет которых отличается от окраски свободного индикатора, свойственной ему при данном значении рН.

### *Практическая часть*

**Реактивы:** трилон Б (раствор ЭДТА 0,05 М), аммиачный буферный раствор, индикаторная смесь эриохрома черного Т и хлорида натрия (1:200), магния сульфат (раствор  $MgSO_4$  0,0500 М), цинка сульфат (раствор  $ZnSO_4$ ), гексагидрат кальция хлорида ( $CaCl_2 \times 6H_2O$  крист.)

**Посуда и оборудование:** установка для титрования; бюретка 25 мл; колба мерная 100 мл; пипетка 10 мл; мерные пробирки 10 мл; колбы конические для титрования 250-300 мл; мерный цилиндр; бюкс; стакан стеклянный мерный; воронка; весы аптечные; весы аналитические.

### **СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ТРИЛОНА Б МЕТОДОМ ПИПЕТИРОВАНИЯ**

Титрование проводят в среде аммиачного буфера с индикатором – эриохромом черным Т, используя стандартный раствор магния сульфата. Индикатор, существующий при рН  $7 \div 12$  в виде ионов  $HInd^{2-}$  синего цвета, после точки эквивалентности образует с избытком  $MgSO_4$  комплексы винно-красного цвета менее устойчивые, чем комплексоны магния:

до точки эквивалентности	$H_2Y^{2-} + Mg^{2+} = MgY^{2-} + 2H^+$	$\beta_{MgY^{2-}} = 4,9 \times 10^8$
после точки эквивалентности	$HInd^{2-} + Mg^{2+} = MgInd^- + H^+$ синяя форма      красный цвет	$\beta_{MgInd^-} = 1,0 \times 10^7$

## Выполнение работы

10,00 мл раствора трилона Б переносят в колбу для титрования, добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 0,25 г индикаторной смеси, 50 мл воды и титруют стандартным 0,0500 М раствором магния сульфата до перехода синей окраски в вино-красную.

Проводят не менее трёх параллельных определений. Результаты оформляют в виде таблицы.

№ п/п	Объем раствора трилона Б, мл	Молярность раствора магния сульфата, моль/л	Объем раствора магния сульфата, мл

Исходя из данных таблицы, рассчитывают молярность, титр и  $K_{\text{п}}$  для раствора трилона Б.

$$C_{\text{М трилона}} = \frac{C_{\text{MgSO}_4} \times V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{трилона}}}$$

$$M_{\text{трилона Б}} (\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \times \text{H}_2\text{O}) = 372,24 \text{ г/моль}$$

### **Результаты анализа оформляют в виде протокола (стр. 49).**

Аликвоту (5 или 10 мл) исследуемого раствора цинка сульфата неизвестной концентрации переносят в колбу для титрования, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, 0,25 г индикаторной смеси, 50 мл воды и титруют при энергичном перемешивании стандартным раствором трилона Б, молярность которого установлена в ходе стандартизации, до перехода винно-красной окраски в синюю. Проводят три параллельных определения и оформляют результаты в виде таблицы.

№ п/п	V раствора ZnSO <sub>4</sub> , мл	Молярность раствора трилона Б, моль/л	V раствора трилона Б, мл
1			V <sub>1</sub>
2			V <sub>2</sub>
3			V <sub>3</sub>
			V <sub>ср</sub>

Исходя из данных таблицы, рассчитывают содержание ZnSO<sub>4</sub> в растворе в массовых процентах:

$$X_{\text{ZnSO}_4} = \frac{C_{\text{М трилона}} \times V_{\text{трилона}} \times M_{\text{ZnSO}_4} \times 100}{1000 \times V_{\text{раствора}}} (\%)$$

где  $M_{\text{ZnSO}_4} = 161,45$  г/моль

$V_{\text{раствора}}$  – объем аликвоты исследуемого раствора  $\text{ZnSO}_4$ , мл

### **Результаты анализа оформляют в виде протокола.**

## **Лабораторная работа № 10**

### **Эмиссионная спектроскопия. Определение содержания ионов металлов в руде.**

**Цель работы:** С помощью стилоскопа обнаружить присутствие свинца в сплаве (качественный спектральный анализ).

**Сущность работы.** При просмотре спектра сплава устанавливают наличие в нем аналитических линий свинца.

#### **Прибор и материалы:**

*Стилоскоп.*

*Игольные электроды.*

*Свинец, металлический (или соли свинца).*

*Таблицы спектральных линий*

*Дисперсионная кривая прибора.*

#### **Выполнение работы.**

По таблицам спектральных линий находят, что наиболее интенсивная линия свинца в видимом участке спектра имеет длину волны 4058 А.

Пользуясь дисперсионной кривой, устанавливают, что для наблюдения

этой линии необходимо поставить барабан на деление  $n = 17$ . Затем вводят в дугу кусочек металлического свинца (или его соль) и наблюдают спектр. Действительно, при  $n = 17$  рядом со стрелкой окуляра (или против нее) видна интенсивная фиолетовая линия свинца. Ставят стрелку окуляра более точно на линию и отмечают положение шкалы барабана. Затем помещают на

чистые угольные электроды исследуемый сплав и, не вращая барабана,

наблюдают его спектр. Если в окуляр видна фиолетовая линия, точно совпадающая со стрелкой окуляра, то эта линия принадлежит свинцу. Интенсивность линии характеризует содержание свинца в пробе. Таким образом, для качественного открытия элемента в пробе необходимо:

- 1) по таблицам найти аналитические линии;
- 2) по длинам волн аналитических линий и дисперсионной кривой установить барабан на нужное деление;
- 3) просмотреть спектр эталонного вещества, уточнить положение стрелки в окуляре и затем вести анализ.

Проверка по эталону особенно необходима в случае определения микроэлементов и при наличии сложного спектра образца (сталь, горная порода и т. д.). Если нет эталонного вещества, то можно ограничиться данными дисперсионной кривой.

## **Лабораторная работа № 11**

### **Качественный анализ при помощи стилоскопа**

#### **Калибровка стилоскопа по длине волны.**

Сначала проверяют чистоту угольных электродов; для этого наблюдают спектр дуги между угольными электродами в воздухе при силе тока 2—3 а, применяя генератор дуги типа ДГ-2 или ПС-39. В окуляре стилоскопа должен быть виден сплошной спектр без спектральных линий. Затем выключают дугу, дают углям остыть и на концы их наносят 1—2 капли раствора, содержащего определенный элемент.

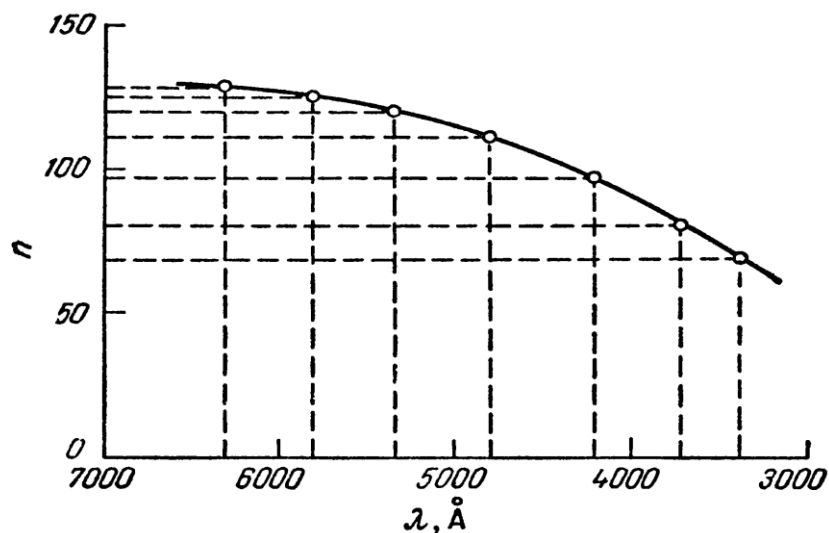
Если исследуют порошкообразную пробу, то ее помещают в канал, который высверливают в одном угольном электроде. Включают дугу и наблюдают спектр в окуляре стилоскопа. В поле зрения окуляра стилоскопа имеется неподвижная стрелка (индикатор), к которой поворотом барабана длин волн подводят все интенсивные линии спектра. Отмечают показания шкалы барабана (деления барабана). При помощи таблицы\* спектральных линий (табл. ) элементов определяют по цвету длину волны линий взятого элемента. Результаты записывают в виде таблицы:

Деления барабана	Длина волны, Å	Элемент, который соответствует линии

Пользуясь растворами, содержащими другие элементы, можно получить данные по всей области спектра и построить дисперсионную кривую стилоскопа — кривую зависимости делений шкалы барабана стилоскопа  $n$  от длин волн  $\lambda$ . График строят на миллиметровой бумаге: по оси ординат откладывают деления шкалы барабана  $n$ , а по оси абсцисс длины волн  $\lambda$ . Примерный масштаб  $10 \text{ Å} — 2 \text{ мм}$ , а 1 деление барабана — 4 мм. Если несколько точек не укладываются на график, это значит, что линии неправильно отождествлены или стрелка (индикатор) окуляра спектроскопа не точно наведена на линию. Чем больше точек взято для построения кривой, тем она точнее. Для построения дисперсионной кривой удобно пользоваться спектром ртутной лампы. В спектре ртутной лампы имеется ряд интенсивных линий, длины волн которых даны в таблице .

**Методика определения.** На концы двух новых угольных электродов наносят 2—3 капли исследуемого раствора. Затем включают дугу и наблюдают спектр в окуляре стилоскопа; намечают спектральную линию и, вращая барабан, подводят эту линию к индикатору в окуляре. Затем отмечают показания шкалы барабана (деления барабана) и записывают их в виде таблицы:

Элемент	Цвет линии	Деления барабана	Длина волны, Å	Примечание



Дисперсионная кривая стилоскопа  
 $[n = f(\lambda)]$ .

При помощи дисперсионной кривой определяют длину волны спектральной линии. Операцию повторяют до тех пор, пока не будут установлены все линии спектра. Пользуясь таблицей характерных спектральных линий, определяют, какому элементу принадлежит данная линия.

### Лабораторная работа №12

#### Полуколичественный анализ стали с помощью стилоскопа .

**Цель работы.** Нахождение линий определяемого элемента, визуальная оценка их интенсивности и анализ образцов стали с помощью стилоскопа.

