

Министерство образования и науки Российской Федерации
Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет

О. А. Кузнечиков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА

Учебное пособие



Волгоград. ВолгГАСУ. 2015



© Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный
архитектурно-строительный университет», 2015

УДК [544](075.8)
ББК 24.2я73
К891

Р е ц е н з е н т ы:

кандидат технических наук *В. Н. Прокшиц*,
доцент кафедры химии и методики преподавания химии
Волгоградского государственного социально-педагогического университета;
кандидат химических наук *Ж. Н. Мальшева*, доцент кафедры аналитической,
физической химии и физикохимии полимеров
Волгоградского государственного технического университета

*Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Кузнечиков, О. А.

К891 Физико-химические методы контроля качества [Электронный ресурс] : учебное пособие / О. А. Кузнечиков ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Волгогр. гос. архит.-строит. ун-т. — Электронные текстовые и графические данные (3,3 Мбайт). — Волгоград : ВолГАСУ, 2015. — Учебное электронное издание сетевого распространения. — Систем. требования: РС 486 DX-33; Microsoft Windows XP; Internet Explorer 6.0; Adobe Reader 6.0. — Официальный сайт Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Режим доступа: <http://www.vgasu.ru/publishing/online/> — Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-98276-750-9

Описаны химические и физико-химические методы аналитической химии, представлена их классификация. Изложены метрологические основы количественного химического анализа.

Рассмотрены теоретические основы титриметрического метода анализа, а также инструментальных методов — электрохимических, спектральных и хроматографических. Описана практическая реализация методов кондуктометрии, потенциометрии, фотометрии, атомно-эмиссионного анализа и хроматографии.

Для студентов направления подготовки «Строительство» профиля «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» всех форм обучения.

Для удобства работы с изданием рекомендуется пользоваться функцией Bookmarks (Закладки) в боковом меню программы Adobe Reader и системой ссылок.

**УДК [544](075.8)
ББК 24.2я73**

ISBN 978-5-98276-750-9



© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет», 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА...	4
1.1. Предмет и задачи аналитической химии.....	4
1.2. Классификация методов химического анализа.....	4
1.3. Последовательность проведения химического анализа.....	7
1.4. Сведения о качественном анализе.....	7
2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	9
2.1. Ошибки в количественном анализе. Точность химического анализа.....	9
2.2. Нормальное распределение результатов измерений. Доверительная вероятность и доверительный интервал.....	12
2.3. Значащие цифры и правила округления.....	16
3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	18
3.1. Общие сведения о методе.....	18
3.2. Классификация титриметрических методов.....	18
3.3. Закон эквивалентов как основа расчетов в титриметрии.....	19
3.4. Способы титрования.....	22
3.5. Приготовление стандартных растворов.....	24
4. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	28
4.1. Реакции в методе кислотно-основного титрования.....	28
4.2. Значение рН в точке эквивалентности. Влияние гидролиза.....	29
4.3. Индикаторы в методе нейтрализации.....	31
4.4. Кривые титрования в методе нейтрализации.....	33
4.5. Титрование кислот различной силы.....	40
4.6. Титрование смеси кислот и многоосновных кислот.....	43
5. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	47
5.1. Общая характеристика.....	47
5.2. Кривые титрования в методе осаждения.....	47
5.3. Фиксирование точки эквивалентности.....	51
6. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ.....	52
6.1. Основы метода комплексообразования.....	52
6.2. Титрование с использованием неорганических комплексообразователей.....	53
6.3. Комплексонометрическое титрование.....	55
7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ.....	57
7.1. Основы метода редоксиметрии.....	57
7.2. Основные методы окислительно-восстановительного титрования.....	62
8. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	63
8.1. Основы потенциометрического метода.....	63
8.2. Потенциометрическое титрование.....	66
9. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	69
9.1. Основы кондуктометрического анализа.....	69
9.2. Кондуктометрическое титрование.....	72
10. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.....	76
10.1. Основы спектрального анализа.....	76
10.2. Эмиссионный спектральный анализ.....	79
10.3. Абсорбционный спектральный анализ.....	81
11. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.....	89
11.1. Принципы хроматографического анализа.....	89
11.2. Механизмы хроматографического разделения.....	90
11.3. Техника хроматографии и аналитическое определение компонентов.....	93
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	95

1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1.1. Предмет и задачи аналитической химии

Дисциплина «Физико-химические методы контроля качества» (ФХМКК) является практическим применением аналитической химии к различного рода производственным задачам. Сама **аналитическая химия** определяется как наука, изучающая свойства веществ и реакции, в которые они вступают, с целью выяснения состава веществ и материалов, наличия и содержания в них определенных компонентов.

Аналитическая химия тесно связана с различными областями науки и производства. Химический анализ применяют для контроля качества сырья, полуфабрикатов, готовой продукции, состава промышленных выбросов, для оценки состояния природных объектов.

Задачами аналитической химии являются развитие теории химических и физико-химических методов анализа, научное обоснование, разработка методов и приемов исследования.

1.2. Классификация методов химического анализа

Все методы анализа можно классифицировать по различным признакам.

По задачам анализа различают методы качественного и количественного анализа.

Задача *качественного анализа* — обнаружить, какие именно элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала без установления их точного содержания. Качественный анализ обычно предшествует количественному.

Задача *количественного анализа* — определить с заданной точностью количество одного или нескольких компонентов пробы (содержание в процентах или абсолютное количество, т. е. массу компонента, содержащегося в пробе). Результаты анализа также дают возможность установить химические формулы исследуемых соединений.

Деление на количественный и качественный анализ условно и сохраняется по традиции. Всякий качественный анализ имеет предел обнаружения, если вещество не обнаружено, это не означает, что оно отсутствует: возможно, что его количество меньше величины, определяемой использованным методом. Наоборот, значение величины, полученное в результате количественного анализа, сообщает о присутствии определенного компонента.

По определяемому компоненту различают элементный, молекулярный и функциональный анализы.

Элементный анализ направлен на установление наличия и содержания отдельных химических элементов в анализируемой пробе без выяснения того, в какие соединения они входят и в каком количестве. Если же элементный анализ производится для индивидуального вещества, например определяют содержание элементов С, N, H и др. для некоторого органического вещества, то полученные данные позволяют рассчитать массовую долю каждого элемента и составить брутто-формулу вида $C_xN_yH_zO_mS_n \dots$, после чего другими методами устанавливается структурная формула вещества в данном органическом веществе.

Молекулярный (вещественный) анализ предполагает установление наличия и содержания молекул различных веществ (соединений) в материале. Например, в атмосфере определяют количество CO, CO₂, N₂, O₂ и др. Или, например, определяют содержание гидроксида натрия и карбоната натрия в смеси этих веществ.

Функциональный анализ направлен на установление наличия и содержания функциональных групп в молекулах органических соединений, например амино- (—NH₂), нитро- (—NO₂), гидроксильных (—OH), карбоксильных (—COOH) и других групп без выяснения того, в молекулы каких соединений они входят и в каком количестве. Примером функционального анализа можно считать измерение pH в водном растворе смеси сильных неорганических кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃) или смеси сильных щелочей (NaOH, KOH): полученное значение фактически дает информацию о содержании функциональных групп —N и —OH.

По осуществляемым процессам и способу фиксирования их результатов различают химические, физико-химические и физические методы.

В *химических методах* пробу сначала подвергают действию какого-либо реагента, т. е. проводят определенную химическую реакцию, и только после этого наблюдают и измеряют физическое свойство, как правило, визуальное, без использования приборов (например, наблюдая изменение цвета или выпадение осадка), или измеряют массу осадка. При этом в качестве средств измерения используются только весы и стеклянные сосуды для измерения объема жидкости. Именно методы этой группы заложили основы аналитической химии, поэтому их называют также *классическими*.

К группе химических относятся два метода. *Титриметрический метод* подробно описывается в последующих разделах (п. 3—7).

Гравиметрический метод основан на переведении определяемого компонента в осадок и точном измерении массы этого осадка. Навеску анализируемого вещества каким-либо способом переводят в растворенное состояние, затем определяемый элемент осаждают в виде малорастворимого соединения, выпавший осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, иногда прокаливают и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают количество определяемого элемента в анализируемой пробе и, если стоит такая задача, рассчитывают массовую долю. Этот метод дает очень точные результаты, но весьма трудоемок.

Физико-химические методы направлены на измерение с использованием приборов какого-либо физического свойства системы, например электропроводности, плотности, интенсивности окраски, интенсивности радиоактивного излучения, массы, объема, электрического потенциала, на основании чего делается вывод о содержании определяемого компонента. Довольно часто в физико-химических методах химические реакции играют только вспомогательную роль, а иногда совсем не проводятся. Методы этой группы предполагают использование сложных приборов, поэтому их называют также *инструментальными*.

В зависимости от свойств вещества и физических величин, которые подвергают измерению, физико-химические методы можно разделить на следующие группы (подробная характеристика будет дана в п. 8—11):

1) оптические методы — эмиссионный спектральный анализ (в том числе фотометрия пламени), абсорбционный спектральный анализ (также широко используют термин «фотометрия»; разделяется на спектрофотометрический и фотоколориметрический анализ), рефрактометрия, поляриметрия, спектроскопия;

2) электрохимические методы — потенциометрия, кондуктометрия, амперометрия, полярография, электрогравиметрия;

3) методы разделения — хроматография, экстракция, ионный обмен;

4) методы, основанные на исследовании других свойств анализируемых систем, — масс-спектрометрия, термогравиметрия, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), радиохимический анализ (эти методы в данном пособии не рассматриваются).

При обращении к *физическим методам* не прибегают к химическим реакциям, а изучают физические свойства вещества с помощью приборов. К физическим методам относят спектральный анализ, люминесцентный, рентгеноструктурный и др.

По характеру исследуемого вещества различают анализ органических и неорганических веществ. Такое разделение обусловлено тем, что методы анализа этих классов веществ отличаются весьма значительно.

1.3. Последовательность проведения химического анализа

Существует определенная последовательность действий при проведении химического анализа. Химический анализ сложных материалов состоит в большинстве случаев из следующих этапов:

1. Отбор пробы для анализа. Ее средний состав должен соответствовать среднему составу всей партии анализируемого объекта. Поэтому лабораторную пробу готовят по специальным правилам: производят отбор из различных мест объекта, измельчают и перемешивают материал.

2. Разложение пробы и переводение ее в раствор. Неорганические материалы растворяют в воде, при необходимости действуют разбавленными или концентрированными кислотами, щелочами. Если вещество нерастворимо, его сплавляют с твердой щелочью или смесью карбонатов калия и натрия, после чего продукт взаимодействия растворяют в воде.

3. Проведение химической реакции (если необходимо).

4. Измерение (визуальной оценкой или с помощью приборов) какого-либо физического параметра продукта реакции, реагента или самого определяемого вещества. На основе измерения судят о количестве или содержании определяемого компонента в анализируемом материале.

1.4. Сведения о качественном анализе

В настоящее время классический качественный анализ катионов и анионов в водных растворах практически не применяется в серийных определениях, так как за последние полвека разработаны быстрые и чувствительные инструментальные методы обнаружения различных элементов. Однако сведения о методе позволяют понять правила подхода к анализу объектов, которые исследуются впервые.

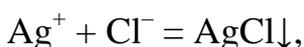
Качественный химический анализ вещества проводят в основном двумя способами — «сухим» и «мокрым».

При «сухом» методе вещество анализируют, не растворяя его. Самый известный метод — испытание образца на окрашивание пламени. Некоторые элементы, образующие летучие соединения, окрашивают пламя в характерный для них цвет, например барий — в желто-зеленый, натрий — в желтый. Излучение, соответствующее характерной окраске, может быть зарегистрировано приборами, при этом определяется его длина волны и интенсивность (с помощью спектроскопических методов анализа).

При «мокрой» методе вещество предварительно переводят в раствор (см. п. 1.3). Затем проводят аналитические реакции, вводя в пробирку с исследуемым раствором определенные реагенты, которые дают с открываемым ионом характерный продукт взаимодействия, например осадок определенного цвета и вида, окрашенное растворимое соединение, выделяющийся газ.

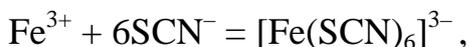
Вот некоторые из наиболее известных и типичных реакций:

1. Обнаружение ионов серебра (или, наоборот, примеси хлорид-ионов):



выпадает белый творожистый осадок.

2. Взаимодействие ионов трехвалентного железа с роданид-ионом:



полученный комплекс окрашивает раствор в кроваво-красный цвет.

3. Обнаружение карбонатов:



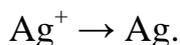
выделяется газ без цвета и запаха, не поддерживающий горения.

Важной характеристикой используемых реакций является их **чувствительность** — минимальная концентрация определяемого иона, при которой он еще может быть открыт. Чем она меньше, тем чувствительность выше.

Существуют качественные реакции в органической химии. Самые известные среди них следующие:

1. Обесцвечивание раствора перманганата калия, которое свидетельствует о наличии в органическом соединении реакционноспособных двойных и тройных связей.

2. Реакция «серебряного зеркала», в ходе которой альдегиды, если они есть в пробе, восстанавливают ионы серебра до металлического состояния:



3. Реакция нитрования бензольных колец. Если последние присутствуют в молекуле испытуемого вещества, то при взаимодействии с азотной кислотой появляется характерная ярко-желтая окраска ароматических нитропроизводных.

2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

2.1. Ошибки в количественном анализе. Точность химического анализа

Как бы тщательно ни производилось то или иное количественное определение, полученный результат, как правило, всегда несколько отличается от действительного содержания определяемого вещества, т. е. содержит некоторую ошибку. Поэтому в количественном химическом анализе число, означающее результат определения, всегда должно сопровождаться указанием доверительного интервала, в котором с заданной вероятностью будут находиться результаты измерения, разбросанные вследствие влияния различных ошибок (порядок вычисления доверительного интервала будет рассмотрен далее, см. с. 15—16). Например, при взвешивании значение массы записывают (1000 ± 30) г.