**Сущность работы.** Метод основан на обнаружении в спектре вещества линий, характерных для определяемого элемента, и оценке их относительной интенсивности. Относительную интенсивность линий примеси оценивают по отношению к интенсивности линий основы.

#### Прибор и материалы

##### Стилоскоп

**Планшеты** видом спектра определяемого элемента.

**Дисперсионная кривая прибора.**

#### Выполнение работы:

На анализируемом образце напильником (или на точильном камне) очищают две площадки размером не менее 20 X 20 мм на расстоянии одна от другой около 80 мм. Железный постоянный электрод должен быть хорошо заточен (угол около 60°). Перед включением генератора в сеть следует проверить, подключен ли к соответствующей его клемме заземляющий провод, и поставить указатель на выбранный режим — «дуга» или «искра». При включении в сеть должна загореться сигнальная лампочка.

Стилоскоп (рис. 54), подготовленный к работе, устанавливают упорным вольфрамовым контактом 5 в левый зачищенный участок образца, держа прибор в правой руке за рукоятку 2. Указательным пальцем нажимают кнопку включателя 3 и одновременно наклоняют прибор вправо так, чтобы постоянный электрод почти коснулся второй зачищенной площадки образца. При появлении дуги стилоскоп слегка отводят влево, не прерывая, однако, горения дуги. Вращая кольцо окуляра 9, добиваются максимальной четкости спектра. Маховичком отсчетного барабана 8 устанавливают в поле зрения окуляра любой участок спектра, пользуясь для ориентации дисперсионной кривой прибора. Предварительно просматривают спектр железа и убеждаются, что он состоит из легко запоминающихся групп линий.

В фиолетовой области 4250—4340 Å имеется около десятка ярких линий,

многие из которых расположены почти на одинаковом расстоянии друг от друга. Хорошо видны три яркие линии 4384; 4404 и 4415 Å. В области 4500—4600 Å обращает на себя внимание группа ярких линий 4525; 4528 и 4531 Å. В зелено-голубой части спектра хорошо заметны двойные линии 4870; 4890 и 4920 Å. Среди зеленых линий легко различаются такие линии, как 5497; 5501 и 5507 Å, а также 5570; 5573 и 5576 Å. Подобные линии являются как бы вехами и дают возможность легко ориентироваться в спектре. При анализе сплавов обычно применяют в качестве электрода стальной образец и, пользуясь дисперсионной кривой прибора, а также схематическим изображением спектра железа, находят нужную для работы область спектра. Для определения, например, марганца необходимо найти по таблицам интенсивные линии Мп, расположенные в видимой области, и установить по дисперсионной кривой, какому делению шкалы барабана соответствует определяемая линия Мп 4823,5 Å (она соответствует делению 99,5 шкалы стилоскопа). Вместе с этой линией марганца находят линии сравнения основного компонента сплава, в данном случае железа [железа (2) 4859,8 Å и железа (III) 4871,3 Å].

Просматривая спектр, сравнивают интенсивности линий Мп и Ре. Оценив их относительную интенсивность по таблице, составленной заранее или взятой из литературы, находят содержание определяемого компонента. Если интенсивность линии Мп почти равна интенсивности линии Ре или даже немного ярче, то содержание Мп в образце равно 0,7—1%, так как интенсивности линий равны при содержании 0,6—0,7% Мп, а интенсивность Мп больше при содержании его 1%. Подобным же образом определяют хром, никель и другие компоненты в сталях и цветных сплавах. При определении, например, ванадия в сплаве на медной основе используют следующие линии ванадия (в скобках дан условный номер): 4379,2 Å (1), 4390,0 Å (2), 4395,2 Å (3) и линию меди как основы с длиной волны 4375,9 Å (4). При равенстве интенсивностей линии 1 и 4 содержание ванадия в сплаве 0,15%, если равны интенсивности линий 2 и 4 — 0,30% и при равенстве интенсивностей линии 3 и 4 содержание ванадия составляет 0,50%. Группы аналитических линий на каждый элемент в сталях помещены в руководствах по работе на стилоскопе. В этих руководствах обычно приводят изображение того участка спектра, где находится группа аналитических линий, а также длины волн этих линий и соотношение их интенсивностей при различных процентных содержаниях компонента. При проведении анализа необходимо строго придерживаться указаний относительно постоянного электрода, продолжительности горения дуги и длительности наблюдения, которые даны в таблице. Кроме того, следует соблюдать режим работы генератора дуги: 5 мин работы, 5 мин перерыва.

### **Лабораторная работа № 13** **Качественный анализ при помощи спектра железа**

**Цель работы.** Отождествить неизвестную линию по спектру железа.

**Сущность работы.** Спектр железа имеет большое число спектральных линий, расположенных по всем областям в виде характерных групп. Этот спектр используют как репер для расшифровки спектров. Для облегчения работы составлен атлас спектра железа, в котором определены длины всех его линий. Атлас изготовлен фотографированием спектра железа на спектрографе типа ИСП-28; отдельные участки его, охватывающие область от 50 до 70 Å каждый, отпечатаны при 20-кратном увеличении на специальном приборе — спектропроекторе. Атлас спектра железа в области 6000—2000 Å представлен в виде 23 карт-планшетов. На каждом планшете, кроме шкалы длин волн и спектра железа, указаны положение интенсивных линий других элементов, их длины волн и интенсивности. Чтобы пользоваться атласом, необходимо исследуемую пробу фотографировать в стык со

спектром чистого железа или его солей и полученную спектрограмму рассматривать на спектропроекторе.

### **Прибор и материалы**

*Спектропроектор ПС-18.*

*Фотопластинка с фотографиями спектра железа и пробы.*

*Дисперсионная кривая спектрографа.*

*Таблицы спектральных линий.*

*Атлас дуговых спектров.*

Чтобы научиться при помощи атласа спектра железа и спектропроектора определять неизвестные длины волн, следует сначала проделать такие определения со спектрами известных элементов, например со спектром алюминия. Для этого прежде всего фотографируют спектр железа (или

его солей) в стык со спектром алюминия. Для фотографирования спектров в стык изменяют только положение диафрагмы, не перемещая кассету.

Так, например, если снят спектр алюминия при положении диафрагмы «3», а спектр железа — при положении диафрагмы «4», то на фотопластинке получатся два спектра, расположенные вплотную один над другим.

На полученной пластинке со стороны стекла отмечают в спектре алюминия области расположения следующих линий: 1) 3961—3944 А; 2) 3092—3082 А; 3) 2660—2654 А; 4) 2575—2557 А и т. д., руководствуясь данными таблиц и дисперсионной кривой.

Далее отбирают в атласе спектра железа планшеты, на которых помещены отмеченные области и спектра. Поместив пластинку эмульсией вверх на столик спектропроектора, вводят нужный участок спектра под объектив прибора и наводят его изображение на экран. Допустим, на экране проектора виден участок спектра железа и алюминия в области 3100—3050 А, где расположены помеченные тушью линии алюминия 3093—3082 А. В этом случае для сравнения спектра железа следует взять планшет № 15, на котором помещен этот участок. При совмещении линий спектра железа, спроектированных на экране, со спектром железа на планшете линии алюминия на проекции фотопластинки точно совпадут с указателем местоположения их на планшете.

Так же поступают при определении длины волн линий неизвестного элемента. Для выбора нужного планшета существенную помощь оказывает дисперсионная кривая прибора. По этой кривой прибора определяют область и приближенно длину волны, в которой расположена искомая линия, и, руководствуясь этим, подбирают нужный планшет. Для определения длины волны спектральной линии неизвестного элемента при помощи спектра железа проделывают следующие операции: 1) фотографируют в стык спектр пробы со спектром железа; 2) по дисперсионной кривой определяют область расположения спектральной линии (или нескольких линий); 3) выбирают нужные планшеты спектра железа; 4) просматривают спектры пробы на спектропроекторе и сравнивают их со спектром железа.

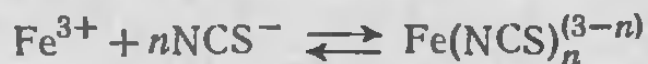
Пусть, например, в спектре пробы нужно установить, какому элементу принадлежит линия 2850 Å. При совмещении спектра железа на планшете со снятым спектром железа и пробы видно.

## **Лабораторная работа №14**

### **Количественный анализ содержания железа (II) спектрофотометрическим методом.**

**Цель работы.** Фотоколориметрическое определение концентрации вещества в растворе по измеренному значению оптической плотности при помощи калибровочного графика, построенного по серии стандартных растворов.

**Сущность работы.** Ион железа (II) с ионами роданида, в зависимости от концентрации последних, образует ряд комплексных ионов кроваво-красного цвета, обуславливающих различную интенсивность окрашенного раствора



где  $n$  — число ионов роданида, связанных в железо-роданидный комплекс ( $n$  может изменяться от 1 до 6). Для фотометрирования необходимы строго определенные соотношения в растворе между концентрацией различных комплексных ионов. Это достигается добавлением реактива в количестве, дающем возможность создавать постоянный избыток ионов роданида. В настоящей работе этот избыток составляет 0,13 моль/л. Такому избытку роданида соответствует преимущественное образование комплексного иона  $\text{Fe}(\text{NCS})_n^{(3-n)}$ . Красная окраска раствора, принадлежащая недиссоциированной соли и комплексным соединениям, неустойчива. Раствор бледнеет вследствие восстановления ионов железа ионами роданида, особенно в присутствии некоторых катализаторов. Поэтому фотометрировать раствор необходимо сразу же после приготовления. Область максимального поглощения света окрашенным раствором 400—450 нм. По серии стандартных растворов соли железа известной концентрации строят калибровочный график  $\Pi = f(C)$ , выражающий зависимость оптической плотности окрашенного раствора от его концентрации. На оси ординат наносят значения оптической плотности, а на оси абсцисс — соответствующие им концентрации раствора в мг/мл или в мг на 25 (или 50) мл. Для построения калибровочной прямой обычно находят 5—8 точек (при более точных расчетах — большее число точек). Время от времени, раз в несколько дней, а иногда и недель, график проверяют по 2—3 стандартным растворам. При условии выполнения закона Бугера — Ламберта — Бера для построения калибровочной прямой следует использовать стандартные растворы, отличающиеся друг от друга по концентрациям не менее чем на 10%. Определив оптическую плотность исследуемого раствора соли железа, находят на оси ординат точку, соответствующую данному значению  $D_x$ . Из этой точки проводят линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения ее с калибровочной прямой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр на ось абсцисс и находят неизвестную концентрацию железа в исследуемом растворе.

Рассматриваемый метод применяют при многократном фотометрировании однотипных по химическому составу растворов.

Чувствительность метода — 2,5 мг железа в 50 мл конечного объема при толщине слоя окрашенного раствора 5 см.

### Приборы и реактивы

Фотокolorиметры ФЭК-М, ФЭК-56, 60 или фотометр ФМ-56.

Мерные колбы емкостью 50 мл — 7 шт., емкостью 1000 мл — 1 шт.

Пипетки градуированные на 1 и 10 мл.

Стандартный раствор соли железа. Навеску 0,864 г х. ч. невыветренных железно-аммонийных квасцов растворяют в воде, подкисленной 5 мл серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>), и доводят объем раствора водой до 1 л. Раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл.

Азотная кислота, разбавленная (1:1>>)

Роданид аммония (или роданид калия), 10% раствор.

### Выполнение работы

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью по 50 мл последовательно вливают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора соли железа; добавляют в каждую из колб по 1 мл  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и по 5 мл роданида аммония (или калия). Во всех колбах объем растворов доводят до метки и измеряют оптические плотности растворов с синим светофильтром в кюветах с толщиной слоя 1 см. Вследствие сравнительно быстрого разрушения окраски фотометрируемого раствора роданида аммония следует приливать в колбу непосредственно перед измерением. Оптическую плотность каждого раствора измеряют 4—5 раз. Вычисляют средние арифметические значения оптической плотности для каждого раствора и по ним строят калибровочный график. Если определения необходимо проводить более точно, то на основании полученных значений оптической

плотности для стандартных растворов рассчитывают уравнение калибровочного графика из которого затем вычисляют искомую концентрацию.

**Подготовка исследуемого раствора соли железа для фотометрирования.** Исследуемый раствор, содержащий 0,05—0,5 мг железа, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, подкисляют 1 мл HCl 3, прибавляют 5 мл роданида аммония (или калия), доводят объем дистиллированной водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 1 см, с синим светофильтром (область максимального пропускания 400—480 нм). Оптическую плотность исследуемого раствора измеряют 4—5 раз (как и в случае стандартных растворов). Зная параметры прямой калибровочного графика, находят

$$C_{x_i} = \frac{D_{x_i} - a}{b}$$

для каждого значения D а затем, считая  $C_{x1}, C_{x2}, \dots, C_{xn}$  за прямые измерения, вычисляют среднее значение  $C_x$ , интервальное значение концентрации:  $C_x = C_x e_a$  (при выбранной степени надежности  $a$ ) и относительную ошибку метода.

### Лабораторная работа №15

#### Рефрактометрия. Определение концентрации натрия или глицерина.

Рефрактометрические измерения Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра, работа которого основана на измерении предельного угла преломления между жидкостью и стеклом. При падении луча света N на границу раздела двух сред с разной плотностью скорость света изменяется (рис. 1).

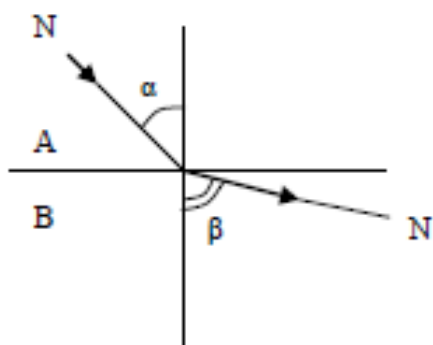


Рис. 1. Прохождение луча света границы раздела двух сред с различной плотностью.

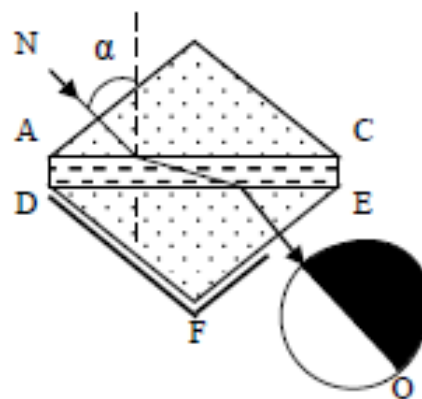


Рис. 2. Ход лучей через призмный блок рефрактометра.

Тогда имеет место равенство:  $V_A \sin \alpha = V_B \sin \beta$ , где  $\alpha$  – угол падения;  $\beta$  – угол преломления;  $V_A, V_B$  – скорость света в средах А и В соответственно;  $n_A, n_B$  – показатели преломления сред А и В по отношению к вакууму. Так как  $V_A > V_B$ , то  $\alpha < \beta$ . При увеличении угла  $\alpha$  угол  $\beta$  может стать равным  $90^\circ$ , тогда преломленный луч будет скользить по поверхности раздела сред. При дальнейшем увеличении угла  $\alpha$  луч отражается от среды В. Это явление называется полным внутренним отражением, а угол падения – предельным углом падения. Принцип действия рефрактометра становится понятен, если проследить ход лучей через его призмный блок (рис. 2). Призмный блок состоит из двух

гипотенузных призм, между которыми имеется зазор для тонкого слоя исследуемой жидкости. Луч  $N$  проходит через осветительную призму  $ABC$ , плоскопараллельный слой жидкости, из  $A D F C E N O A B N N \alpha \beta$  мерительную призму  $DEF$  и попадает в окуляр. Угол  $\alpha$  близок к предельному углу падения. Лучи, падающие под большими углами, чем угол  $\alpha$ , вследствие полного внутреннего отражения, не попадут в окуляр, и верхняя его часть не будет освещена. Лучи, падающие под меньшими углами, чем угол  $\alpha$ , также не попадут в окуляр, так как нижняя призма имеет черненую металлическую оправу, ограничивающую ее поверхность. По этим причинам в окуляре возникает граница светотени, которая может перемещаться в зависимости от показателя преломления исследуемой жидкости. Совместив указатель (перекрестье) в окуляре рефрактометра с границей светотени, измеряют показатель преломления исследуемой жидкости по шкале рефрактометра. Граница светотени указывает на шкале численное значение показателя преломления, как показано на схеме рефрактометра (рис. 3). Для определения показателя преломления раскрывают призмный блок рефрактометра, разделяя призмы. Протирают верхнюю и нижнюю призмы ватным тампоном, смоченным исследуемой жидкостью. На нижнюю призму наносят несколько капель жидкости, призмы закрывают, включают осветитель 1. Вращением ручки рычага окуляра 9, находят такое его положение, при котором в окуляре видны две половинки поля зрения – темная и светлая. Вращением ручки компенсатора 6 устраняют радужность границы раздела светотени, т.к. вследствие дисперсии.

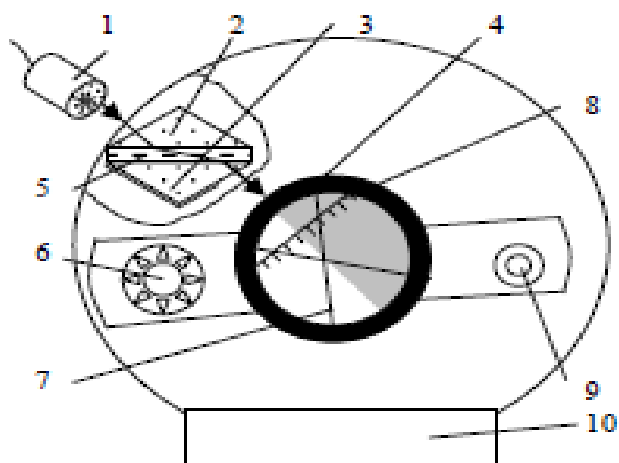


Рис. 3. Схема рефрактометра: 1- лампа источника света; 2 – верхняя осветительная призма; 3 – нижняя измерительная призма; 4 – окуляр; 5 – исследуемая жидкость; 6 – ручка компенсатора; 7 – перекрестье указателя; 8 – измерительная шкала; 9 – ручка вращения рычага окуляра; 10 – стойка корпуса рефрактометра. граница может быть нечёткой, размытой и окрашенной во все цвета радуги. Компенсатор дисперсии – это специальное устройство, состоящее из двух призм, вращающихся в разные стороны. При прохождении пучка лучей разного цвета через компенсатор отклонения дисперсии сводятся к нулю и образуется один белый луч. В результате получается чёткая и резкая граница между светлой и тёмной половинами поля зрения. Вращением рычага добиваются прохождения границы светотени через перекрестье указателя 7. В таком положении граница светотени указывает на шкале 8 рефрактометра значение показателя преломления жидкости ( $n$ ), заключенной между его призмами. Методы определения показателя преломления с помощью рефрактометров различных конструкций аналогичны изложенному методу. Наиболее распространённым является рефрактометр Аббе. Рефрактометры этого типа благодаря простоте и удобству обращения с ними широко применяются как в исследовательской практике, так и для практических целей. Прибор имеет стационарную измерительную призму с острым преломляющим углом в  $60^\circ$ . Диапазон измерений показателей

преломления от 1,3 до 1,7. Отечественной промышленностью выпускаются рефрактометры марки УРЛ (универсальный рефрактометр лабораторный) типа Аббе.

Рефрактометрическое определение содержания сахара в водном растворе

Цель работы: Приобретение навыков работы на рефрактометре. Сущность анализа Анализ заключается в измерении показателей преломления исследуемого раствора и серии стандартных растворов, содержащих сахар. По результатам измерений стандартной серии строят градуировочный график зависимости показателя преломления от содержания сахара в растворе, по которому устанавливают значение, отвечающее анализируемому раствору.

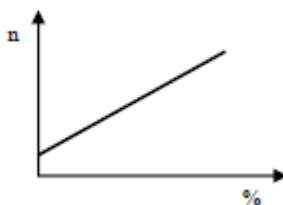
План работы

1. Ознакомиться с устройством и принципом работы рефрактометра УРЛ-1.
2. Включить рефрактометр в сеть.
3. Проверить установку нуля-пункта рефрактометра по дистиллированной воде.
4. Подготовить серию стандартных растворов сахара.
5. Произвести измерение показателя преломления каждого раствора стандартной серии.
6. Построить градуировочный график зависимости показателя преломления от содержания сахара (масс. долей, %) в растворе.
7. Произвести измерение показателя преломления в исследуемом растворе.
8. Установить содержание сахара в исследуемом растворе по градуировочному графику, построенному с помощью стандартной серии.