Классифицировать ошибки можно по двум критериям.

По способу вычисления рассматривают абсолютную и относительную ошибку анализа.

Разность между полученным результатом x (обычно средним результатом $x_{\text{ср}}$) и истинным значением определяемой величины $x_{\text{ист}}$ представляет **абсолютную ошибку**:

$$D_{\text{абс}} = x - x_{\text{ист}}$$

Абсолютная ошибка имеет ту же размерность, что и измеряемая величина, и может быть положительной или отрицательной.

Отношение абсолютной ошибки к истинному значению определяемой величины называется **относительной ошибкой**:

$$D_{\text{отн}} = \left| \frac{x - x_{\text{ист}}}{x_{\text{ист}}} \right|$$

Результат вычисления берут обычно по модулю, поэтому $D_{\text{отн}}$ всегда положительна. В большинстве случаев ее выражают в процентах:

$$D_{\text{отн}} = \left| \frac{x - x_{\text{ист}}}{x_{\text{ист}}} \right| 100 \%$$

По характеру причин, их вызывающих, ошибки анализа подразделяются на случайные, систематические и промахи.

Случайными ошибками называются неопределенные по величине и знаку ошибки, в появлении каждой из которых не наблюдается какой-либо закономерности. Они хаотически меняются от измерения к измерению, и причина их возникновения, как следует из определения, неизвестна.

Можно предполагать, что случайные ошибки вызваны, например, загрязненностью воздуха, вибрацией здания, колебаниями влажности и температуры воздуха, попаданием в раствор или осадок различных загрязнений, разбрызгиванием жидкости при кипячении и т. п., но точно указать причину их возникновения и предотвратить их появление нельзя. Случайные ошибки нельзя устранить введением поправок, можно только уменьшить их влияние на окончательный результат увеличением числа параллельных (повторных) определений.

Систематические ошибки одинаковы по знаку и величине от измерения к измерению (или изменяются по определенному закону). Выделяют следующие виды систематических ошибок.

Ошибки методические возникают по причине неправильно выбранной для данного объекта исследования методики анализа. Предположим, что некоторая методика всегда давала правильные результаты при определении элемента X в серии проб сходного состава. Но применение той же методики для проб, значительно отличающихся по составу от тех, что обычно подвергаются анализу, может привести к неверному результату определения. Возможно, что в новой серии проб содержатся компоненты, которые мешают определению, возможно, что в них определяемый элемент находится в диапазоне концентраций, значительно отличающемся от предыдущих объектов исследования, и т. п. В связи с этим может иметь место не вполне количественное протекание аналитической реакции, частичное растворение осадка или, наоборот, соосаждение вместе с ним различных посторонних примесей, частичное разложение или улетучивание осадка при прокаливании, поглощение влаги из воздуха, течение наряду с основной реакцией каких-либо побочных реакций, неправильная работа индикатора и т. п. Вследствие указанных обстоятельств применяемая методика заведомо не может обеспечить правильный результат. Методические ошибки составляют наиболее серьезную причину искажения результатов количественных определений, и устранить их сложно.

К **ошибкам, зависящим от применяемых приборов и реактивов**, относятся, например, ошибки, связанные с неправильной настройкой нуля используемых весов, недостаточной точностью весов или сосудов для измерения объемов жидкостей. К этой же категории относятся ошибки, происходящие в результате загрязнения раствора продуктами разрушения стекла или фарфора, из которых сделана применяемая при анализе посуда; ошибки, происходящие от присутствия в употребляемых реактивах определяемого

элемента или веществ, мешающих определению. Например, если в серной кислоте, используемой для растворения пробы при анализе содержания железа, содержится примесь железа, то результаты определения постоянно будут завышенными.

Ошибки индивидуальные зависят от индивидуальных особенностей работника, выполняющего эксперимент, например от его неспособности точно улавливать момент перемены окраски при выполнении индикаторного титрования. К индивидуальным ошибкам следует отнести и так называемые **психологические ошибки**, когда, например, при повторных взвешиваниях или титрованиях из двух смежных делений шкалы весов или бюретки исполнитель старается брать не то деление, которое ближе подходит к определяемой массе или объему, а то, которое в большей степени совпадает со сделанными ранее определениями.

Как правило, систематические ошибки можно предусмотреть и устранить или же ввести соответствующие поправки. Так как эти ошибки возникают вследствие определенных причин, влияющих на результат либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения, то возможны случаи их появления с определенной периодичностью. Например, результат взвешивания пустой стеклянной колбы на точных аналитических весах зависит от температуры колбы и заполняющего ее воздуха. Нагретая колба легче, чем холодная. Если в течение дня в том месте лаборатории, где стоят приготовленные к работе колбы, температура колеблется, опускаясь ниже и поднимаясь выше нормы, то систематическая ошибка взвешивания будет периодически изменяться во времени по определенному закону.

Промахи — это резкое отклонение результата измерения от среднего результата из значений, полученных при повторных измерениях. Промахи вызываются грубым нарушением условий выполнения эксперимента или небрежностью исполнителя. Это, например, неправильный отсчет показаний по шкале прибора, весов, бюретки, потеря части анализируемого раствора или части полученного осадка. Результат, признанный промахом, исключается из расчета среднего значения по данным серии повторных измерений (определений).

Говоря в общем смысле о точности, которую обеспечивает проводимый количественный химический анализ, имеют в виду соответствие полученных данных истинным характеристикам системы, а также степень тех усилий, которые были приложены для достижения цели.

Для конкретной оценки точности анализа используют две характеристики: правильность и воспроизводимость.

Под **правильностью** понимается близость полученного результата к истинному значению, степень совпадения величин x и $x_{ист}$.

Воспроизводимость характеризует степень рассеивания единичных результатов повторных (параллельных) измерений относительно средней величины. Для уменьшения влияния случайных ошибок на окончательный результат всегда проводят несколько повторных определений (от двух до семи),

а затем вычисляют средний результат. Чем меньше результаты параллельных определений x_i различаются между собой (и, соответственно, чем меньше отличаются от x_{cp}), тем выше воспроизводимость.

Хорошая воспроизводимость анализа не является свидетельством его правильности, поскольку может существовать неустановленная систематическая ошибка, и тогда средний результат будет не совпадать с истинным значением. Для обеспечения высокой правильности требуется исключение систематических ошибок.

Вместе с тем даже отсутствие систематических ошибок не обеспечивает высокой правильности при плохой воспроизводимости, так как в случае большого разброса результатов параллельных определений требуется большее их число для получения такого среднего значения, которое удовлетворительно приближалось бы к истинному.

2.2. Нормальное распределение результатов измерений. Доверительная вероятность и доверительный интервал

При осуществлении нескольких параллельных определений с целью уменьшения влияния случайных погрешностей на результат анализа ни при одном из этих определений, как правило, не получается истинного значения определяемой величины, так как все они содержат ошибки. Поэтому задачей анализа является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины и оценка точности полученного результата.

При отсутствии систематических ошибок, когда число измерений n очень велико (стремится к бесконечности), наблюдается так называемое нормальное (по закону Гаусса) распределение случайных ошибок, графически представленное на рис. 1. При построении графика по оси абсцисс откладывают значения определяемой величины x , а по оси ординат — соответствующие вероятности получения их при анализе, т. е. доли данного результата в общем числе результатов, показывающие, насколько часто он встречается.

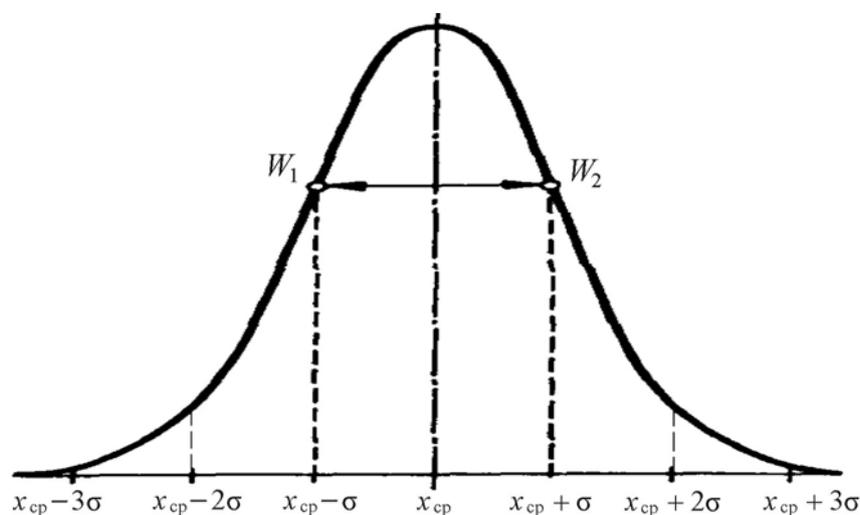


Рис. 1. Нормальное распределение случайных ошибок (кривая Гаусса)

Из представленной зависимости видно, во-первых, что наиболее вероятным значением определяемой величины является среднее арифметическое $x_{\text{ср}}$ из n раз проделанных определений x_i , рассчитанное как

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

Во-вторых, отклонения от среднего арифметического со знаком плюс и со знаком минус одинаково вероятны. В-третьих, малые отклонения более вероятны, чем большие.

График зависимости представляет собой колоколообразную кривую, вид и положение которой зависят от степени влияния на результаты определений систематических и случайных ошибок. При уменьшении влияния случайных ошибок распределение становится более узким и острым, а при значительной их роли уширяется и становится более плоским (рис. 2). Если систематические ошибки при измерениях исключены, максимум зависимости отвечает истинному значению измеряемой величины и $x_{\text{ср}} = x_{\text{ист}}$. В противном случае даже при хорошей воспроизводимости результатов кривая будет сдвинута вправо или влево на величину $D_{\text{абс}} = x_{\text{ср}} - x_{\text{ист}}$.

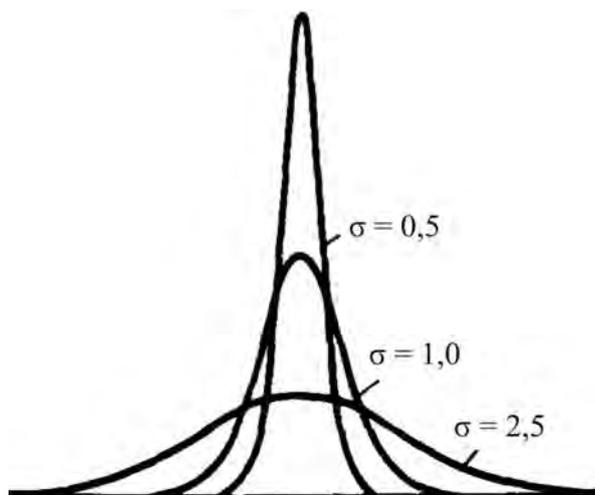


Рис. 2. Нормальные распределения, имеющие одинаковые площади, но различные стандартные отклонения

Судить о правильности результата химического анализа можно только проведя определение другими методами или получив результаты по одному методу в различных аналитических лабораториях. Зато характеризовать воспроизводимость метода можно на основании оценки отклонения отдельных результатов от среднего значения измеряемой величины. Чтобы судить о том, насколько велик разброс результатов, рассчитывают величину среднего отклонения:

$$d_{\text{ср}} = \frac{\sum |x_i - x_{\text{ср}}|}{n} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum |d_i|}{n}.$$

Среднее отклонение d_{cp} представляет собой среднее арифметическое отклонений каждого единичного результата от средней величины $d_i = x_i - x_{\text{cp}}$, причем знаки этих отклонений во внимание не принимают. Абсолютные значения отдельных отклонений обозначены d_1, d_2, \dots, d_n , а число определений — n . Чем меньше полученное значение d_{cp} , тем, очевидно, точнее выполнено определение, т. е. тем меньше результат его искажен случайными ошибками.

В математической теории ошибок доказывается, однако, что более правильное представление о значении случайных ошибок дает так называемое **стандартное отклонение**, вычисляемое как квадратный корень из среднего квадратичного отклонения, которое, в свою очередь, рассчитывается по величинам квадратичных отклонений единичных измерений $d_i^2 = (x_i - x_{\text{cp}})^2$ с учетом числа определений n :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{\text{cp}})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n}}.$$

Величина стандартного отклонения более чувствительна к появлению значительных отклонений единичного результата, чем среднее отклонение d_{cp} , именно по той очевидной причине, что квадратичная функция растет быстрее линейной зависимости. Поэтому для вычисления вероятной (той, которая может возникнуть) случайной ошибки анализа пользуются величиной σ .

В теории ошибок доказывается, что при большом числе определений с доверительной вероятностью (иногда говорят «с надежностью») $P = 0,997$ можно утверждать, что случайная ошибка определений не выйдет за пределы $\pm 3\sigma$. Другими словами, при очень большом количестве определений результат x , выходящий за пределы интервала от $(x - 3\sigma)$ до $(x + 3\sigma)$, получился бы только в трех случаях из каждой 1000 определений.

Если удовольствоваться меньшей надежностью, то значительно большее число результатов x выйдет за пределы границ, обусловленных величиной σ . Например, при $P = 0,95$ вероятность того, что значение каждого результата x будет находиться в пределах доверительного интервала $(x \pm 2\sigma)$, равна 95 %, иначе говоря, из 100 результатов уже пять могут находиться вне этих границ. Соответственно, при $P = 0,68$ пределы возможных колебаний величины x составляют от $(x - \sigma)$ до $(x + \sigma)$. Суммарная доля всех единичных результатов в этих пределах к общему числу результатов равна доле площади под кривой, ограниченной вертикальными отрезками от точек W_1 и W_2 к оси абсцисс, к общей площади, ограниченной кривой (см. рис. 1). Для весьма высокой надежности 99,7 % только 3 % площади выходят за пределы $(x \pm 3\sigma)$, а значит, практически все случайные колебания определяются значениями x_i , заключающимися в пределах $(x \pm 3\sigma)$. Поэтому ошибки, превышающие 3σ , следует рассматривать как промахи.