Приборы посуда и реактивы:

1. Рефрактометр.
2. Штатив с пробирками.
3. Аналитические весы.
4. Пипетки.
5. Стаканчики.
6. Сахароза (твердая).
7. Дистиллированная вода.

Ход анализа На аналитических весах взвесить 10 навесок сахара массой 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 и 1,0 г поместить их в разные пробирки (способ отдельно взятых навесок). В каждую пробирку прилить 10 мл дистиллированной воды, отмерив пипеткой, содержимое пробирки тщательно перемешать. С помощью рефрактометра определить показатели преломления растворов каждой из пробирок. По полученным результатам строят на миллиметровой бумаге градуировочный график в координатах «концентрация сахарозы (г/мл или %) - показатель преломления».



После этого измеряют показатель преломления испытуемого раствора выданного преподавателем. Пользуясь калибровочной кривой, находят концентрацию сахарозы в испытуемом растворе.

## Работа 17

### Потенциометрия. Определение содержания сильных кислот или оснований

Определение pH раствора с использованием стеклянного электрода

Для измерения pH используют гальванический элемент, составленный из стеклянного индикаторного электрода и хлорид-серебряного электрода сравнения.

Перед началом измерения pH новый стеклянный электрод должен быть выдержан не менее суток в 0,1 М растворе HCl или в дистиллированной воде.

Проверку электродов и настройку прибора (рН-метра) проводят по буферным растворам. Если используется один буферный раствор, желательно выбрать тот, рН которого находится в том же диапазоне, что и рН исследуемого раствора. Для большей надежности проверяют показания прибора и по другим буферным растворам. Погрешность измерения не должна превышать 0,05 рН.

#### **Реагенты и аппаратура**

Буферные растворы: рН 3,56 (насыщ. раствор  $K_2C_4H_5O_6$ ) и рН 9,18 (0,05 М раствор  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ).

рН-метр.

Индикаторный электрод, стеклянный.

Электрод сравнения, хлорид серебряный.

**Выполнение определения.** Подключают прибор к сети и дают прогреться в течение 30 мин. Настраивают прибор по двум буферным растворам - в кислой и щелочной областях рН. Для этого наливают в стакан соответствующий буферный раствор, опускают в него электроды, фиксируют значение рН и, если необходимо, корректируют его с помощью специальной настройки. Перед каждым погружением электрода в буферный или исследуемый раствор электроды тщательно промывают дистиллированной водой и осторожно удаляют избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой.

Измеряют величину рН в анализируемом растворе. По окончании работы выключают прибор. Электроды промывают дистиллированной водой и оставляют их погруженными в воду.

### Работа 18

#### **Ионометрия. Определение содержания катионов или анионов с помощью ионселективных электродов. Определение натрий катионов**

Для определения ионов щелочных металлов (Na, K) и аммония используют стеклянные электроды различных марок, а также электроды с поливинилхлоридными пластифицированными мембранами на основе нейтральных переносчиков, в частности природных антибиотиков (валиномицина, лазалоцида, нонактина и др.) либо синтетических макроциклических соединений.

Электроды из натрий-селективных сортов стекла имеют высокую избирательность по отношению к другим однозарядным ионам, за исключением ионов  $H^+$  и  $Ag^+$ .

Для измерения активности указанных ионов в водных растворах стеклянные и пластифицированные ИСЭ выдерживают не менее суток в 0,1 М растворах хлоридов соответствующих элементов.

#### **Реагенты и аппаратура**

Хлорид натрия, 1,0000 М стандартный раствор.

Буферный раствор, содержащий трис(гидроксиэтил)аминометан (ТРИС),  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор, рН 8,5-9,0.

Хлорид калия, 0,1 М раствор.

рН-метр, иономер.

Индикаторный электрод, ИСЭ со стеклянной или пластифицированной мембраной, чувствительной к ионам натрия.

Электрод сравнения, хлоридсеребряный.

**Выполнение определения.** Включают прибор в сеть и прогревают 20 мин.

В колбах вместимостью 50,0 мл готовят растворы с концентрациями от  $1,0 \cdot 10^{-1}$  до  $1,0 \cdot 10^{-5}$  М NaCl последовательным разбавлением исходного раствора трис-буферным раствором для того, чтобы значение рН исследуемых растворов оставалось постоянным.

Наливают растворы в стаканы и измеряют потенциал, переходя от разбавленных растворов к более концентрированным. Электроды промывают водой, осторожно

подсушивают мембрану фильтровальной бумагой и измеряют потенциал в исследуемом растворе. Результаты измерения оформляют в виде табл.

Результаты измерения потенциалы зависимости от рНа для построения градуировочного графика

Номер раствора	c, М	μ		pNa	E, мВ

Значение ионной силы рассчитывают для каждого раствора, величины коэффициентов активности для соответствующей ионной силы выписывают из справочных таблиц. Значение рНа вычисляют как отрицательный логарифм активности иона натрия:

$$pNa = -\lg a_{Na}$$

Строят градуировочный график в координатах E—pNa и по нему определяют крутизну S (в мВ) и предел обнаружения.

Далее получают анализируемый раствор и по градуировочному графику определяют в нем содержание натрия.

Определяют коэффициенты селективности ИСЭ к иону натрия относительно посторонних катионов, пользуясь методом отдельных растворов. Для этого измеряют потенциал ИСЭ в 0,1000 М растворе NaCl (ED), а затем, промыв мембрану электрода дистиллированной водой, погружают его в 0,1 М раствор KCl (NH<sub>4</sub>Cl, HCl) и вновь измеряют потенциал (E<sub>к</sub>).

Пользуясь формулой  $\lg k_{i/k}^{пот} = \frac{E_k - E_i}{S}$ , где S — экспериментально найденная крутизна,

электродной функции, вычисляют  $k_{i/k}^{пот}$ .

По окончании работы электроды промывают дистиллированной водой и оставляют ИСЭ в 10<sup>-3</sup> М растворе хлорида натрия в буферном растворе (ТРИС, рН=9).

## Работа 19

### Окредоксометрическое (иона йода) потенциометрическое титрование.

**Цель работы:** Теоретическое обоснование выбора метода, освоение методики работы на рН-метре, использование приобретенных навыков для потенциометрического определения рН различных растворов. Приборы и реактивы: рН-метр (рН-340 и рН-150Б И-120.2); установка для потенциометрического титрования; стаканы вместимостью 50 и 100 см<sup>3</sup>; цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>; мерная колба вместимостью 100 см<sup>3</sup>; пипетка вместимостью 10 см<sup>3</sup>; микробюретка вместимостью 5 и 10 см<sup>3</sup>; хлорсеребряный и стеклянный электроды; универсальная индикаторная бумага. Растворы: буферные с различными значениями рН; HCl — 0,1 М; NaOH — 0,5 М.

Опыт 1. Определение рН буферных растворов и питьевой воды

**Порядок выполнения.** Стеклянной палочкой переносят по капли исследуемых растворов на универсальную индикаторную бумагу. Сравнивают окраску сырого пятна, полученного на бумаге, с цветной шкалой. Определяют приближенное значение рН. Уточняют полученные значения рН растворов путем измерения рН с помощью рН-метра. Для измерения рН исследуемого раствора подготовленные электроды помещают в стакан с раствором, отмечают показания стрелки на нижней шкале прибора и после установления переключателей "пределы измерения" и "размах" на соответствующих диапазонах рН проводят отсчет показаний по верхней шкале прибора. Переключатель "размах" снова переводят в положение "15 рН". Выключают прибор, электроды осторожно промывают водой и оставляют погруженными в воду или раствор HCl.

Результаты определения рН с помощью индикаторной бумаги и рН-метра сравнивают и заносят в тетрадь.

Опыт 2. Определение содержания щелочи в растворе методом потенциометрического титрования

**Порядок выполнения** Для проведения потенциометрического титрования собирают установку, как показано на рис. 1.

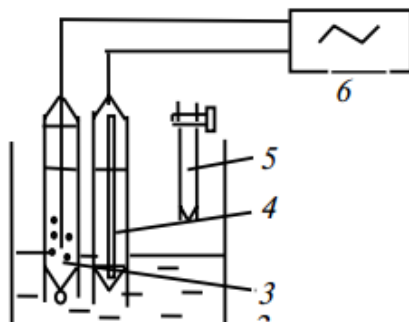


Рис. 1 Схема установки для потенциометрического титрования:

1 – магнитная мешалка; 2 – ячейка с исследуемым раствором; 3 – стеклянный индикаторный электрод; 4 – хлорсеребряный электрод сравнения; 5 – бюретка со стандартным раствором; 6 – рН-метр

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают анализируемый раствор, доливают до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают. В ячейку для титрования вносят мерной пипеткой 10 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, добавляют 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, погружают электроды, включают магнитную мешалку и титруют стандартным раствором HCl, добавляя титрант порциями 0,5 см<sup>3</sup>.

После добавления каждой порции титранта дают установиться показаниям прибора и записывают результаты измерения рН. Подостижении скачка рН титрования продолжают до незначительного изменения рН. Определения проводят 2–3 раза.

**Запись результатов опыта и расчеты** Результаты титрования заносят в таблицу.

По данным титрования строят кривые титрования в координатах рН, V и ΔрН/ΔV, V. По кривым титрования находят точки эквивалентности и определяют объем титранта, израсходованный на титрование. Массу щелочи в анализируемом растворе определяют по формуле (2.3.)

$$m = \frac{nVЭ}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_a} \cdot M$$

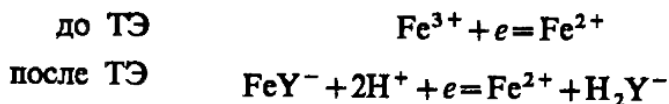
## Работа 20

### Комплексометрическое (ионы Fe<sup>3+</sup>) потенциометрическое титрование.

Для проведения комплексометрического титрования в качестве индикаторных электродов можно использовать соответствующие электроды I-го рода, либо ИСЭ, обратимые относительно определяемого компонента. В ряде случаев необходимо добавление в анализируемый раствор потенциометрических индикаторов — потенциалопределяющих ионов, вводимых в небольшом количестве и обеспечивающих отклик индикаторного электрода либо до, либо после достижения КТТ.

### Определение железа(III) в растворе

Метод основан на том, что устойчивость комплексов ЭДТА окисленной и восстановленной формами сильно различается. К, можно оттитровать раствор, содержащий ионы железа(III), проследив за изменением потенциала платинового электрода, погруженного в испытуемый раствор. Протекающие при этом электрохимические реакции:



обуславливают достаточно резкое изменение потенциала после достижения ТЭ:

до ТЭ 
$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

после ТЭ 
$$E = E^0_{FeY^-,H^+/Fe^{2+},H_2Y^-} + 0,059lg \frac{[FeY^-][H^+]^2}{[Fe^{2+}][H_2Y^-]} =$$
  

$$= E^0_{FeY^-,H^+/Fe^{2+},H_2Y^-} + 0,059lg K_p.$$

Титрование можно проводить в достаточно широком интервале рН. в присутствии потенциометрической индикатора — ионов Fe(II). В кислых растворах (рН<3) образование комплекса Fe<sup>3+</sup> замедляется, что отражается на скорости установления равновесного потенциала.

#### Реагенты и аппаратура

ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор.

Ацетат аммония, 25%-ный раствор.

Соль Мора, 0,01 М раствор.

Индикаторный электрод, платиновый.

Электрод сравнения, хлорид серебряный.

**Выполнение определения.** К аликвоте испытуемого раствора в стакане для титрования добавляют 2 мл раствора ацетата аммония, 1 мл раствора соли Мора и 20 мл дистиллированной воды.

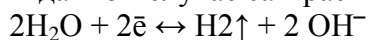
После ориентировочного титрования выполняют точное, приливая титрант порциями по две капли в области ТЭ.

Вычисляют содержание железа (г) в анализируемом растворе.

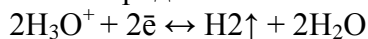
## Работа 21

### Кулонометрия. Определение кислоты или щелочи методом кулонометрического титрования.

Определение кислот основано на электрогенерации ионов OH<sup>-</sup> из H<sub>2</sub>O на платиновом катоде. В данном случае сам растворитель является вспомогательным реагентом:



на электроде



в растворе После завершения титрования избыток ионов OH<sup>-</sup> создает в растворе щелочную реакцию, что обнаруживается визуально по изменению окраски кислотно-основного индикатора или потенциометрически (рН-метрически) со стеклянным индикаторным электродом. В анализируемый раствор добавляют индифферентный сильный электролит для повышения электропроводимости раствора.

#### Приборы и реактивы

Установка для кулонометрического титрования с визуальной или потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Генераторный Pt электрод — пластины размером 1x1 см.

Вспомогательный электрод — стальной стержень.

Стеклянный индик. и хлоридсеребряный электрод сравнения.

Мерная колба вместимостью 100 мл.

Пипетка вместимостью 10 мл.

Раствор сульфата калия, 10%-ный.

Раствор фенолфталеина, 1%-ный. Анализируемый раствор кислоты,  $\sim 10^{-2}M$ .

**Выполнение работы** Исходный исследуемый раствор разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают. Переносят пипеткой 10 мл раствора в ячейку для титрования, добавляют 10 мл 10%-ного раствора  $K_2SO_4$ , 7 капель фенолфталеина и опускают в раствор генераторный платиновый электрод. В анодную камеру наливают 10%-ный раствор  $K_2SO_4$  и опускают вспомогательный электрод. Электроды должны быть полностью погружены в раствор. Титрование ведут при токе 5 мА до появления розовой окраски раствора. В момент изменения окраски индикатора выключают секундомер. Для исключения ошибки, связанной с присутствием в растворе  $CO_2$ , проводят также предэлектролиз фонового раствора (раствор сульфата калия). Для этого в ячейку вносят раствор фона и фенолфталеина, доводят объем до 20 мл дистиллированной водой и титруют до изменения окраски индикатора. Титрование повторяют несколько раз с новыми порциями раствора фона и вычисляют среднее значение времени предэлектролиза. Повторяют определение с новыми аликвотными порциями фонового раствора, используя потенциометрический метод индикации конечной точки титрования. За истинное время титрования ( $t$ ) берут время, затраченное на титрование кислоты в фоновом растворе, за вычетом времени предэлектролиза фона. Содержание кислоты (в мг) рассчитывают по формуле:

$$G = 0,01036 * I * t * M(\text{фэкв}) * V_K / V_{\text{п}}$$

где  $I$  - ток, А  $t$  - время титрования, с;  $M(\text{фэкв})$  - эквивалентная масса кислоты;  $V_K$  - вместимость мерной колбы;  $V_{\text{п}}$  - вместимость пипетки.

## Работа №22

### Кондуктометрия. Прямое кондуктометрическое определение концентрации уксусной кислоты.

**Цель работы:** определение количества  $HCl$  и  $CH_3COOH$  в растворе при совместном присутствии методом кондуктометрического титрования.

Сущность метода. Кондуктометрические методы анализа основаны на измерении электропроводности растворов. Кондуктометрическое титрование используется при определении концентрации индивидуальных веществ и разнообразных смесей. Точку эквивалентности определяют по изменению электропроводности раствора. Зависимость электропроводности раствора от объема добавленного титранта изображают графически. Полученный график называется кривой кондуктометрического титрования. Излом на кривой соответствует точке эквивалентности.

Оборудование: 1. Кондуктометр ОК-102/1;

2. магнитная мешалка.

3. стаканы на  $300 \text{ см}^3$  (ячейки для титрования) – 2 шт.;

4. штатив для бюреток.

5. бюретки на  $25 \text{ см}^3$  с воронками- 3 шт. (для растворов соляной и уксусной кислот и едкого натра);

6. стакан на  $300 \text{ см}^3$  с делениями или мензурка;

7. кристаллизатор для обмывания электрода;

8. промывалка.

Реактивы:

1) 0,5 н. раствор  $HCl$ ;

2) 0,5 н. раствор  $CH_3COOH$ ;

3) 0,5 н. раствор едкого натра –  $20 \text{ г/дм}^3$ .

Титрованные растворы кислот готовят из стандарт-титров(фиксаналов), растворяя в мерной колбе на  $200 \text{ см}^3$  1 ампулу, содержащую 0,1 моль кислоты.

**Ход работы**

Приготовление стандартного раствора щелочи и определение его концентрации. Готовят раствор 0,5 н. NaOH, растворением 20 г щелочи (отвесить на технических весах) в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор щелочи заливают в бюретку. В ячейку отмеряют пипеткой 10,00 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора HCl, доливают дистиллированную воду, чтобы отверстия на электроде были погружены в раствор. Включают магнитную мешалку и через 1-2 мин. производят измерение начальной электропроводности раствора (порядок проведения измерений см. ниже). Затем титруют порциями по 1 см<sup>3</sup> щелочи.

После каждой порции щелочи выжидают 1-2 мин. и измеряют электропроводность. Результаты измерений заносят в таблицу 1.

Таблица 1

Кривые титрования смеси кислот кондуктометрическим методом

1. V(HCl) = 10,00

2. C(HCl) = 0,50 н.

Титрование 1	Титрование 2	Титрование 3
V (NaOH) 1/R, Ом-1	V (NaOH) 1/R, Ом-1	V (NaOH) 1/R, Ом-1

Строят график зависимости электропроводности от объема прилитой щелочи. Находят точку эквивалентности по резкому перегибу на кривой и определяют эквивалентный объем щелочи  $V_{ЭКВ}(NaOH)$ .

Первое титрование можно провести с повышенной скоростью, приливая по 2 см<sup>3</sup> титранта. При последующих титрованиях вблизи точки эквивалентности уменьшают порции титранта до 1,0 – 0,5 см<sup>3</sup>. После точки перегиба определяют электропроводность еще в 4-5 точках. Титрование повторяют до получения трех сходящихся результатов (т.е. различающихся не более чем на 0,1 см<sup>3</sup>). Находят среднее значение эквивалентного объема щелочи из трех параллельных определений и рассчитывают концентрацию щелочи с точностью до 4-х значащих цифр:

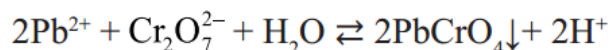
$$V_{ОВ} C_{ОВ} = \bar{V}_{ЭКВ} C_T$$

где  $V_{ОВ}$  и  $C_{ОВ}$  – объем и концентрация определяемого вещества;  $V_T$  и  $C_T$  – объем и концентрация титранта.

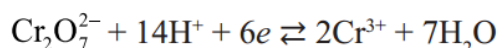
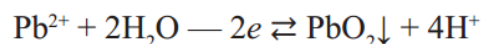
### Работа 23

#### Амперометрический анализ. Определение концентрации бихромата калия.

В ходе титрования свинца (II) раствором дихромата калия в растворе образуется малорастворимое соединение



в зависимости от выбранного значения потенциала на платиновом электроде могут протекать следующие электрохимические реакции:



при потенциале +1,3 в (относительно хлоридсеребряного электрода) свинец (II) окисляется на платиновом электроде. в данном случае электрохимически активным является определяемое вещество, диффузионный ток окисления  $Pb^{2+}$  до  $PbO_2$  на индикаторном платиновом электроде в процессе титрования будет уменьшаться до точки эквивалентности. объем титранта в точке эквивалентности находят по излому на кривой титрования.

#### Приборы и реактивы

лабораторный электрохимический стенд.  
платиновый индикаторный электрод.  
хлоридсеребряный электрод сравнения.  
нитрат свинца, 0,05 н раствор.  
дихромат калия, 0,05 н раствор.  
ацетатный буферный раствор.

#### Ход работы

1. Установление точной концентрации раствора нитрата свинца (II).

В диалоговом окне «текущие установки» устанавливают постоянный потенциал «+1,3 в», выбирают параметр регистрации для генераторной цепи - «ток  $\pm 100$  мка». индикаторный электрод подсоединяют к разъему U<sub>вх</sub>, электрод сравнения — к разъему I<sub>вх</sub> генераторной цепи стенда. заполняют бюретку раствором дихромата калия. в стакан для титрования вносят аликвотную часть (2,0; 4,0; 6,0; 8,0 см<sup>3</sup>) раствора нитрата свинца, добавляют 25 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора, отмеренного мерным цилиндром. полученный раствор разбавляют дистиллированной водой и погружают электроды.