В химическом анализе принято пользоваться надежностью 95 %. Принятие меньшей доверительной вероятности приведет к неудовлетворительной правильности анализа, а большая потребует неоправданно большого увеличения числа параллельных определений.

Приведенная выше формула вычисления стандартного отклонения и выводы, основанные на классической теории ошибок, справедливы только тогда, когда число определений очень велико ($n \rightarrow \infty$). На практике к таким результатам можно прийти уже через 50...100 измерений, но все равно это число для реального эксперимента слишком велико. Поэтому, когда имеют дело не со всей совокупностью возможных результатов (используют термин «генеральная совокупность»), а всего лишь с выборкой из нее, для учета влияния случайных ошибок на результаты анализа пользуются статистическими методами для небольшого числа определений. При этом, как и в классической теории, ошибка вычисляется по величинам квадратичных отклонений единичных результатов, но **стандартное отклонение выборки S** (или **выборочное стандартное отклонение**) вычисляется не из среднего квадратичного отклонения, а по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{\text{cp}})^2}{n - 1}}.$$

Замена величины n на $(n - 1)$ расширяет интервал предполагаемых отклонений, определяемых случайными ошибками; это позволяет учесть, что в данном случае рассматривается не генеральная совокупность, а выборка. Выражение под квадратным корнем представляет **выборочную дисперсию S^2** . Величина S является лучшим приближением для соответствующей величины σ в генеральной совокупности.

Однако рассчитанное значение еще не позволяет найти доверительный интервал по аналогии с тем, как это было возможно при $n \rightarrow \infty$. В том случае после обработки данных по квадратичным отклонениям можно было бы сразу утверждать, приняв $P = 0,95$, что для произведенного определения $x = x_{\text{cp}} \pm 2\sigma$. При обработке данных по выборке вычисляют стандартное отклонение среднего результата:

$$S_{x_{\text{cp}}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{\text{cp}})^2}{n(n - 1)}}.$$

Для вычисления доверительного интервала ε_P стандартного отклонения среднего результата $S_{x_{\text{cp}}}$ при заданной доверительной вероятности P необходимо умножить $S_{x_{\text{cp}}}$ на коэффициент t_P , зависящий не только от самой P , но и от числа определений n :

$$\varepsilon_P = S_{x_{\text{cp}}} t_P = \frac{S}{\sqrt{n}} t_P.$$

В итоге границы доверительного интервала, внутри которых может заключаться каждая определяемая величина x_i , определяются формулой

$$x_i = x_{\text{cp}} \pm \varepsilon_P = x_{\text{cp}} \pm S_{x_{\text{cp}}} t_P.$$

Величины t_p вычислены для всевозможных значений P и n и сведены в специальные таблицы. Очевидно, что коэффициент t_p тем меньше, чем меньше задаваемая доверительная вероятность и чем больше число параллельных определений.

2.3. Значащие цифры и правила округления

Окончательный результат анализа находят, вычисляя его по данным взвешивания, измерения объемов или по показаниям приборов, полученным при выполнении анализа. Вычисления должны проводиться с точностью, соответствующей точности выполнения анализа, чтобы не потерять информацию, не свести на нет достигнутую точность эксперимента. Однако не менее ошибочно записывать в полученном результате больше десятичных знаков, чем это соответствует действительной точности определения. Результат, выраженный слишком большим количеством цифр, вводит в заблуждение по поводу точности измерения, так как можно предположить, что она значительно выше, чем на самом деле.

Каждое число представляется в виде последовательности значащих цифр. **Значащими цифрами** называются все цифры данного числа, кроме нулей, стоящих слева, а также нулей, стоящих справа, если они заменяют собой неизвестные нам цифры или появляются в результате округления числа. Так, в числе 0,0035 две значащие цифры (3 и 5), так как все три нуля его являются незначащими и показывают только, к каким разрядам относятся указанные цифры. Незначащими являются также и нули в числе 7,2500, если оно показывает массу тела, полученную при взвешивании на технических весах, или представляет собой результат округления более точно определенной массы. Наоборот, если то же число 7,2500 было получено при взвешивании на аналитических весах с точностью отсчета показаний до 0,0001...0,0002 г, оба его нуля являются значащими цифрами. Значащими цифрами являются также нули, находящиеся в середине числа, например все нули в числе 10,0305.

От значащих цифр следует отличать **десятичные знаки**. Например, число 0,0035 имеет четыре десятичных знака и две значащие цифры; в числе 10,0305 имеется четыре десятичных знака при шести значащих цифрах и т. д.

Значащие цифры могут быть достоверными и недостоверными. Результат и вычисления, и непосредственного измерения следует представлять так, чтобы в нем было столько значащих цифр, чтобы лишь последняя из них была недостоверной.

Запись результата измерения не должна создавать ложного представления о точности измерения. Например, запись значения массы 5000 кг может быть воспринята как результат чрезвычайно точного взвешивания с ошибкой в пределах ± 1 кг. В таких случаях предпочтительнее записывать число в стандартном виде, оставляя столько нулей после запятой, чтобы только последний был недостоверным в соответствии с точностью, обеспечиваемой средством измерений:

$5,000 \cdot 10^3 \dots\dots\dots (5000 \pm 1)$ кг;

$5,00 \cdot 10^3 \dots\dots\dots (5000 \pm 10)$ кг;

$5,0 \cdot 10^3 \dots\dots\dots (5000 \pm 100)$ кг.

Запись $5 \cdot 10^3$ кг, т. е. 5 т, может означать, что число получено округлением любого значения в пределах от 4,555 до 5,444, что фактически сообщает, что масса составляет (5000 ± 444) кг.

При записи результата вычислений следует исходить из того, что точность результата вычислений не может быть большей, чем у наименее точного из чисел, входящих в вычисление. Поэтому при вычислении нужно найти наименее точное из чисел и соответственно с ним установить, сколько десятичных знаков или значащих цифр должен содержать результат.

При сложении или вычитании наименее точной из исходных числовых величин является та, которая имеет наименьшее число десятичных знаков. Так, наименее точным из значений масс 5,2727; 0,075; 3,7 и 2,12 г является 3,7 г, у которого недостоверно уже число десятых долей грамма. Оно же будет недостоверным и у суммы всех указанных масс. Тогда при вычислении не имеет смысла учитывать все десятичные знаки отдельных слагаемых, а нужно предварительно округлить их. При этом округлении целесообразно оставлять одну недостоверную цифру как запасную, в данном случае второй десятичный знак, который в полученном результате отбрасывают:

$$x = 5,27 + 0,08 + 3,7 + 2,12 = 11,17 \text{ г.}$$

Окончательно получают:

$$x = 11,2 \text{ г.}$$

При умножении и делении результат должен содержать столько значащих цифр, сколько содержит их исходное число, у которого количество значащих цифр наименьшее. Например:

$$x = 2,7 \cdot 3,45 = 9,315 \approx 9,3 \text{ г.}$$

Последнюю сохраняемую цифру, согласно известному правилу, увеличивают на единицу, если при округлении числа первая из отбрасываемых цифр больше или равна 5, или оставляют без изменения, если первая из отбрасываемых цифр меньше 5. Однако при расчетах в химическом анализе часто пользуются таким правилом: если при округлении числа первая из отбрасываемых цифр равна 5, то последняя сохраняемая цифра округляется в сторону ближайшего четного числа:

$$10,255 \approx 10,26, \text{ но } 10,245 \approx 10,24.$$

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

3.1. Общие сведения о методе

Титриметрический метод количественного анализа основан на точном измерении объемов растворов реагирующих веществ, концентрация одного из которых точно известна. Процесс постепенного прибавления одного раствора к определенному объему другого раствора называется **титрованием**. Титрование прекращают, когда вещество в титруемом растворе расходуется полностью в результате происходящей реакции. Этот момент называется **точкой эквивалентности** и соответствует тому, что количество вещества (число моль) в добавленном растворе (титранте) становится эквивалентным количеству вещества, содержавшемуся в титруемом растворе (согласно уравнению реакции). По соотношению объемов растворов судят о концентрации раствора, взятого на анализ.

Растворы с точно установленной концентрацией называются **стандартными растворами**. Часто используют термин «титрованные растворы», так как для всех растворов, используемых в титриметрии, значение концентрации всегда можно установить путем титрования другим подходящим стандартным раствором. Их также называют **рабочими растворами**.

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать следующим требованиям:

- 1) протекать строго в соответствии с уравнением реакции;
- 2) идти с достаточно высокой скоростью без проявления обратной реакции и побочных реакций;
- 3) должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности (по изменению окраски раствора, выпадению осадка, изменению какого-либо физического свойства).

3.2. Классификация титриметрических методов

Классификацию титриметрических методов можно произвести по нескольким критериям.

По типу химической реакции, протекающей при титровании, методы титриметрического анализа делятся на четыре группы:

- 1) *метод кислотно-основного титрования* или *нейтрализации*, основанный на реакции между кислотными и основными реагентами;

2) *метод осаждения*, основанный на реакциях образования малорастворимых соединений;

3) *метод комплексообразования*, основанный на реакциях образования малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул;

4) *метод окисления-восстановления*, основанный на взаимодействии между окислителем и восстановителем.

По способу фиксирования точки эквивалентности выделяют:

титрование с визуальным фиксированием конца титрования (по окраске или осадку), в том числе *индикаторное титрование*, когда в раствор добавляются **индикаторы** — вещества, меняющие окраску в момент достижения точки эквивалентности;

потенциометрическое титрование, когда используется электрод, потенциал которого зависит от концентрации одного из веществ, реагирующих или образующихся в ходе реакции;

амперометрическое титрование, при проведении которого титруемый раствор помещают в электролизер и наблюдают изменение силы тока, которая, в свою очередь, зависит от концентрации определяемого вещества или титрующего реагента в растворе;

кондуктометрическое титрование, основанное на изменении электрической проводимости раствора в процессе титрования;

оптические методы, основанные на изменении величины светопоглощения раствора в процессе титрования.

По способу титрования различают:

прямое титрование;

обратное титрование;

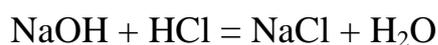
заместительное титрование.

О сущности и технике выполнения перечисленных способов речь пойдет далее, когда будет разъяснен принцип вычисления результата в титриметрическом методе.

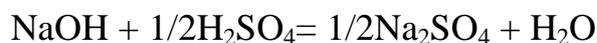
3.3. Закон эквивалентов как основа расчетов в титриметрии

Расчеты в титриметрии основаны на законе эквивалентов, который может быть сформулирован следующим образом: массы веществ, вступающих в реакцию, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.

Например, в реакции нейтрализации



реагируют без остатка 1 моль кислоты (36,5 г) и 1 моль щелочи (40 г). Но при взаимодействии гидроксида натрия с серной кислотой



на нейтрализацию 1 моль щелочи (40 г) достаточно 1/2 моля серной кислоты (98 : 2 = 49 г), а значит, 1 моль кислоты H_2SO_4 в данном случае эквивалентен

2 молям NaOH. Принято считать, что 1 моль HCl (как и 1 моль NaOH) представляет собой один химический эквивалент. В то же время 1/2 моля серной кислоты также представляет один химический эквивалент. Отсюда следует, что соотношение, при котором вещества прореагируют друг с другом без остатка, надо вычислять не по числу молей этих веществ, а по числу их молей эквивалентов.

Понятие химического эквивалента позволяет учесть, что одна молекула вещества может быть в реакции равноценна двум, трем и даже большему числу молекул другого вещества. **Химическим эквивалентом вещества** называется такое количество (число молей) или масса этого вещества, которая в химических реакциях эквивалентна (т. е. присоединяет, замещает, выделяет) 1 моль (или 1 г) ионов водорода H^+ или атомарного водорода H. Для кислот и оснований величина молярной массы химического эквивалента $M_{\text{экв}}$ рассчитывается из молярной массы M с учетом числа ионов водорода, отщепляемых молекулой кислоты, или числа гидроксид-ионов, отщепляемых молекулой основания при диссоциации:

$$M_{\text{экв. кисл}} = \frac{M_{\text{кисл}}}{n_{H^+}}; \quad (1)$$

$$M_{\text{экв. осн}} = \frac{M_{\text{осн}}}{n_{OH^-}}. \quad (2)$$

Таким образом показывают, какая масса из общей массы моля вещества эквивалентна в реакции одному молю однозарядных ионов. Аналогично при нахождении молярной массы химического эквивалента отдельного иона молярную (или атомную) массу иона делят на его заряд z , вычисляя, какая масса приходится на единичный заряд:

$$M_{\text{экв. иона}} = \frac{M_{\text{иона}}}{z}.$$

Для солей эквивалент рассчитывается с учетом числа n и заряда z либо катионов, либо анионов:

$$M_{\text{экв. соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{n_{\text{кат}} z_{\text{кат}}} = \frac{M_{\text{соли}}}{n_{\text{анион}} z_{\text{анион}}}.$$

Итак, масса химического эквивалента вещества может составлять лишь некоторую часть молярной массы этого вещества. По физическому смыслу число ионов водорода или гидроксида в формулах (1) и (2) показывает, какое число молей эквивалента содержится в одном моле вещества, а значит, делителю n можно приписать размерность моль эквивалента/моль. В таком случае размерность величины $M_{\text{экв}}$ — г/моль эквивалента, т. е. $M_{\text{экв}}$ показывает, какова масса в граммах одного моля эквивалента вещества по аналогии с молярной массой, которая показывает, какова масса в граммах одного моля вещества.

Для выражения содержания веществ в растворах, используемых в титриметрии, удобно использовать концентрацию (см. [5], раздел общей химии «Способы выражения концентраций растворов»), показывающую, сколько молей эквивалента вещества находится в единице объема (одном литре) раствора. Это так называемая **молярная концентрация эквивалента** (C_H , размерность которой — моль экв/л). Ранее для этой концентрации использовалось название «нормальная концентрация» (единица измерения г-экв/л), которое в настоящее время исключено из нормативных документов — ГОСТ, методик и т. п. Однако этот устаревший термин продолжает широко употребляться в практической работе, что позволяет избежать смешения слишком схожих терминов «молярная концентрация» и «молярная эквивалентная концентрация». Соответственно, характеризуя значение C_H , по-прежнему говорят, что раствор имеет определенную нормальность; например, раствор с концентрацией 2 моль экв/л называют двунормальным, 1 моль экв/л — нормальным, 0,1 моль экв/л — децинормальным и обозначают 2 н., 1 н., 0,1 н. соответственно.

Аналогично тому, как для некоторой массы m вещества по его молярной массе вычисляют количество вещества n :

$$n = \frac{m}{M},$$

рассчитывают и число молей эквивалента вещества $n_{\text{ЭКВ}}$, содержащееся в определенной массе m вещества, по значению молярной массы химического эквивалента этого вещества:

$$n_{\text{ЭКВ}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}}}. \quad (3)$$

Молярная концентрация эквивалента (моль экв/л) показывает число молей эквивалента вещества $n_{\text{ЭКВ}}$ в единице объема (как правило, 1 л) раствора:

$$C_H = \frac{n_{\text{ЭКВ}}}{V}, \quad (4)$$

где V — объем раствора, л.

С учетом формулы (3) формула (4) преобразуется:

$$C_H = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}} V}, \quad (5)$$

где m и $M_{\text{ЭКВ}}$ — масса растворенного вещества, г, и молярная масса его химического эквивалента соответственно.

В момент достижения точки эквивалентности при титровании взаимодействующие вещества реагируют между собой без остатка, т. е. число молей эквивалента одного вещества равно числу молей эквивалента другого вещества:

$$n_{\text{ЭКВ} 1} = n_{\text{ЭКВ} 2}.$$

Выразив из формулы (4) значение количества эквивалента (поскольку при расчетах в титриметрии используется только нормальная концентрация, то индекс в ее обозначении обычно опускается), получают основное расчетное уравнение титриметрического анализа:

$$C_1V_1 = C_2V_2,$$

из которого следует формула для расчета концентрации анализируемого раствора:

$$C_x = \frac{C_{\text{станд}} V_{\text{станд}}}{V_x} \quad (6)$$

где $C_{\text{станд}}$ и $V_{\text{станд}}$ — концентрация, моль/л, и объем стандартного раствора, мл, соответственно; V_x — объем анализируемого раствора, мл.

В некоторых случаях требуется найти не концентрацию вещества в анализируемом растворе, а всю массу m_x вещества в пробе, взятой на анализ. В таком случае значение объема анализируемого раствора не требуется. В соответствии с формулой (3) получают, что $m_x = n_{\text{экв } x} M_{\text{экв } x}$. Поскольку для точки эквивалентности справедливо, что $n_{\text{экв } x} = n_{\text{экв стандарт}}$, то

$$m_x = n_{\text{экв стандарт}} M_{\text{экв } x} = C_{\text{ст}} V_{\text{ст}} M_{\text{экв } x}.$$

Обычно объемы титранта и титруемого раствора измеряют в миллилитрах, а в размерности нормальной концентрации используются литры. Поэтому формула для расчета массы вещества в анализируемой пробе в граммах включает коэффициент перехода от литров к миллилитрам и в итоге выглядит следующим образом:

$$m_x = (C_{\text{ст}} V_{\text{ст}} \cdot M_{\text{экв } x}) / 1000. \quad (7)$$

3.4. Способы титрования

Различают три способа титрования — прямое титрование, обратное титрование и титрование заместителя.

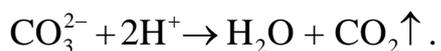
Прямое титрование заключается в том, что к одному из реагирующих растворов непосредственно добавляют другой раствор до того момента, когда будет зафиксирована точка эквивалентности.

Обычно в роли титранта выступает стандартный раствор, но иногда, по некоторым соображениям, исследуемый раствор может быть титрантом, а стандартный — титруемым. Например, в работе «Определение концентрации кислот и щелочей методом нейтрализации» при определении концентрации соляной кислоты раствор буры хотя и выступает в роли стандартного раствора, но не может использоваться в качестве титранта, так как бура является слабым электролитом. Поэтому при определениях с бурой ее раствор является титруемым.

Обратное титрование (титрование по остатку) заключается в том, что к титруемому раствору добавляют точно известное количество титранта

с заведомым избытком, который затем оттитровывают подходящим реагентом. Определив избыток титранта, вычисляют его объем, который вступил в реакцию с определяемым компонентом, а по нему рассчитывают количество определяемого компонента в анализируемой пробе.

Этот метод применяют, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро. Например, для качественного и количественного определения карбонатов используется их способность разлагаться под действием сильных кислот:



При этом хорошо растворимые в воде карбонаты щелочных металлов можно определять прямым титрованием их растворов:



После добавления одной определенной капли титранта карбонат натрия расходуется полностью, таким образом достигается точка эквивалентности. Углекислый газ перестает выделяться, а среда в растворе меняется со слабощелочной на кислую; по этому изменению и фиксируют точку эквивалентности.

При определении малорастворимого карбоната, например CaCO_3 , соль находится в исследуемой пробе в твердом агрегатном состоянии. Для проведения гетерогенной реакции необходимо либо обеспечить достаточно высокую концентрацию кислоты (тогда надо добавлять кислоту в большем количестве, чем нужно для реакции, и прямое титрование теряет смысл), либо бесконечно долго ждать, когда каждая следующая капля титранта вступит в реакцию с веществом твердой фазы и растворит наконец последнюю крошку мела.

Чтобы провести определение достаточно быстро, навеску карбоната обрабатывают, добавляя с заведомым избытком точно измеренный объем $V_{\text{HCl}_{\text{общ}}}$ титрованного раствора соляной кислоты:



Оставшуюся после реакции кислоту оттитровывают раствором щелочи NaOH и тем самым определяют избыточный объем соляной кислоты $V_{\text{HCl}_{\text{изб}}}$, не вошедший в реакцию с CaCO_3 , что позволяет рассчитать объем кислоты, пошедший на реакцию с карбонатом:

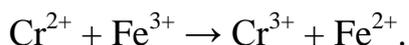
$$V_{\text{HCl}_{\text{реакц}}} = V_{\text{HCl}_{\text{общ}}} - V_{\text{HCl}_{\text{изб}}}.$$

Из этого объема по формуле (7) рассчитывают содержание CaCO_3 в пробе.

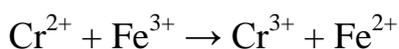
Таким образом, при осуществлении обратного титрования титрант добавляют с избытком, переходя через точку эквивалентности, а затем возвращаются к точке эквивалентности, осуществляя обратное движение по кривой титрования.

Титрование заместителя заключается в том, что к исследуемому раствору добавляют в заведомом избытке вещество, реагирующее с определяемым компонентом с образованием некоторого третьего компонента в количестве, эквивалентном количеству определяемого компонента.

Этот метод применяют, когда по тем или иным причинам трудно определить точку эквивалентности, например при работе с неустойчивыми веществами, или когда нет подходящего индикатора. Например, при определении соединений двухвалентного хрома можно было бы производить прямое титрование подходящим окислителем, окисляя ион Cr^{2+} до трехвалентного состояния:



Однако ион Cr^{2+} легко окисляется кислородом воздуха, и при непосредственном титровании окислителем определенная часть хрома вступит не в целевую реакцию с Fe^{3+} , а в побочную с кислородом. Если не принять специальных мер для предотвращения контакта исследуемого раствора с воздухом, результаты определения окажутся заниженными. Поэтому поступают следующим образом: к определенному объему соединения хрома (II) достаточно быстро прибавляют избыток титрованного раствора соли железа (III), и в ходе реакции



образуется эквивалентное содержанию Cr^{2+} количество Fe^{2+} , титрование которого окислителем не встречает затруднений. Таким образом, осуществляют замещение, т. е. замену определяемого компонента Cr^{2+} на эквивалентное количество другого компонента Fe^{2+} , которое оттитровывают, тем самым определяя содержание Cr^{2+} .

3.5. Приготовление стандартных растворов

Нормативные документы (ГОСТ, методики измерений и т. п.) устанавливают ряд номинальных значений для титрованных растворов. Можно готовить нормальные (1 н.), полунормальные (0,5 н.), децинормальные (0,1 н.) растворы. В редких случаях готовят и используют растворы четвертьнормальные (0,25 н.), сантинормальные (0,01 н.) или раствор концентрации 0,05 н.

Такие строгие требования не случайны. Растворы с произвольными концентрациями использовать нельзя, так как аналитические методики разрабатываются с использованием растворов определенных концентраций (при другом разбавлении может, например, нарушаться работа индикатора).

Существует два способа приготовления титрованных растворов.

1. По точной навеске.

Взвешивают точную массу («берут навеску») химически чистого вещества и растворяют в определенном объеме раствора. Взвешивание производится на аналитических весах, что обеспечивает взвешивание с точностью

порядка $\pm 0,001$ г, а растворение — в мерной колбе (обычно вместимостью 1 л), которая позволяет измерить значение объема с погрешностью в пределах 1 %. Массу, г, навески вещества, которую необходимо взять на растворение, рассчитывают, выражая ее значение из формулы (5):

$$m = CVЭ, \quad (8)$$

обязательно подставляя объем V в литрах, так как нормальная концентрация выражается в моль экв/л.

Принимается, что для раствора, приготовленного по точной навеске, концентрация точно соответствует заданной, поэтому раствор не нуждается в процедуре установления концентрации (процедуре стандартизации). Поэтому такие растворы называются также **первичными стандартными растворами**.

К веществам, используемым для приготовления первичных стандартных растворов, предъявляются следующие требования:

- 1) строгое соответствие состава химической формуле;
- 2) содержание примесей не более 0,05 %;
- 3) устойчивость при комнатной температуре, отсутствие взаимодействия с CO_2 и O_2 воздуха, негигроскопичность (не должны притягивать влагу из воздуха);
- 4) по возможности бóльшая молекулярная масса, чтобы уменьшить влияние погрешности взвешивания.

Готовить растворы по точной навеске можно для относительно небольшого числа веществ. Это, за небольшим исключением, неорганические соли. Таким способом можно готовить, например, растворы карбоната натрия (Na_2CO_3), бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), десятиводного тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), щавелевой кислоты (используют ее двухводный гидрат — $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), оксалата (соль щавелевой кислоты) натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), перманганата калия (KMnO_4), йода (I_2), нитрата серебра (AgNO_3), хлорида натрия (NaCl), тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, трилона Б (известный реактив для определения жесткости воды). Однако если для перечисленных веществ истек установленный заводом-изготовителем срок хранения, то нет гарантии, что реактив продолжает отвечать требованиям по соответствию состава химической формуле и содержанию примесей, а значит, нет уверенности в соответствии концентрации получаемого раствора рассчитанному по формуле (8) значению. В таком случае можно поступить двумя способами:

- 1) провести стандартизацию приготовленного раствора; тогда следует считать, что раствор готовится не по точной навеске, а по второму способу и является раствором с установленным титром (см. далее);
- 2) в лабораторных условиях произвести очистку реактива.

Только для очень ограниченного количества веществ можно в лабораторных условиях путем проведения простых операций — прокаливания, сушки, перекристаллизации из водного раствора — восстановить соответствие

химической формуле и удалить примеси, образовавшиеся в ходе хранения. Из вышеназванных веществ это карбонат натрия, бихромат калия, тетраборат натрия, щавелевая кислота, оксалат натрия. Поэтому перечисленные соединения широко используются как установочные вещества: по их растворам проверяют («устанавливают», «стандартизируют») все другие растворы.

Как вариант приготовления раствора по точной навеске следует рассматривать приготовление из стандарт-титров (фиксаналов). Они представляют собой стеклянную запаянную ампулу, содержащую строго определенное количество вещества в сухом (карбонат натрия, перманганат калия, щавелевая кислота и др.) или жидком (растворы кислот и оснований) виде. Фиксаналы изготавливают в заводских условиях в специальных лабораториях, на каждой из ампул имеется надпись с указанием формулы и количества вещества. В каждой ампуле обычно содержится 0,1 моль экв, реже — 0,01 моль экв. Соответственно, при растворении содержимого ампулы в 1 л получают 0,1 н. или 0,01 н. раствора.

Для приготовления титрованного раствора из фиксанала ампулу разбивают о боек специальной воронки и переносят ее содержимое в мерную колбу (рис. 3.). Затем в верхней части ампулы пробивают стеклянной палочкой другое отверстие, через которое ампулу промывают водой изнутри. Раствор в колбе доводят водой до метки и считают, что полученный раствор соответствует номинальной концентрации с некоторым коэффициентом поправки, который указывается в паспорте на данную упаковку фиксаналов. Этот вариант приготовления очень удобен, когда требуется быстро приготовить точный раствор, особенно в мало оборудованных лабораториях или в полевых условиях.

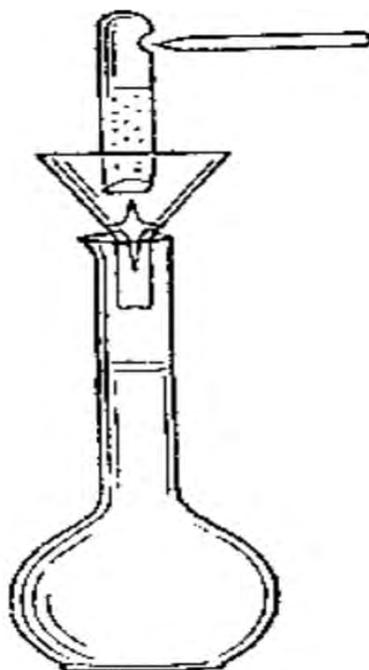


Рис. 3. Приготовление титрованного раствора из фиксанала

2. Растворы с установленным титром.