Проводят титрование, прибавляя титрант порциями по 0,5 см<sup>3</sup> (см. раздел «аппаратура и методика измерений», с. 77). по результатам титрования строят кривые в координатах I, мка —  $V_{K_2Cr_2O_7}$  см<sup>3</sup>, находят объемы титранта, соответствующие конечным точкам титрования. по полученным данным рассчитывают точную концентрацию раствора нитрата свинца (II), проводят статистическую обработку полученных результатов.

2. Определение содержания свинца в контрольном растворе. в стакан для титрования вносят анализируемый раствор, 25 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора. полученный раствор разбавляют дистиллированной водой и погружают в него электроды. титруют раствором дихромата калия. определив с необходимой точностью объем дихромата калия в точке эквивалентности, содержание свинца (II) в исследуемом растворе (m<sub>Pb</sub>) рассчитывают по формуле

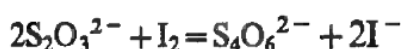
$$m_{Pb} = \frac{(N \cdot V)_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{э(Pb)}}{1000},$$

где N, V — нормальная концентрация и объем титранта в точке эквивалентности, моль-экв/дм<sup>3</sup>, см<sup>3</sup> соответственно; M<sub>э(Pb)</sub> — молярная масса эквивалента свинца (II), г/моль-экв.

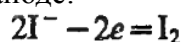
### Работа 24

#### Кулонометрическое титрование тиосульфата

Для кулонометрического титрования тиосульфата



титрантом служит электрогенерированный I<sub>2</sub>, получаемый окислением I<sup>-</sup> на платиновом аноде:



Конечную точку титрования устанавливают визуально, используя в качестве индикатора крахмал.

#### Реагенты и аппаратура

Иодид калия, 5%-ный раствор

Крахмал, 1%-ный раствор.

Генераторный электрод, платиновый.

Вспомогательный электрод, платиновый.

Выпрямитель и стабилизатор напряжения и токи.

Секундомер.

**Выполнение определения.** Подготовив к работе установку для кулонометрического титрования согласно описанию, приступают к выполнению определения.

**Предэлектролиз** фонового электролита необходимо провести для удаления возможных посторонних восстановителей.

Для этого в чистый стакан цилиндром вносят 50 мл раствора. КИ 1 мл раствора крахмала. Тщательно отцентрировав стакан на вращающемся столике, закрепляют его. Осторожно вращая столик *рукой*, проверяют, правильно ли расположены генераторный электрод, кончик солевого мостика, соединяющий ячейку \* с катодным отделением, где находится платиновый вспомогательный электрод и кончик бюретки, закрепленной над стаканом. Если они расположены правильно и при вращении не задевают стенок стакана, можно включить мотор.

Введя в цепь переменное сопротивление с помощью переключателя, вращением ручек регулировки выходного напряжения стабилизатора устанавливают силу тока 3 - 5 мА по шкале цифрового миллиамперметра. Затем переводят переключатель в положение, включающее в цепь ячейку для титрования и проводят предэлектролиз до появления отчетливой синей окраски раствора. В этот момент выключают ячейку из цепи, переводя переключатель на переменное сопротивление.

**Титрование** тиосульфата. Анализируемый раствор в мерной колбе разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Вымытую бюретку 2- 3 раза ополаскивают небольшим количеством анализируемого раствора, заполняют ее анализируемым раствором и укрепляют над стаканом так, чтобы ее кончик при вращении не задевал стенок стакана и раствор из бюретки не попадал на электроды.

Аликвоту (2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мл) помещают в стакан. *Переключателем вводят в цепь ячейку и одновременно включают секундомер.* При появлении отчетливой синей окраски раствора титрование прекращают, отключая ячейку переключателем.

Из бюретки добавляют следующую порцию анализируемого раствора и титруют, как указано выше. Аликвоты одинакового объема титруют не менее 2-х раз. Всего необходимо иметь 7 -10 результатов титрования, чтобы можно было провести их статистическую обработку.

Если титрование не закончено, а стакан переполнен, раствор выливают, стакан тщательно моют, наливают фоновый электролит и продолжают работу, начиная с п. 1.

По окончании титрования тщательно моют генераторный электрод и стакан и оставляют электрод в стакане, заполненном дистиллированной водой. Переключатель оставляют в положении, вводящем в цепь переменное сопротивление. Результаты титрования заносят в табл. 1.

Таблица 1. Результаты кулонометрического титрования

Объем	Сила тока	Время	Q-	Q/	Найдено
м	электрод	элект			но
Na	изаМА	ролиз			Na
$S_2$		а с	м		$S_2$
$O_3$					$O_3$
мл					мг/ мл

Проводят статистическую обработку полученных данных и рассчитывают содержание  $Na_2S_2O_3$  (мг  $Na_2S_2O_3$  в объеме колбы) в анализируемом растворе.

### Темы семинарских занятий

**1. Химическое равновесие, константы равновесия Гидролиз, константа гидролиза и степень гидролиза. Буферные растворы Равновесие в растворах комплексных соединений. Окислительно-восстановительное равновесие.**

110. Предельная концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в реакции с оксалатом аммония равна 1:20000. Минимальный объем исследуемого раствора  $1 \cdot 10^{-3}$  мл. Вычислить открываемый минимум ионов кальция в данной реакции. *Ответ:* 0,05 мкг.
111. Реакция на катион  $\text{Cd}^{2+}$  с тетрародано-(II)-меркуратом аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  удается с раствором в  $1 \cdot 10^{-3}$  мл. Предельное разбавление равно 1000 мл/г. Вычислить открываемый минимум. *Ответ:* 1 мкг.
112. Предельная концентрация открытия иона  $\text{Ca}^{2+}$  с пикриновой кислотой составляет 1:6500 г/мл, открываемый минимум 0,3 мкг. Вычислить минимальный объем. *Ответ:* 0,002 мл.
113. Микрокристаллоскопическая реакция в виде  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  характеризуется открываемым минимумом в 0,03 мкг  $\text{Cu}^{2+}$  в капле, равной 0,001 мл. Вычислить предельную концентрацию. *Ответ:* 1:33000 г/мл.
114. Предельная концентрация при реакции ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в виде  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$  равна 1:50000 г/мл, минимальный объем составляет 0,002 мл. Вычислить открываемый минимум. *Ответ:* 0,04 мкг.
115. Открываемый минимум реакции  $\text{Ni}^{2+}$  с диметилглиоксимом равен 0,16 мкг, предельное разбавление составляет 300000 мл/г. Вычислить минимальный объем. *Ответ:* 0,05 мл.
116. Открываемый минимум ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе объемом 0,05 мл составляет 0,2 мкг. Вычислить предельное разбавление раствора. *Ответ:* 1:250000 г/мл.
117. Открываемый минимум реакции иона  $\text{K}^+$  с кобальтонитритом натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  составляет 0,12 мкг, предельная концентрация раствора равна 1:8000 г/мл. Вычислить минимальный объем. *Ответ:*  $9,6 \cdot 10^{-4}$  мл.
118. Предельная концентрация реакции иона  $\text{Ni}^{2+}$  с диметилглиоксимом составляет 1:500000 г/мл. Вычислить открываемый минимум, если известно, что реакция удается с каплей объемом 0,001 мл. *Ответ:* 0,002 мкг.
119. Предельная концентрация ионов  $\text{CN}^-$  в реакции с  $\text{AgNO}_3$  составляет 1:50000 г/мл. Вычислить открываемый минимум, если реакция удается с каплей объемом  $3 \cdot 10^{-4}$  мл. *Ответ:* 0,006 мкг.
120. Минимальный объем исследуемого раствора, необходимый для открытия ионов меди действием раствора аммиака, равен 0,05 мл. Открываемый минимум – 0,2 мкг. Определить предельную концентрацию ионов меди в растворе. *Ответ:* 1:250000 г/мл.
121. Написать качественные реакции обнаружения ионов в растворе с помощью группового, специфического или избирательного реагента, указав аналитический сигнал:

Вариант	Ионы
1	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$
2	$\text{K}^+$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{NO}_3^-$
3	$\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{CO}_3^{2-}$
4	$\text{K}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$
5	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$
6	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{PO}_4^{3-}$

122. Составить схемы разделения ионов:

Вариант	Катионы	Анионы
1	$\text{Ca}^{2+}, \text{K}^+$	$\text{CO}_3^{2-}, \text{J}^-$
2	$\text{NH}_4^+, \text{Ba}^{2+}$	$\text{PO}_4^{3-}, \text{CO}_3^{2-}$
3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	$\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$
4	$\text{NH}_4^+, \text{Ba}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$
5	$\text{NH}_4^+, \text{Ba}^{2+}$	$\text{I}^-, \text{Cl}^-$
6	$\text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$
7	$\text{Ba}^{2+}, \text{K}^+$	$\text{I}^-, \text{Cl}^-$

123. Как открыть ион бария из смеси катионов S-элементов? На чем основано его открытие?
124. Какую ошибку совершил студент, переоткрыв ион кальция?
125. Какова роль азотной кислоты при открытии иона серебра?
126. На чем основано удаление иона аммония и проверка полноты его удаления?
127. Какова растворимость хлоридов второй аналитической группы в воде, и как это используется в анализе?
128. Как получить аммиачный комплекс соли серебра? Каким образом это используется в анализе?
129. Почему при действии иона хлора на аммиачный комплекс соли серебра осадок не образуется, а при действии иона йода выпадает?
130. Какие реакции и в какой последовательности будут протекать, если смесь солей  $\text{AgCl}, \text{AgI}$  обработать водным раствором аммиака?
131. Каковы пути увеличения полноты осаждения сульфата кальция?
132. Каковы условия открытия ионов калия?
133. Вычислить pH растворов:

Вариант	Раствор	Ответ
1	$\text{NaOH}$ , массовая доля 0,2 %	12,7
2	$\text{KOH}$ , массовая доля 0,19 %	12,47
3	$\text{HCl}$ , массовая доля 0,36 %	1,0
4	$\text{HNO}_3$ , массовая доля 0,32 %	1,3
5	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , массовая доля 0,4 %	1,1
6	$\text{NaOH}$ , плотность 1,002 г/см <sup>3</sup>	12,95
7	$\text{KOH}$ , плотность 1,004 г/см <sup>3</sup>	13,0
8	$\text{HCl}$ , плотность 1,000 г/см <sup>3</sup>	1,0
9	$\text{HNO}_3$ , плотность 1,003 г/см <sup>3</sup>	1,7
10	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , плотность 1,005 г/см <sup>3</sup>	0,7
11	0,1 М $\text{HNO}_2$ ; $K = 6,9 \cdot 10^{-4}$	2,1
12	0,2 М $\text{HCN}$ ; $K = 5 \cdot 10^{-10}$	5,0
13	0,01 М $\text{HCOOH}$ ; $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$	2,9

14	0,02 М CH <sub>3</sub> COOH; K=1,74□10 <sup>-5</sup>	3,24
15	0,5 М NH <sub>4</sub> OH; K=1,76□10 <sup>-5</sup>	11,03

134. Вычислить рН растворов следующих протолитов:

Вариант	Раствор	Концентрация	Ответ
1	CH <sub>3</sub> COONa; K(CH <sub>3</sub> COOH)=1,74□10 <sup>-5</sup>	0,1 М	8,88
2	NH <sub>4</sub> Cl; K(NH <sub>4</sub> OH)=1,76□10 <sup>-5</sup>	0,1 М	5,12
3	KCN; K(HCN)=6,2□10 <sup>-10</sup>	0,1 М	11,15
4	NH <sub>4</sub> CN; K(HCN)=6,2□10 <sup>-10</sup>	0,1 М	9,27
5	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ; K(HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )=6,2□10 <sup>-10</sup>	0,1 М	10,1
6	NaHSO <sub>3</sub> ; K(H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )=1,4□10 <sup>-2</sup>	0,1 М	7,42
7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; K(HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )=4,8□10 <sup>-11</sup>	0,1 М	11,66
8	NaHCO <sub>3</sub> ; K(H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )=4,5□10 <sup>-7</sup>	0,1 М	9,67
9	NaClO; K(HClO)=5,0□10 <sup>-8</sup>	0,1 М	10,26
10	NaHS; K(H <sub>2</sub> S)=1,0□10 <sup>-7</sup>	0,1 М	9,99
11	HCOONa; K(HCOOH)=1,8□10 <sup>-4</sup>	0,1 М	8,37
12	CH <sub>3</sub> COOK; K(CH <sub>3</sub> COOH)=1,74□10 <sup>-5</sup>	0,01 н	8,4
13	CH <sub>3</sub> COONa; K(CH <sub>3</sub> COOH)=1,74□10 <sup>-5</sup>	0,25 н	9,1
14	HCOONa; K(HCOOH)=1,8□10 <sup>-4</sup>	0,03 н	8,1
15	KCN; K(HCN)=6,2□10 <sup>-10</sup>	0,04 н	10,9

135. Рассчитать растворимость CaCO<sub>3</sub> в воде и в 0,05 М растворе KNO<sub>3</sub>. *Ответ:* 6,16□10<sup>-5</sup>; 1,4□10<sup>-4</sup>.
136. Рассчитать растворимость AgCl в воде и в 0,05 М растворе KNO<sub>3</sub>. *Ответ:* 1,34□10<sup>-5</sup>; 1,65□10<sup>-5</sup>.
137. Рассчитать растворимость CdC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в воде и в 0,03 М растворе K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Ответ:* 1,2□10<sup>-4</sup>; 2,8□10<sup>-6</sup>.
138. Рассчитать растворимость Cd(CN)<sub>2</sub> в воде и в 0,05 М растворе KCN. *Ответ:* 1,35□10<sup>-3</sup>; 9,90□10<sup>-6</sup>.
139. Рассчитать растворимость Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в воде и в 0,1 М растворе KCl. *Ответ:* 6,5□10<sup>-5</sup>; 1,09□10<sup>-4</sup>.
140. Рассчитать растворимость Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при следующих условиях: а) ионная сила равна 0; б) в присутствии 0,01 М раствора KCl; в) в присутствии 0,01 М раствора NH<sub>4</sub>Cl. *Ответ:* а) 1,9□10<sup>-7</sup>; б) 3,5□10<sup>-4</sup>; 1,7□10<sup>-5</sup>.
141. Рассчитать растворимость Mg(OH)<sub>2</sub> при следующих условиях: а) ионная сила равна 0; б) в присутствии 0,05 М раствора KCl; в) в присутствии 0,0 М раствора NH<sub>4</sub>Cl. *Ответ:* а) 1,4□10<sup>-4</sup>; б) 2□10<sup>-4</sup>; 2,2□10<sup>-4</sup>.

142. Рассчитать растворимость  $\text{BaCrO}_4$  при следующих условиях: а) ионная сила равна 0; б) при  $\text{pH} = 4$  (образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  пренебречь). *Ответ:* а)  $3,3 \cdot 10^{-4}$ ; б)  $3,6 \cdot 10^{-4}$ .
143. Выпадет ли осадок  $\text{SrSO}_4$ , если к 1 мл 0,01 М раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  прибавить равный объем насыщенного раствора  $\text{CaSO}_4$ . *Ответ:* да.
144. Рассчитать  $\text{pH}$  полного осаждения оксалата кальция 0,1 М раствором оксалата аммония. *Ответ:* 2,6.
145. Рассчитать  $\text{pH}$  полного осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *Ответ:* 11,53.
146. Рассчитать растворимость  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  в 0,1 М растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . *Ответ:*  $7,2 \cdot 10^{-2}$ .
147. Можно ли разделить  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  осаждением в виде гидроксидов из раствора, содержащего по 0,1 М хлоридов железа и магния. *Ответ:* да.
148. Рассчитать  $\text{pH}$  начала и конца осаждения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  из 0,1 М раствора хлорида меди. *Ответ:* 4,66; 7,16.
149. Рассчитать  $\text{pH}$  начала и конца осаждения  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  из 0,2 М раствора  $\text{PbCl}_2$ . *Ответ:* 6,70; 12,35.

**2. Равновесие в растворах комплексных соединений, Устойчивость комплексных соединений. Константы устойчивости и нестойкости. Гетерогенное равновесие. Реакции осаждения. Произведение растворимости**

150. Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,1 М  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , если константа неустойчивости комплексного иона равна  $5,89 \cdot 10^{-8}$ . Раствор соли содержит 5 г/л  $\text{NH}_3$ . *Ответ:*  $7,01 \cdot 10^{-8}$ .
151. Константа неустойчивости иона  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  составляет  $1,0 \cdot 10^{-21}$ . Вычислите концентрацию ионов серебра в 0,01 М  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ , содержащем, кроме того, 0,05 моль  $\text{NaCN}$  в 1 л. Степень диссоциации комплексной соли принять равной 1. *Ответ:*  $0,4 \cdot 10^{-20}$ .
152. Определите концентрацию ионов цинка в 0,5 л 0,05 М  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ , содержащем 0,05 моль  $\text{KCN}$ . Степень диссоциации  $\text{KCN}$  равна 85 %.  $K_{\text{н}}[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} = 1,0 \cdot 10^{-16}$ . *Ответ:*  $9,21 \cdot 10^{-11}$ .
153. Произойдет ли образование осадка  $\text{CdCO}_3$ , если к 2 л 0,05 М раствора  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_2]$ , содержащего избыток 0,6 М  $\text{KCN}$ , добавить 1 л 0,03 М раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .  $K_{\text{н}}[\text{Cd}(\text{CN})_4] = 7,66 \cdot 10^{-18}$ ;  $K_{\text{с}}(\text{CdCO}_3) = 2,5 \cdot 10^{-14}$ . *Ответ:* нет.
154. Произойдет ли образование осадка  $\text{ZnCO}_3$ , если к 0,005 М раствору  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , содержащему 0,05 моль  $\text{NH}_3$ , прибавить равный объем 0,001 М раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ? Константа неустойчивости  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  равна  $2 \cdot 10^{-9}$ . Произведение растворимости  $\text{ZnCO}_3$  составляет  $6,0 \cdot 10^{-11}$ . *Ответ:* да.
155. Константа неустойчивости иона  $[\text{CdI}_4]^{2-}$  составляет  $7,94 \cdot 10^{-7}$ . Вычислить концентрацию ионов кадмия в 0,1 М растворе  $\text{K}_2[\text{CdI}_4]$ , содержащем 0,1 моль  $\text{KI}$  в 1 л раствора. *Ответ:*  $7,94 \cdot 10^{-4}$ .
156. Рассчитать равновесную концентрацию  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  в 0,01 М растворе  $\text{AgNO}_3$  в присутствии 2 М  $\text{NH}_3$ . *Ответ:*  $2,3 \cdot 10^{-9}$ .
157. При какой концентрации ионов  $\text{S}^{2-}$  произойдет выпадение осадка  $\text{FeS}$  из 0,003 М раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , содержащего 0,01 моль  $\text{KCN}$  в 2 литрах раствора.

- Произведение растворимости FeS равно  $3,7 \cdot 10^{-19}$ ; константа нестойкости комплексного иона  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  равна  $1,0 \cdot 10^{-24}$ . *Ответ:*  $1,85 \cdot 10^{-6}$ .
158. Вычислить концентрацию ионов цинка в растворе, содержащем 0,02 моль/л сульфата цинка и 0,1 моль/л аммиака. *Ответ:*  $1,0 \cdot 10^{-5}$ .
159. Образуется ли осадок AgI при смешении 0,2 М раствора  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  с равным объемом 0,2 М раствора KI. *Ответ:* да.
160. Имеются два 0,1 М раствора  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  и  $\text{K}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ . В каком растворе концентрация ионов серебра больше? *Ответ:* в растворе аммиака.
161. Рассчитайте условную константу устойчивости  $\text{FeF}_5^{2-}$  при pH=1. *Ответ:*  $1,24 \cdot 10^{16}$ .
162. Рассчитать условную константу устойчивости  $\text{Fe}[\text{H}_2\text{PO}_4]^{4-}$  при pH=5,0. *Ответ:*  $3,15 \cdot 10^3$ .
163. Будет ли выпадать осадок при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  через 0,1 М раствор  $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ , если  $[\text{S}^{2-}] = 10^{-2}$  М. *Ответ:* да.
164. Рассчитать равновесную концентрацию  $\text{FeF}_2^+$  в 0,100 М растворе хлорида железа (III) в присутствии 1 М фторида аммония. *Ответ:*  $2,0 \cdot 10^{-5}$ .