Такие растворы называются также **вторичными стандартными растворами**. Сначала готовят раствор с концентрацией, приблизительно соответствующей требуемой. Воду отмеряют мерным цилиндром, а навеску берут на технических весах. Затем производят **стандартизацию** полученного раствора, т. е. определяют его концентрацию путем титрования с помощью подходящего первичного раствора или ранее стандартизованного вторичного раствора. Отсюда происходит название «титрованные растворы».

Исключительно как растворы с установленным титром приготавливаются растворы кислот и щелочей. Из-за того что концентрированные H_2SO_4 , HCl являются жидкостями, для них невозможно взять навеску, которая точно соответствовала бы рассчитанному по формуле (8) значению. Кроме того, для концентрированных кислот достаточно трудно измерить с необходимой точностью содержание основного вещества. Но даже измеренная величина не может быть использована для расчетов, так как содержание основного вещества может постепенно меняться при хранении и очень быстро — при попытке взвешивания, поскольку серная кислота гигроскопична, а из соляной, наоборот, улетучивается газообразный хлористый водород. Щелочи KOH , NaOH , хоть и представляют твердые вещества, очень гигроскопичны («расплываются» на воздухе), а также интенсивно реагируют с углекислым газом.

4. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

4.1. Реакции в методе кислотного титрования

Метод основан на реакции образования чрезвычайно слабого электролита — воды. Эта реакция происходит в результате взаимодействия оснований с кислотами или кислыми солями. Также используются реакции гидролизующихся солей, когда с участием гидроксид-ионов или ионов водорода образуется не вода, а другие слабые электролиты (подобные реакции будут рассмотрены далее).

Метод нейтрализации применяется для определения содержания в растворах:

- 1) слабых и сильных кислот;
- 2) слабых и сильных оснований;
- 3) кислых солей;
- 4) гидролизующихся солей.

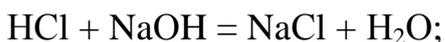
Основные соли этим методом не определяются, так как они плохо растворимы в воде и склонны давать коллоидные растворы.

В качестве стандартных могут использоваться растворы как сильных, так и слабых электролитов, но в качестве титранта следует брать только растворы сильных электролитов: щелочей (сильных водорастворимых оснований — NaOH, KOH) и сильных кислот (H₂SO₄, HCl).

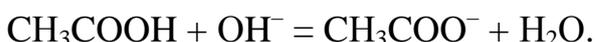
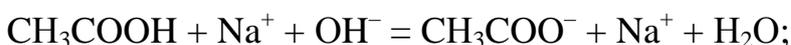
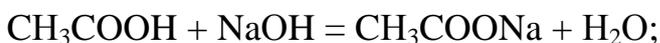
Каждый из этих случаев можно проиллюстрировать следующими реакциями:

1. С помощью рабочих растворов щелочей можно определить содержание в растворах сильных кислот, слабых кислот, кислых солей, солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой.

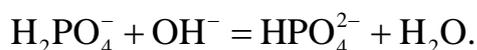
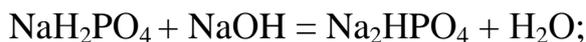
1.1. Титрование сильной кислоты:



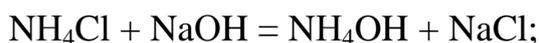
1.2. Титрование слабой кислоты:



1.3. Титрование кислой соли:

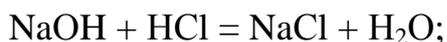


1.4. Титрование гидролизующейся соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

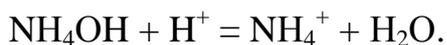
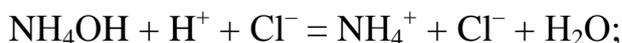
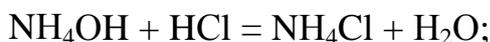


2. С помощью рабочих растворов кислот можно определить содержание в растворах сильных и слабых оснований, солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием.

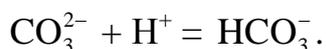
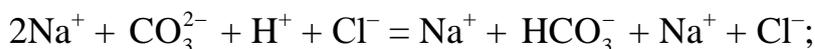
2.1. Титрование сильного основания (это та же реакция, что и в случае 1.1):



2.2. Титрование слабого основания:



2.3. Титрование гидролизующейся соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:



4.2. Значение pH в точке эквивалентности.

Влияние гидролиза

При взаимодействии кислот и оснований продуктами реакции являются соль и вода. В ходе титрования по методу нейтрализации исходное вещество в титруемом растворе — кислота или щелочь — постепенно расходуется и в момент достижения точки эквивалентности в титруемом растворе отсутствует; в нем содержится только полученная в ходе реакции соль, при этом достигается нейтральная реакция среды. Добавление хотя бы одной лишней

капли титранта приводит среду раствора в состояние, противоположное исходному. Таким образом, в кислотно-основном титровании фиксирование точки эквивалентности означает определение момента перехода среды из кислой в щелочную или наоборот.

В чистой воде, а также в любом нейтральном растворе концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны. Кислая среда определяется избытком ионов водорода, а щелочная среда — избытком гидроксид-ионов. Но как бы ни менялись концентрации ионов H^+ или OH^- , их произведение во всяком водном растворе является постоянной величиной (при 22°C):

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

откуда

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}.$$

Следовательно, в кислом растворе

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ и } [\text{OH}^-] < 10^{-7},$$

а в щелочном

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ и } [\text{OH}^-] > 10^{-7}.$$

Концентрация ионов водорода и гидроксид ионов в зависимости от среды может меняться на 14 порядков. Изображать на одной шкале столь различные величины невозможно. Если в одной задаче приходится оперировать одновременно величинами, изменяющимися в очень широких пределах и различающимися даже не в несколько раз, а на много порядков, удобно использовать логарифмическую шкалу. Поэтому для оценки кислого, щелочного или нейтрального характера среды вводят величину **водородного показателя рН**:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

Тогда в кислых растворах $\text{pH} < 7$, в щелочных $\text{pH} > 7$, в нейтральных $\text{pH} = 7$. Кислотность раствора растет с уменьшением рН, в то время как щелочность возрастает с его увеличением.

По аналогии с водородным показателем применяют иногда и **гидроксильный показатель рОН**:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

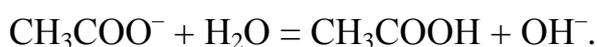
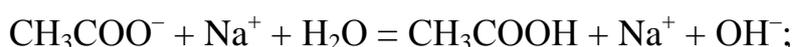
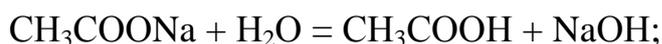
Если уравнение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ прологарифмировать, а затем переменить у логарифмов знаки на отрицательные, то получаем

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

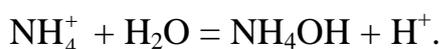
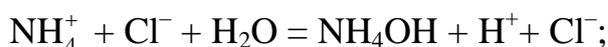
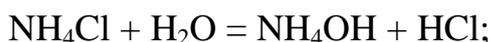
В кислотно-основном титровании при достижении точки эквивалентности среда в растворе не всегда является нейтральной. В точке эквивалентности $\text{pH} = 7$ только в случаях, когда взаимодействуют сильная кислота и сильное основание и образующаяся при этом соль (например, NaCl) не подвергается

гидролизу. Таким образом, нейтральная среда соответствует достижению точки эквивалентности только для титрования сильной кислоты сильным основанием (случай 1.1) и титрования сильного основания сильной кислотой (случай 2.1).

При титровании слабой кислоты сильным основанием (случай 1.2) в момент достижения точки эквивалентности в титруемом растворе присутствует соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, а значит, происходит гидролиз, в результате которого образуются свободные гидроксид-ионы, и раствор приобретает щелочную реакцию, $\text{pH} > 7$:



При титровании слабого основания сильной кислотой (случай 2.2) в точке эквивалентности присутствует соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, при этом происходит гидролиз, в результате которого образуются свободные ионы водорода, и раствор приобретает кислую реакцию, $\text{pH} < 7$:



Используя такую характеристику электролита, как константа диссоциации, можно рассчитать точные значения pH в точке эквивалентности для рассмотренных случаев титрования слабых электролитов: при титровании уксусной кислоты $\text{pH} = 8,89$ и при титровании гидроксида аммония (NH_4OH) $\text{pH} = 5,13$.

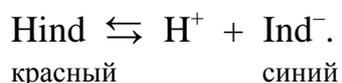
То обстоятельство, что среда в растворе в момент окончания процесса нейтрализации на самом деле не всегда является нейтральной, приходится учитывать при выборе индикатора. Применяют такой индикатор, у которого изменение окраски происходит при значении pH , равном или как можно более близком к pH в точке эквивалентности в каждом случае.

4.3. Индикаторы в методе нейтрализации

Момент окончания реакции нейтрализации в ходе титрования, т. е. достижение точки эквивалентности, должен быть зафиксирован по достижении определенных значений pH . Однако реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями, например изменением окраски раствора, поэтому для фиксирования точки эквивалентности к титруемому раствору прибавляют **индикатор** — вещество, окраска которого меняется в зависимости от значения $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, т. е. от концентрации ионов водорода в растворе.

Согласно ионной теории индикаторов, индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, — это такие слабые органические кислоты или основания, у которых окраска недиссоциированных молекул отличается от окраски образующихся при диссоциации ионов.

Известный индикатор лакмус является слабой кислотой. Рассмотрим процесс диссоциации этого вещества в водном растворе, записав его формулу условно как HInd:



Недиссоциированные молекулы имеют красный цвет, а образовавшиеся анионы — синий. При добавлении в раствор сильных кислот, т. е. при избытке ионов водорода, равновесие сдвигается влево — в сторону расхода H^+ и образования молекулярной формы лакмуса. Раствор приобретает красную окраску. При добавлении щелочи избыток ионов OH^- поглощает ионы H^+ , равновесие процесса диссоциации сдвигается вправо, и преобладание ионизированной формы лакмуса над молекулярной сообщает раствору синюю окраску. В нейтральной среде молекулярная и ионизированная формы находятся в растворе в приблизительно одинаковых концентрациях, поэтому смешение их окрасок дает раствору фиолетовую окраску.

Приведенное выше объяснение изменения цвета индикаторов дает ионная теория, которая была предложена Оствальдом в 1894 г. Следует понимать, что обычная диссоциация не может привести к изменению окраски. Причиной изменения цвета веществ, используемых как индикаторы, является то, что присоединение или отщепление иона водорода сопровождается перегруппировкой атомов в молекуле и возникновением новых химических связей, вызывающих появление определенной окраски. Эти процессы объясняются хромофорной теорией индикаторов, которую мы здесь не рассматриваем.

Глаз воспринимает окраску только одной из форм как чистую, без примеси цвета другой формы, когда концентрации этих форм отличаются не менее, чем в 10 раз, что может быть выражено условиями

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \geq 10 \text{ или } \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \leq 0,1.$$

Таким образом, за пределами интервала 0,1...10 значения отношения $[\text{Ind}^-] / [\text{HInd}]$ наблюдается окраска той или другой формы, внутри этого интервала наблюдается смешанная окраска обеих форм. Поэтому индикатор меняет окраску не мгновенно, а в пределах некоторых значений рН. Полученный интервал значений рН, необходимый для полной смены окраски одной формы индикатора на окраску другой формы, называется **переходом окраски индикатора**. Как видно из формулы условия наблюдения чистой окраски, чтобы перейти из одной чистой окраски в другую, необходимо при постоянстве концентрации одной из форм уменьшить или увеличить концентрацию другой не менее чем в 100 раз. Поскольку соотношение концентраций молекулярной и ионизированной форм зависит от константы диссоциации индикатора

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]},$$

то изменение соотношения $[\text{Ind}] / [\text{HInd}^-]$ может произойти в результате изменения концентрации ионов водорода, т. е. рН.

Согласно формуле $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, при изменении концентрации H^+ в 10 раз рН изменится на одну единицу. Таким образом, интервал перехода окраски большинства индикаторов лежит в пределах около двух единиц рН.

Значение рН раствора, при котором окраска индикатора меняется наиболее резко, называется **показателем титрования индикатора** и обозначается рТ. Величина рТ находится приблизительно в середине интервала перехода окраски. Интервал перехода окраски и показатель титрования являются главными характеристиками индикатора.

Большинство индикаторов меняет свою окраску совсем не в тот момент, когда реакция среды раствора становится нейтральной, и это обстоятельство следует учитывать при выборе индикатора. Характеристики некоторых часто используемых индикаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики индикаторов кислотно-основного титрования

Индикатор	Цвет раствора		Интервал перехода, единицы рН	Значение рТ
	в кислой среде	в щелочной среде		
Метилоранжевый	Розовый	Желтый	3,1...4,4	4
Лакмус	Красный	Синий	5,0...8,0	7
Фенолфталеин	Бесцветный	Красно-фиолетовый	8,2...10,0	9

Таким образом, смена окраски метилоранжа происходит в кислой среде, тогда как и в нейтральной, и в щелочной среде этот индикатор сохраняет желтую окраску. Для лакмуса рТ совпадает с нейтральной средой, но в аналитических измерениях он не используется, поскольку имеет слишком широкий интервал перехода. Фенолфталеин меняет свою окраску в щелочной среде, оставаясь бесцветным в кислой и нейтральной средах. Фенолфталеин является одноцветным индикатором (у него окрашена только одна форма, а другая бесцветна), метилоранж и лакмус — двуцветными (обе формы окрашены). Смешение окрасок обеих форм обуславливает оранжевую окраску метилоранжа и фиолетовую окраску лакмуса в пределах, указанных для каждого индикатора интервалов перехода.

4.4. Кривые титрования в методе нейтрализации

Кривая титрования — это график зависимости измеряемой величины от объема добавленного титранта. В методе нейтрализации в ходе титрования происходит изменение величины рН, значение которой и откладывают по оси

ординат. Отмечать на графике изменение непосредственно концентрации ионов водорода было бы невозможно, так как она изменяется на несколько порядков. Поэтому кривая строится фактически в полулогарифмических координатах, что дает возможность отразить в одной сетке как очень большие, так и очень малые величины концентрации. Вблизи точки эквивалентности на кривой наблюдается резкое изменение измеряемой величины — скачок титрования, поэтому кривые титрования имеют характерную S-образную форму.

Вид кривой титрования зависит от природы реагирующих веществ. Следовательно, существуют типичные случаи титрования, каждый из которых можно проиллюстрировать соответствующим типом кривой.

Случай 1. Титрование сильной кислоты сильным основанием. Например, 100 мл 0,1 н. раствора HCl титруют 0,1 н. раствором NaOH.

Вычислим pH в титруемом растворе в различные моменты титрования. Для упрощения расчетов не будем учитывать разбавление кислоты (т. е. в любой момент титрования объем титруемого раствора останется равным 100 мл). Также будем считать концентрацию ионов водорода, образовавшихся в результате диссоциации сильной кислоты, равной концентрации самой кислоты, т. е. примем, что степень диссоциации равна единице (100 %) и что выполняется равенство $[H^+] = C_{к-ты}$.

В исходном растворе концентрация ионов водорода составляет $[H^+] = 0,1$. С учетом того что $pH = -\lg [H^+]$, $pH = 1$.

Из основного расчетного уравнения титриметрического анализа следует, что растворы одинаковой нормальности взаимодействуют между собой без остатка в равных объемах и в данном примере для достижения точки эквивалентности потребуется 100 мл титранта. Поэтому число миллилитров добавленного титранта одновременно означает и его долю, выраженную в процентах, от общего необходимого на реакцию количества титранта. Используем далее это обстоятельство для разъяснения порядка расчета. При добавлении 90 мл NaOH в растворе останется десятая часть от исходной кислоты, т. е. получим $C_{к-ты} = 0,01$ и $pH = 2$. При добавлении 99 % щелочи в растворе останется 1 % исходной HCl, т. е. $C_{к-ты} = 10^{-3}$ и $pH = 3$. Аналогично, добавив 99,9 мл раствора NaOH, получим $C_{к-ты} = 10^{-4}$ и $pH = 4$.

В точке эквивалентности, когда V_{NaOH} составит 100 мл, в растворе содержится только соль NaCl, образовавшаяся в результате реакции. Хлорид натрия, как соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой, гидролизу не подвергается, и раствор нейтрален, т. е. $pH = 7$.

После точки эквивалентности концентрация H^+ определяется избытком добавленной щелочи. Для расчета pH дальнейших точек используем соотношения

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}, \quad pH + pOH = 14.$$

При добавленном объеме титранта 100,1 мл концентрация щелочи NaOH составит 10^{-4} , т. е. $[OH^-] = 10^{-4}$, откуда $[H^+] = 10^{-10}$ и $pH = 10$. При дальнейшем

добавлении и достижении $V_{\text{NaOH}} = 101$ мл получаем десятикратное увеличение содержания избыточной щелочи (1 мл избытка титранта вместо 0,1 мл в предыдущей точке), следовательно, $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ и $\text{pH} = 11$. При $V_{\text{NaOH}} = 110$ мл $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$, $\text{pH} = 12$.

При двойном избытке титранта $V_{\text{NaOH}} = 200$ мл получим в титруемом растворе концентрацию щелочи, соответствующую чистому титранту, поскольку выше условились не учитывать увеличение титруемого раствора. Таким образом, $[\text{OH}^-] = 10^{-1}$, $\text{pH} = 13$.

Данные по расчетам точек титрования сведем в табл. 2, в которой подчеркнуто, что данные о концентрации ионов водорода после точки эквивалентности вычислялись по концентрации не кислоты, а щелочи, внесенной в титруемый раствор с избытком титранта. Построенная по рассчитанным точкам кривая (рис. 4, а) характеризуется резким изменением pH вблизи точки эквивалентности. В начале титрования и после добавления некоторого избытка титранта pH изменяется весьма медленно, и кривая приобретает характерную S-образную форму.

Таблица 2

Изменение концентрации ионов водорода и pH при титровании 0,1 н. раствора HCl децинормальным раствором NaOH

Объем добавленного титранта V_{NaOH} , мл	Концентрация, моль/л, в титруемом растворе		Значение pH титруемого раствора
	ионов водорода $[\text{H}^+]$	гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$	
0,0	0,1	10^{-13}	1
90,0	0,01	10^{-12}	2
99,0	10^{-3}	10^{-11}	3
99,9	10^{-4}	10^{-10}	4
100	10^{-7}	10^{-7}	7
100,1	10^{-10}	10^{-4}	10
101,0	10^{-11}	10^{-3}	11
110	10^{-12}	10^{-2}	12
200	10^{-13}	10^{-1}	13

Резкое изменение измеряемой величины (в данном случае pH) называется **скачком титрования**. В рассматриваемом случае скачок происходит в пределах от 4 до 10 единиц pH . Точность определений, обеспечиваемая титриметрическим методом, основана на том, что для возникновения скачка достаточно добавления 0,2 мл титранта: от 99,9 до 101,1 мл. Следовательно, титриметрические определения позволяют получить результат с точностью $\pm 0,1$ %.

Резкое изменение реакции среды вызывает столь же резкое изменение окраски индикатора (при его правильном выборе), что показывает достижение точки эквивалентности, т. е. достижение необходимого для реакции объема титранта.

Выбирая индикатор, не обязательно использовать тот, чей показатель титрования совпадает с рН в точке эквивалентности (в данном случае рН = 7), как, например, у лакмуса. Достаточно, если интервал перехода окраски индикатора или хотя бы значение рТ для него находится внутри интервала скачка. В данном случае в качестве индикатора можно использовать как метиловый оранжевый, так и фенолфталеин, поскольку для фенолфталеина интервал перехода (8,2...10,0) лежит внутри интервала скачка (4...10), а для метилового оранжевого (3,1...4,4) хоть и входит только частично, но значение показателя титрования индикатора (рТ = 4) попадает в интервал скачка (см. рис. 4, а).

Случай 2. Титрование сильного основания сильной кислотой. Например, 100 мл 0,1 н. раствора NaOH титруют 0,1 н. раствором HCl.

Вычислим рН в титруемом растворе в различные моменты титрования. Так же, как в случае 1, для упрощения расчетов не будем учитывать разбавление щелочи (т. е. считаем $V_{\text{NaOH}} = \text{const} = 100$ мл), и примем, что для сильного основания концентрация равна концентрации самой щелочи, т. е. $[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}}$.

В исходном растворе концентрация гидроксид-ионов составляет $[\text{OH}^-] = 0,1$. Тогда $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-1) = 13$. Далее рассуждения и расчеты аналогичны изложенным в случае 1. При добавлении 90 мл HCl в растворе останется десятая часть от исходной щелочи, т. е. получим $C_{\text{осн}} = 0,01$, тогда $\text{pOH} = 2$ и $\text{pH} = 12$. При добавлении 99 % кислоты в растворе останется 1 % исходной NaOH, т. е. $C_{\text{осн}} = 10^{-3}$, $\text{pOH} = 3$ и $\text{pH} = 11$. Аналогично, добавив 99,9 мл раствора HCl, получим $C_{\text{осн}} = 10^{-4}$, $\text{pOH} = 4$ и $\text{pH} = 10$.

В точке эквивалентности, когда V_{HCl} составит 100 мл, в растворе содержится только соль NaCl; раствор нейтральный, $\text{pH} = 7$.

При добавленном объеме титранта 100,1 мл концентрация кислоты HCl составит 10^{-4} , т. е. $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ и $\text{pH} = 4$. При дальнейшем добавлении $V_{\text{HCl}} = 101$ мл получаем десятикратное увеличение содержания избыточной кислоты по сравнению с предыдущей точкой, следовательно, $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ и $\text{pH} = 3$. При $V_{\text{HCl}} = 110$ мл $[\text{H}^+] = 10^{-2}$, $\text{pH} = 2$.

При двойном избытке титранта $V_{\text{HCl}} = 200$ мл получим в титруемом растворе концентрацию кислоты, соответствующую чистому титранту, так как условились, что объем титруемого раствора все время остается равным 100 мл. Таким образом, $[\text{H}^+] = 10^{-1}$, $\text{pH} = 1$.

Полученные при расчете точки повторяют точки в табл. 2, но в обратном порядке. Соответственно, кривая титрования (рис. 4, б) повторяет кривую в случае 1, но имеет обратный ход. Скачок титрования происходит в пределах от 10 до 4 единиц рН, и в качестве индикатора можно использовать как метиловый оранжевый, так и фенолфталеин.

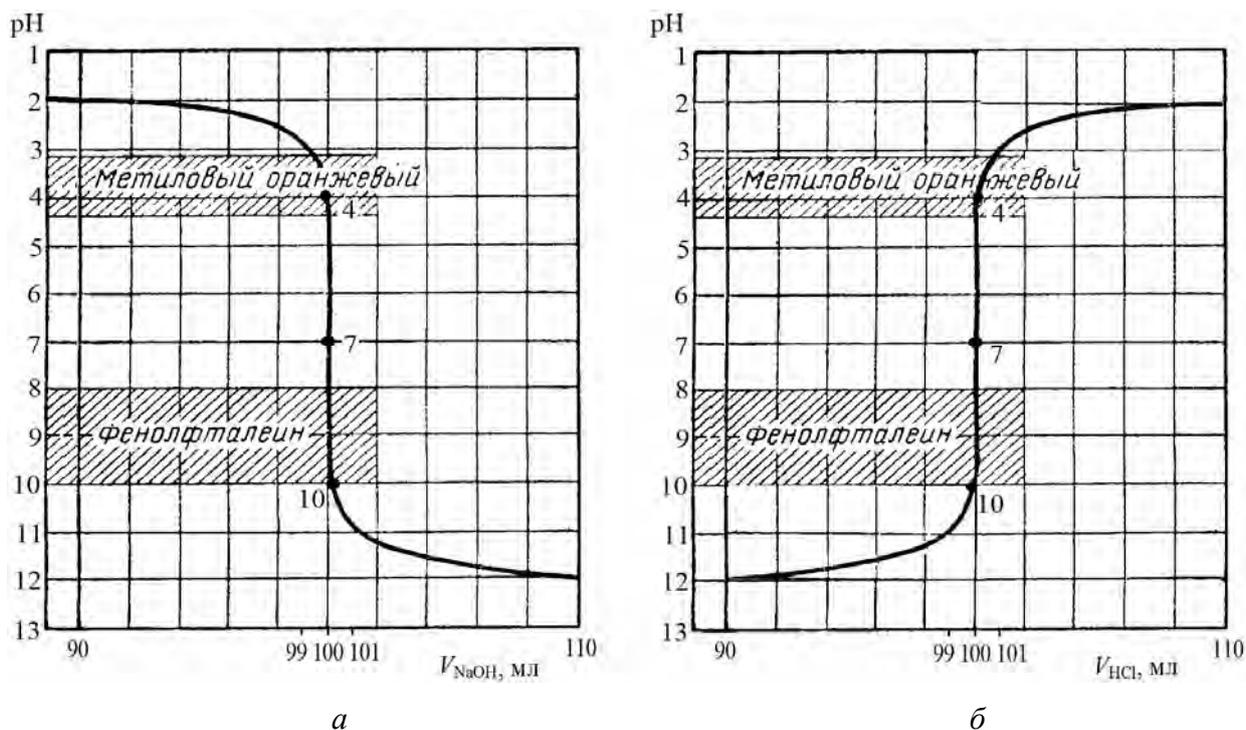


Рис. 4. Кривые кислотно-основного титрования: *а* — сильной кислоты сильным основанием; *б* — сильного основания сильной кислотой

Случай 3. Титрование слабой кислоты сильным основанием. Например, 100 мл 0,1 н. раствора CH_3COOH титруют 0,1 н. раствором NaOH .

Для CH_3COOH степень диссоциации α отличается от 100 %, поэтому следует учитывать, что $[\text{H}^+] = \alpha C_{\text{к-ты}}$. Используя величину константы диссоциации, можно вычислить, что для исходного децинормального раствора уксусной кислоты $\alpha = 0,0132$ (1,32 %). Поэтому концентрация H^+ в 0,1 н. CH_3COOH почти в 100 раз меньше, чем в 0,1 н. растворе HCl :

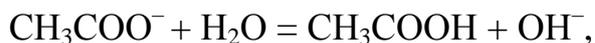
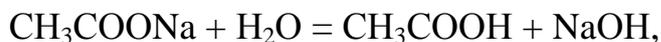
$$[\text{H}^+] = \alpha C_{\text{к-ты}} = 0,0132 \cdot 0,1 = 1,32 \cdot 10^{-3}.$$

Соответственно, водородный показатель децинормальной уксусной кислоты почти на две единицы отличается от рН соляной кислоты той же концентрации:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1,32 \cdot 10^{-3} = 2,88,$$

а потому и кривая титрования слабой кислоты (рис. 5, *а*) начинается и проходит в принятой сетке координат ниже, чем кривая титрования сильной кислоты.

Из-за того что электролит слабый, уже на начальном участке кривой происходит более заметное изменение рН, чем в случае 1. В точке эквивалентности среда не является нейтральной, хотя в растворе содержится только соль CH_3COONa и H_2O . Это происходит в результате гидролиза соли:



в процессе которого в растворе образуется избыток гидроксид-ионов и создается слабощелочная среда. Используя значение константы диссоциации слабой кислоты, можно точно рассчитать значение рН для децинормального раствора ацетата натрия, которое составляет 8,89.

Скачок титрования происходит в интервале от 7,76 до 10 единиц рН. После прохождения скачка вид кривой определяется избытком добавленной щелочи и повторяет ход кривой в случае 1. Здесь в качестве индикатора следует использовать фенолфталеин, для которого $pT = 9$ и весь интервал перехода окраски находится в пределах скачка титрования. Применение метилового оранжевого приведет к грубой ошибке. По графику можно представить, что кривая пересекается с горизонтальной линией $pT = 4$, которая соответствует показателю титрования метилового оранжевого, на участке ближе к началу титрования. Действительно, можно рассчитать, что момент, когда $pH = 4$ и метиловый оранжевый изменит окраску, наступает при добавлении всего лишь 15 % титранта.