**3. Гравиметрический анализ. Гетерогенное равновесие. Произведение растворимости. Титриметрический анализ. Методы анализа нахождения эквивалентной точки. Индикаторная ошибка.**

165. В каком случае образуется более чистый крупнокристаллический осадок сульфата бария по сравнению с осадком, полученным при осаждении серной кислотой?
166. Какой реагент –  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  – целесообразно использовать при осаждении оксалата кальция?
167. Какие требования предъявляются к осаждаемой и гравиметрической формам?
168. От каких факторов зависят размер и число частиц осадка?
169. Какие требования предъявляются к осадителю в гравиметрическом анализе?
170. Какую массу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  следует взять для получения 0,200 г  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Ответ:* 0,19 г.
171. Вычислить фактор пересчета для вычисления массы HF, определяемого по схеме:  $\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ . *Ответ:* 0,2939.
172. Из навески 1,2250 г суперфосфата получили прокаленный осадок  $\text{CaSO}_4$  массой 0,3756 г. Вычислить массовую долю (%)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в суперфосфате. *Ответ:* 23,29%.
173. Из раствора хлорида магния получили осадок оксихинолината магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$  массой 0,2872 г. Сколько граммов магния содержится в исследуемом растворе? *Ответ:* 0,0223 г.
174. Технический хлорид бария содержит около 97%  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Какую навеску его следует взять для получения 0,300 г осадка  $\text{BaSO}_4$ . *Ответ:* 0,320 г.
175. Какой объем 0,5 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  потребуется для осаждения магния в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  из сплава, содержащего 90% магния. *Ответ:* 37,0 мл.
176. Вычислить фактор пересчета для определения  $\text{P}_2\text{O}_5$ , если анализ выполняли по схеме:  $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{PbMoO}_4$ . *Ответ:* 0,0161.

**4. Титриметрический анализ. Методы анализа нахождения эквивалентной точки. Индикаторная ошибка. Методы определения концентрации в титриметрическом анализе. Точка эквивалентности (т.э.) и конечная точка титрования (к.т.т.), их определение. Первичный и вторичный стандарты**

177. Построить кривые титрования и подобрать индикатор:

Вариант	Определяемое вещество	Титрант
---------	-----------------------	---------

1	0,1 М НСООН	0,2 М КОН
2	0,3 М С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> СООН	0,3 М NaOH
3	0,1 М HF	0,1 М NaOH
4	0,1 М СH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0,1 М HCl
5	0,3 М С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	0,3 М HCl
6	0,1 М Н <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	0,1 М HCl
7	0,2 М (С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	0,2 М HCl
8	0,2 М KCN	0,2 М HCl
9	0,1 М NH <sub>4</sub> Cl	0,1 М NaOH
10	0,2 М СH <sub>3</sub> COONa	0,2 М HCl
11	0,1 М NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COONa	0,1 М HCl
12	0,2 М Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2 М HCl
13	0,1 М K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,1 М HCl
14	0,1 М Н <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	0,1 М NaOH
15	0,1 М Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ЭДТА	0,1 М NaOH

178. Пересчитать концентрации:

Вариант	Дано	Вычислить молярную концентрацию раствора
1	T(NaOH) = 0,004020	C(NaOH)
2	T(HCl/КОН) = 0,01353	C(HCl)
3	T(NaOH/CaO) = 0,002914	C(NaOH)
4	T(NaOH/SO <sub>3</sub> ) = 0,2174	C(NaOH)
5	T(NaOH) = 0,003992	C(NaOH)
6	T(NaOH/SO <sub>3</sub> ) = 0,004087	C(NaOH)
7	T(HCl/K <sub>2</sub> O) = 0,004615	C(HCl)
8	C(1/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 0,09812	T(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CaO)
9	T(HCl) = 0,03798	T(HCl/K <sub>2</sub> O)
10	T(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /КОН) = 0,005643	T(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
11	T(NaOH/HCl) = 0,003645	T(NaOH)
12	T(1/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 0,01; K = 0,9123	T(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
13	T(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 0,004852	T(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CaO)
14	C(1/2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 0,1; K = 0,9808	T(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaOH)
15	T(КОН) = 0,005572	T(КОН/HCl)

179. К 20 мл 0,1 н HCl прилито 30 мл 0,1 н NaOH. Чему равен pH полученного раствора?

180. К 55 мл 0,2 н КОН прибавлено 45 мл 0,2 н HCl. Чему равен pH полученного раствора?

181. Смешали 20 мл 0,1 н NaOH и 10 мл 0,15 н раствора HCl. Вычислить pH полученного раствора.
182. К 500 мл 0,05 н KOH прибавлено 500 мл 0,04 н HNO<sub>3</sub>. Чему равен pH полученного раствора?
183. К 0,2 н HCl прибавлен равный объем 0,15 н NaOH. Определить pH и pOH полученного раствора.
184. К 1 л 0,001 н HNO<sub>3</sub> прибавлен 1 мл 1 н KOH. Чему равны pH и pOH полученного раствора?
185. К 20 мл 0,04 н HCl прибавлено 45 мл 0,02 н KOH. Найти pH и pOH полученного раствора.
186. К 15 мл 0,025 н HCl прибавлено 10 мл 0,050 н NaOH. Найти pH и pOH полученного раствора.
187. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=2,6.
188. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=5,2.
189. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=8,3.
190. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=9,4.
191. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=12,2.
192. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=11,8.
193. Определить [H<sup>+</sup>] и [OH<sup>-</sup>] раствора, если pH=10,3.
194. К 25,00 мл раствора KOH неизвестной концентрации прибавлено 50,00 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (K=0,9500 к 0,1 н). На титрование избытка кислоты израсходовано 28,90 мл раствора NaOH (K=0,8570 к 0,1 н). Какова нормальность раствора KOH? *Ответ:* 0,09092 н.
195. К 20,00 мл раствора HCl неизвестной концентрации прилито 25,00 мл раствора KOH (K=0,8000 к 0,1 н). Для обратного титрования избытка щелочи пришлось израсходовать 1,55 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (K=1,200 к 0,1 н). Определить K(HCl) к 0,1 н. *Ответ:* 0,9070 к 0,1 н.
196. Навеска кальцита 1,5780 г растворена в 50,00 мл соляной кислоты (T=0,04000). По окончании реакции раствор переведен в мерную колбу на 500,0 мл и доведен до метки. На титрование 50,00 мл полученного раствора расходуется 23,45 мл раствора NaOH (T=0,00400). Вычислить массовое содержание CaCO<sub>3</sub> в образце (в %). *Ответ:* 99,59 %
197. Навеску фосфорной кислоты массой 0,1182 г растворили в воде и на ее титрование по фенолфталеину израсходовали 22,18 мл 0,1 М NaOH (K=0,9519). Определить массовую долю (в %) фосфорной кислоты в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Ответ:* 87,52% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 63,39% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
198. Вычислить массовую долю (%) свободного SO<sub>3</sub> в олеуме, если на титрование 1,200 г олеума в присутствии метилового оранжевого израсходовано 49,25 мл 0,5202 М NaOH. *Ответ:* 20,85%.
199. Какую массу KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> нужно взять на анализ, чтобы на титрование ее с фенолфталеином потребовалось 20,00 мл 0,1 М KOH. *Ответ:* 0,2700 г.
200. На титрование раствора, содержащего 3,158 г технического KOH, израсходовали 27,45 мл раствора HCl [T(HCl/NaOH)=0,07862]. Вычислить массовую долю (в %) KOH в образце. *Ответ:* 95,86%.
201. Навеску H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O массой 0,600 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. На титрование 20,00 мл полученного раствора израсходовали 18,34 мл NaOH. Определить молярную концентрацию раствора NaOH и его титр по H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Ответ:* 0,1038; 0,004673 г/мл.
202. К 50,00 мл раствора HCl (K=0,9500 к 0,2 н) прибавлено 25,00 мл раствора NaOH неизвестной концентрации. При этом среда раствора осталась кислой. На титрование оставшейся кислоты затрачено 2,50 мл раствора KOH (K=1,2780 к 0,1 н). Определить K(NaOH). *Ответ:* 0,7344 к 0,5 н.

203. На титрование раствора, полученного разбавлением 1,000 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью 1,716 г/см<sup>3</sup>, расходуется 49,00 мл раствора  $\text{NaOH}$  ( $K=1,1280$  к 0,5 н). Вычислить массовое содержание  $\text{SO}_3$  в образце (в %). *Ответ: 64,48%*.
204. Навеска калийной щелочи массой 7,6240 г растворена в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование 25,00 мл полученного раствора расходуется 32,20 мл  $\text{HCl}$ .  $T(\text{HCl}/\text{Na}_2\text{O}) = 0,006442$ . Вычислить массовое содержание  $\text{KOH}$  в образце (в %). *Ответ: 98,52%*.
205. Какие титранты-окислители применяются в окислительно-восстановительных методах. Их характеристика и примеры определений с использованием титрантов-окислителей.
206. Какие вещества применяют для установки характеристик раствора  $\text{KMnO}_4$ ? Напишите уравнения реакций стандартизации раствора  $\text{KMnO}_4$ .
207. Каковы особенности приготовления стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$  и условия его хранения?
208. Каковы особенности приготовления стандартного раствора йода и условия его хранения?
209. Каковы особенности приготовления стандартного раствора тиосульфата натрия и условия его хранения?
210. Какими способами фиксируется точка эквивалентности в методах окисления-восстановления? Приведите примеры.
211. Как подбираются редокс-индикаторы? Приведите примеры.
212. Как зависит величина скачка титрования от произведения растворимости, температуры и концентрации раствора в осадительном титровании?
213. Как зависит величина скачка титрования от константы устойчивости комплексного соединения, температуры, концентрации и рН среды?
214. Какие индикаторы применяются в комплексометрии? Каков механизм их действия?
215. Как рассчитывается потенциал в точке эквивалентности в редоксметрии?
216. Почему фактор эквивалентности  $\text{KMnO}_4$  различен? Рассчитайте его значение в разных средах.
217. Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности при перманганатометрическом титровании нитрит-ионов.
218. Рассчитайте значение потенциала в точке эквивалентности при бихроматометрическом титровании железа (II).