Случай 4. Титрование слабого основания сильной кислотой. Например, 100 мл 0,1 н. раствора NH_4OH титруют 0,1 н. раствором HCl .

Гидроксид аммония — слабый электролит, и для него $\alpha \neq 1$, поэтому следует учитывать, что $[OH^-] = \alpha C_{осн}$. Используя величину константы диссоциации, можно вычислить, что для децинормального раствора NH_4OH $\alpha = 0,0134$ (1,34 %). Концентрация OH^- в 0,1 н. NH_4OH почти в 100 раз меньше, чем в 0,1 н. растворе $NaOH$:

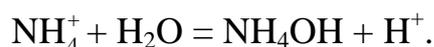
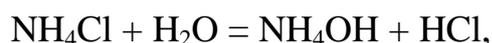
$$[H^+] = \alpha C_{осн} = 0,0134 \cdot 0,1 = 1,34 \cdot 10^{-3}.$$

Соответственно, водородный показатель децинормального раствора гидроксида аммония почти на две единицы отличается от рН раствора гидроксида натрия той же концентрации:

$$pH = 14 - \lg [OH^-] = 14 - \lg 1,34 \cdot 10^{-3} = 14 - 2,90 = 11,1.$$

Кривая титрования слабого основания (рис. 5, б) начинается и проходит в принятой сетке координат выше, чем кривая титрования сильного основания.

Из-за того что электролит слабый, уже на начальном участке кривой происходит более заметное изменение рН, чем в случае 2. Скачок наступает позже, чем в случае 2 (при более кислой среде), и находится в интервале от 6,25 до 4 единиц рН. В точке эквивалентности среда слабокислая в результате гидролиза хлорида аммония:



Используя значение константы диссоциации NH_4OH , можно точно рассчитать значение рН, которое составляет 5,13.

Скачок титрования происходит в интервале от 6,25 до 4 единиц рН. После прохождения скачка вид кривой определяется избытком добавленной сильной кислоты и повторяет ход кривой в случае 2. В качестве индикатора

следует использовать метиловый оранжевый, для которого значение $pT = 4$ и входит в интервал скачка. Применение фенолфталеина приведет к грубой ошибке. По графику (см. рис. 5, б) можно представить, что кривая пересекается с горизонтальной линией $pT = 9$, которая соответствует показателю титрования фенолфталеина задолго до точки эквивалентности. Действительно, можно рассчитать, что значение $pH = 9$, когда фенолфталеин изменит окраску, достигается при добавлении всего лишь двух третей титранта.

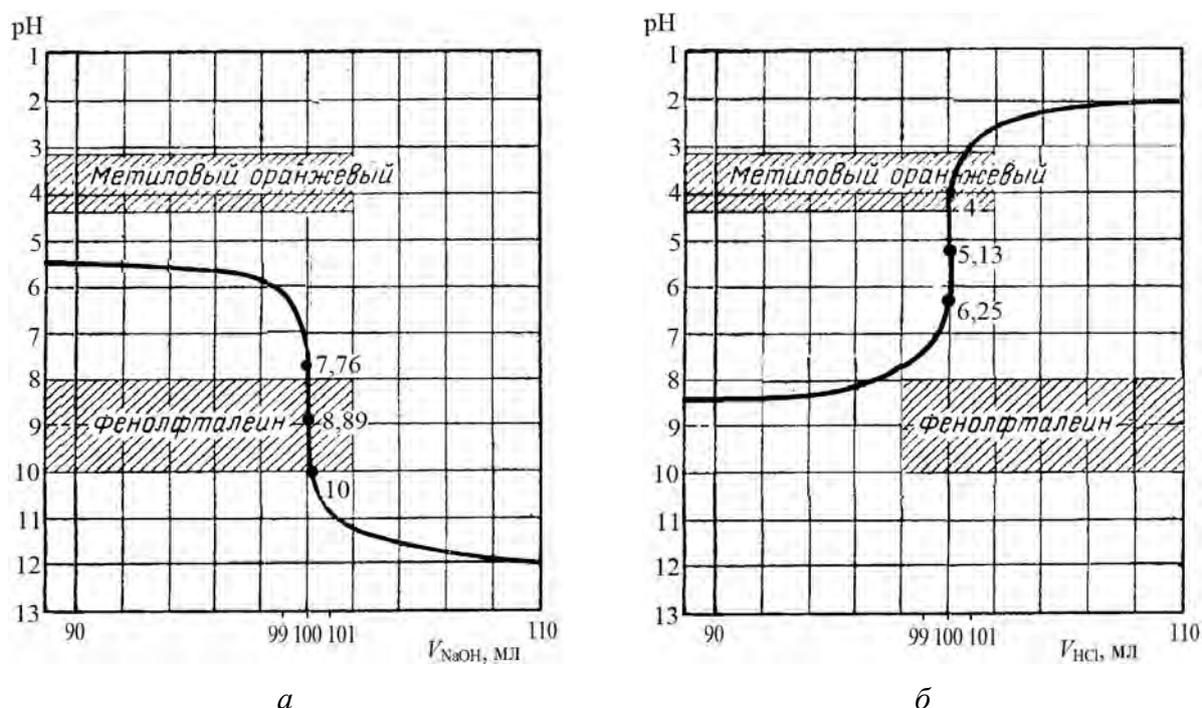


Рис. 5. Кривые кислотно-основного титрования: а — слабой кислоты сильным основанием; б — слабого основания сильной кислотой

Случай 5. Взаимодействие слабой кислоты и слабого основания. Рассмотрим типичные случаи титрования (случаи 1—4), можно сделать вывод, что присутствие в числе реагентов сильного электролита обеспечивает резкое изменение pH вблизи точки эквивалентности, которое проявляется на кривой титрования как хорошо выраженный скачок. Если же одно из взаимодействующих веществ — слабый электролит, то участок кривой, на котором pH определяется содержанием в растворе слабого электролита, начинается со сдвигом в сторону нейтральной среды, проходит с большим наклоном, а к точке эквивалентности подходит не с резким изменением pH , а постепенно. В случаях 3 и 4 кривые представляют комбинацию из ветви с резким изменением pH , вид которой определяет наличие сильного электролита, и ветви с постепенным изменением вблизи точки эквивалентности, вид которой определяет участие в реакции слабого электролита (см. рис. 5 а, б).

Очевидно, что при взаимодействии двух слабых электролитов кривая титрования также представляет собой комбинацию двух ветвей, причем обе имеют вид начальных участков кривых в случае 3 и 4. Обе будут приближаться к точке эквивалентности при постепенном изменении pH . В таком

случае на кривой титрования (рис. 6) получается невыраженный скачок. Например, при взаимодействии CH_3COOH и NH_4OH скачок практически отсутствует. Уксусная кислота и гидроксид аммония практически равны по силе, и поэтому в точке эквивалентности $\text{pH} = 7$, даже при использовании лакмуса, у которого $\text{pT} = 7$, индикатор будет менять свой цвет задолго до точки эквивалентности или значительно позже прохождения точки эквивалентности. Таким же образом поведет себя любой из индикаторов.

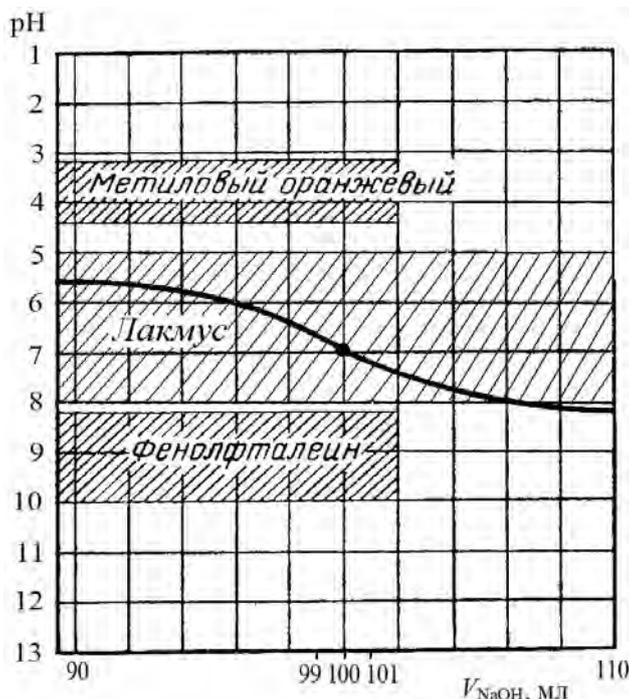


Рис. 6. Кривая титрования при взаимодействии слабой кислоты и слабого основания

Отсюда следует важный вывод, что при выполнении кислотно-основного титрования по крайней мере одно из реагирующих веществ должно быть сильным электролитом. Поэтому в качестве стандартных растворов используют растворы сильных кислот — H_2SO_4 , HCl , иногда HNO_3 и HClO_4 , а также растворы сильных водорастворимых оснований, т. е. щелочей — NaOH и KOH . Только в тех случаях, когда заведомо будет производиться взаимодействие с сильными кислотами, используют слабые электролиты. Например, для установления концентраций сильных кислот используют карбонат натрия H_2CO_3 или тетраборат натрия $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

4.5. Титрование кислот различной силы

Качественная характеристика кислоты как слабой или сильной может быть количественно выражена через степень диссоциации α ее молекул в растворе. Ориентировочно считается, что по величине степени диссоциации электролиты делятся на слабые ($\alpha \leq 0,05$) и сильные ($\alpha \geq 0,5$). Но для точной количественной характеристики свойств вещества как электролита степень

диссоциации не подходит, так как зависит от концентрации раствора: с увеличением концентрации степень диссоциации уменьшается. Поэтому возникает необходимость в такой величине, которая характеризовала бы вещество независимо от концентрации раствора.

В растворах **слабых электролитов** процесс диссоциации является обратимым процессом, так как ионы противоположных знаков, встречаясь в растворе, могут снова соединиться в молекулы.

Например, для уксусной кислоты процесс диссоциации представляется уравнением



Как и во всяком обратимом процессе, при диссоциации устанавливается равновесие, характеризуемое константой равновесия, в данном случае называемой **константой диссоциации**:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя и температуры и, по определению, не зависит от концентрации. Чем больше значение K_d , тем более сдвинуто вправо равновесие процесса диссоциации. Значения K_d для электролитов приводятся в справочниках. Для некоторых веществ данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Константы диссоциации для некоторых слабых электролитов при температуре 25 °С

Вещество	Формула	K_d
Азотистая кислота	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная кислота	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$1,754 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая кислота	HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$

В растворах **сильных электролитов** равновесие процесса диссоциации является всего лишь условным понятием, так как вещество в молекулярной форме отсутствует в растворе. Например, при растворении хлорида натрия из кристаллической решетки твердой фазы соли уже отрываются не молекулы, а отдельные ионы. В серной или соляной кислоте отрыв ионов водорода происходит чрезвычайно легко ввиду значительной полярности химической связи в молекуле, поэтому имеет место полная диссоциация молекул. Однако ионы не получают полной «свободы действий» из-за возникающего межйонного взаимодействия; поэтому действие, оказываемое ими, меньше, чем

следует из величины их концентрации в растворе. При измерениях «кажется», что в растворе есть некоторое количество недиссоциированных молекул. Поэтому для сильных кислот используют величину, которая так и называется — **кажущаяся константа диссоциации**. Для соляной кислоты она составляет 10^7 , а для серной (по первой ступени) — 10^3 .

Итак, такое качественное понятие, как сила кислоты, количественно может быть охарактеризовано константой (или кажущейся константой) диссоциации.

Из сравнения кривых титрования в случаях 1 и 3 можно сделать вывод, что чем слабее кислота, тем с больших значений рН (ближе к значениям нейтральной среды) начинается кривая, тем с большим наклоном она проходит и тем меньший скачок происходит в точке эквивалентности. В соответствии с рассуждениями изобразим графики изменения при титровании кислот различной силы сильным основанием (рис. 7). После прохождения точки эквивалентности все кривые заканчиваются одинаково, так как вид этого участка определяется избытком добавленного титранта, а титрование во всех случаях производят одним и тем же раствором щелочи. Для соляной кислоты имеем выраженный скачок, как и было рассмотрено в случае 1. Для уксусной кислоты ($K_d = 1,75 \cdot 10^{-5}$) скачок меньше, но вполне удовлетворительный. Однако уже при $K_d = 10^{-7}$ скачок титрования очень мал, а очень слабую кислоту с $K_d = 10^{-9}$ нельзя оттитровать в водном растворе ни с одним из индикаторов, так как на кривой полностью отсутствует скачок.

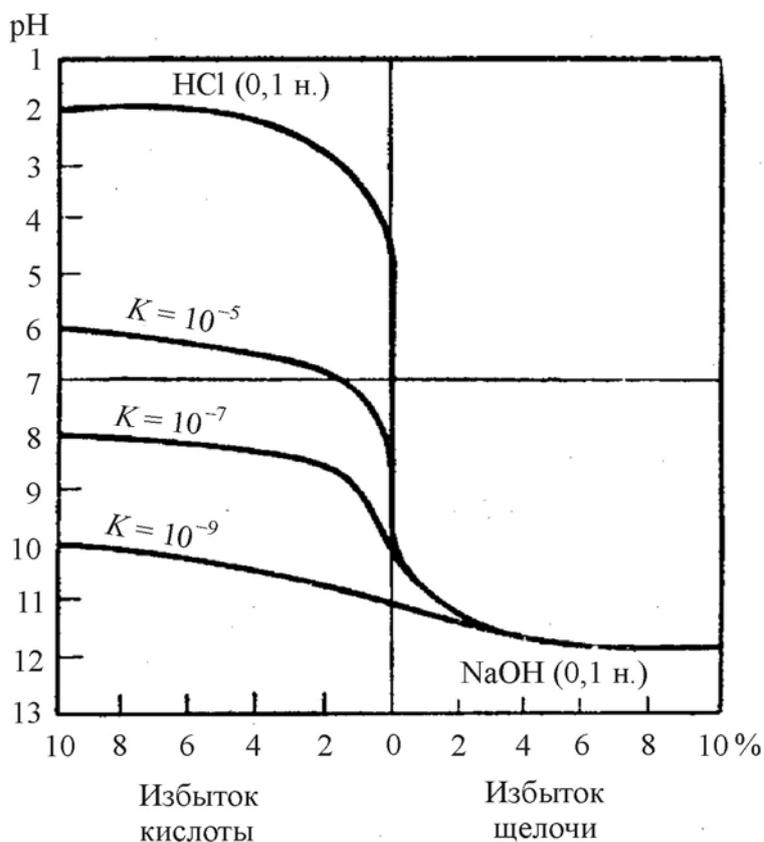


Рис. 7. Связь между K_d титруемой кислоты и величиной скачка на кривой титрования

4.6. Титрование смеси кислот и многоосновных кислот

Титрование смеси кислот является важным случаем, который встречается во многих практических определениях. Здесь может быть несколько вариантов.

1. Смесь сильных кислот.

Например, титрование раствора, содержащего H_2SO_4 и HCl . Обе кислоты полностью ионизированы, поэтому при нейтрализации нет различия между тонами водорода, отщепившимися от молекулы той или другой кислоты. Все сильные кислоты смеси будут реагировать одновременно, и на кривой титрования (рис. 8, *а*) будет один хорошо выраженный скачок, такой же, как при титровании индивидуальной сильной кислоты (случай 1). Можно определить только суммарное количество сильных кислот.

2. Смесь сильной и слабой кислоты.

Когда титруют смесь сильной и слабой кислот, то до начала титрования концентрация ионов водорода будет практически равна концентрации сильной кислоты, так как в ее присутствии диссоциация слабой кислоты полностью подавлена. Поэтому сначала титруется сильная кислота, и только после ее израсходования в реакцию нейтрализации вступает слабая кислота. Для каждой кислоты на кривой (рис. 8, *в*) образуется свой скачок, причем первый скачок, отвечающий сильной кислоте, является хорошо выраженным, как в случае 1 (срв. рис. 4, *а* и 8, *а*). Дальнейший ход кривой сходен с кривой титрования слабой кислоты (типичный случай титрования 3, срв. рис. 4, *б* и 8, *б*), когда с самого начала титрования идет протяженный, достаточно наклонный участок, а получающийся скачок нерезкий и со сравнительно небольшим изменением pH (см. рис. 8, *в*). Чтобы скачки титрования для кислот разной силы не перекрывались, а выходили отдельно, необходимо, чтобы отношение констант диссоциации двух кислот было не менее 10^4 . Можно рассчитать количество сильной кислоты по объему титранта до первого скачка, а количество слабой — по разности объемов между вторым и первым скачками.

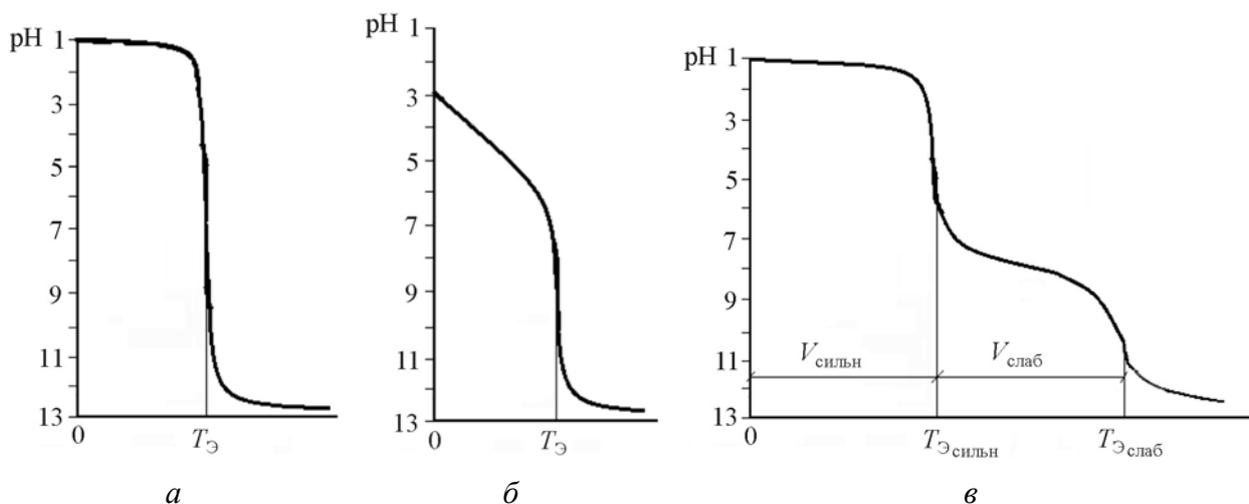
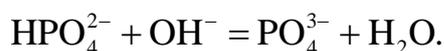
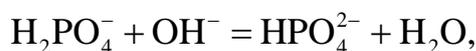
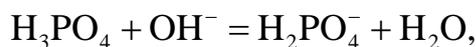


Рис. 8. Кривые титрования: *а* — сильной кислоты или смеси сильных кислот; *б* — слабой кислоты; *в* — смеси сильной и слабой кислот

В качестве случая титрования, когда ионы водорода в титруемом растворе появляются порциями в связи со ступенчатостью процесса их образования, можно привести пример титрования фосфорной кислоты. При нейтрализации многоосновной фосфорной кислоты сильной щелочью, например NaOH, процесс идет ступенчато, в три стадии, по реакциям



Соответственно, кривая титрования фосфорной кислоты имеет три точки эквивалентности (рис. 9). Первая отвечает образованию дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 , вторая — образованию гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , третья — образованию средней соли Na_3PO_4 .

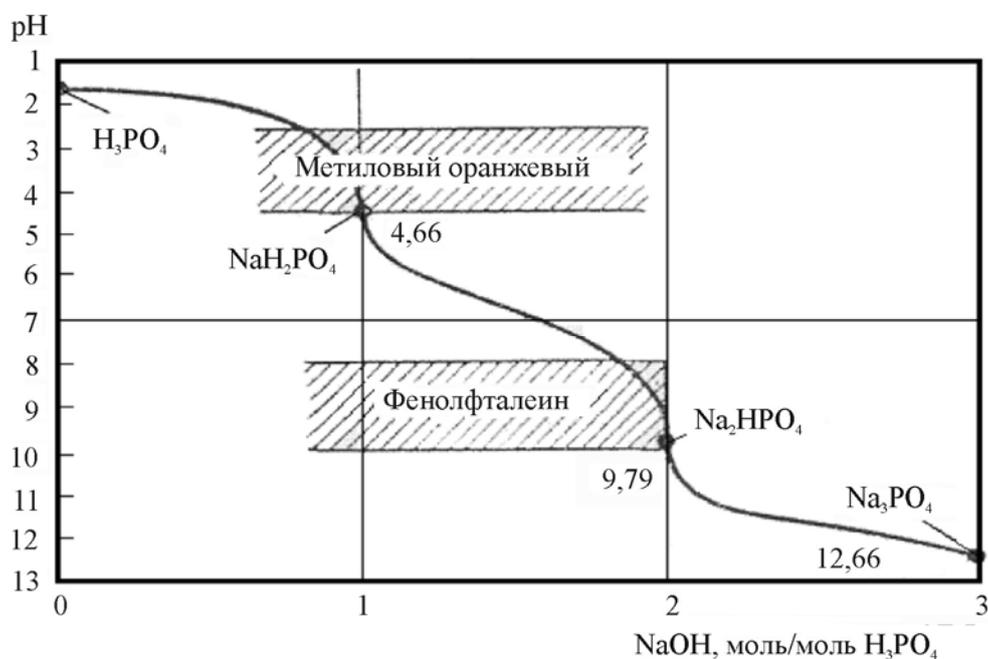


Рис. 9. Кривая потенциметрического титрования фосфорной кислоты гидроксидом натрия

Константы ионизации по каждой из трех ступеней значительно различаются:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3},$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,31 \cdot 10^{-8},$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12}.$$

Константа ионизации по первой ступени достаточно высокая, поэтому H_3PO_4 — сильная кислота. Различие между константами ионизации достаточно, чтобы процессы по каждой ступени происходили последовательно, а скачки выходили отдельно. Отношение величин констант для первой точки эквивалентности:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7,52 \cdot 10^{-3}}{6,31 \cdot 10^{-8}} = 1,2 \cdot 10^5.$$

Для второй точки эквивалентности:

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6,31 \cdot 10^{-8}}{1,26 \cdot 10^{-12}} = 1,4 \cdot 10^5.$$

Следовательно, обе точки эквивалентности имеют скачки рН достаточной величины.

Особенностью определения является то, что нельзя зафиксировать скачок по третьей ступени нейтрализации фосфорной кислоты и вместо четкого скачка наблюдается постепенное изменение величины рН. Это связано с тем, что соединение Na_2HPO_4 , а точнее ион HPO_4^{2-} , является очень слабой кислотой, в которой ион водорода достаточно трудно отрывается от аниона. Соответственно, возрастает концентрация гидроксид-ионов, требуемая для осуществления нейтрализации по каждой следующей ступени, а потому увеличивается значение рН, при котором происходит скачок.

Для достижения первой и каждой следующей из точек эквивалентности необходимо добавить щелочь в количестве одного моля на моль исходной фосфорной кислоты. Этим соотношением можно пользоваться в количественном определении: не титровать кислоту до полной нейтрализации (тем более что этот момент ввиду отсутствия скачка установить невозможно), а фиксировать первый или второй скачок на кривой (или цветной переход соответствующего индикатора) и в расчет количества H_3PO_4 подставлять ее эквивалент как одноосновной или двухосновной кислоты. При анализе смеси фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия, найдя отдельно V_1 и $(V_2 - V_1)$, можно рассчитать количество каждого из компонентов отдельно. Если стоит задача определения общего количества фосфатов, то для расчета достаточно использовать объем титранта между первой и второй точками эквивалентности, соответствующий процессу нейтрализации дигидрофосфата, как содержавшегося в исходной пробе, так и образовавшегося при нейтрализации по первой ступени.

Нейтрализация карбоната натрия раствором соляной кислоты также является примером титрования с двумя точками эквивалентности (рис. 10). На первой стадии происходит реакция нейтрализации карбонатов по первой ступени, до гидрокарбонатов — вплоть до скачка при рН = 8,34, что означает завершение реакции:



Далее, до второго скачка при $\text{pH} = 4,25$, происходит нейтрализация образовавшихся в интервале до первого скачка гидрокарбонатов. Скачок означает завершение реакции превращения карбоната в гидрокарбонат:

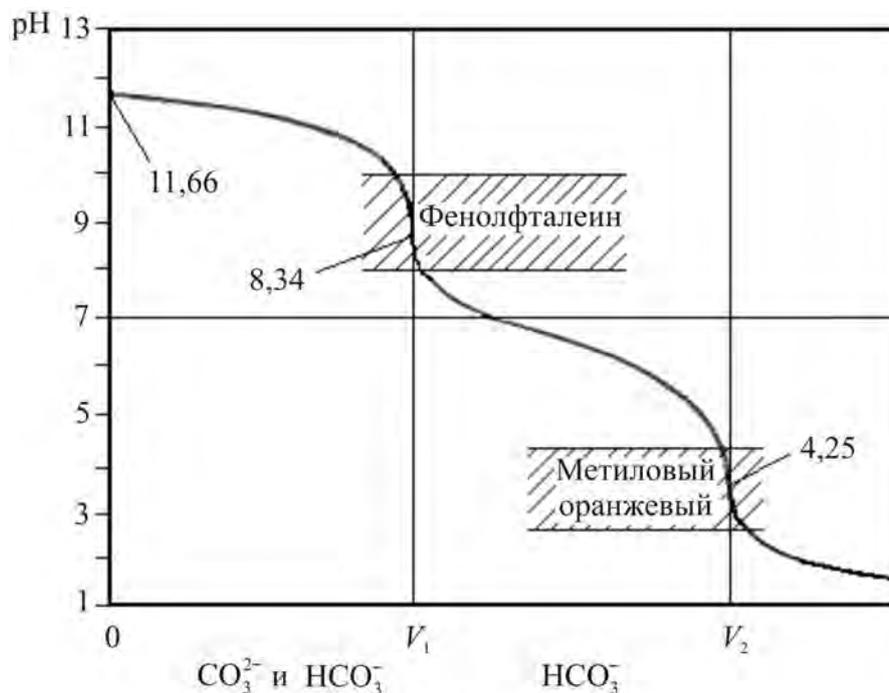
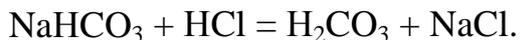


Рис. 10. Кривая титрования карбоната натрия раствором сильной кислоты

Образовавшаяся угольная кислота практически полностью распадается на углекислый газ и воду, т. е. при переходе через вторую точку эквивалентности реакция является необратимой. Фиксирование каждого из скачков в отдельности может быть осуществлено титрованием с цветными индикаторами или потенциометрическим титрованием, которое обеспечивает объективность и более высокую точность определений.

5. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

5.1. Общая характеристика

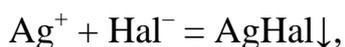
Метод осадительного титрования (метод осаждения) основан на применении реакций, в которых образуются малорастворимые соединения. Таких реакций существует много, но только некоторые пригодны для использования в титриметрии, так как должны выполняться следующие требования:

1) осадок должен быть практически нерастворим (т. е. произведение растворимости не должно превышать 10^{-10});

2) выпадение осадка должно происходить быстро, т. е. не должен образовываться пересыщенный раствор;

3) должна быть возможность фиксировать точку эквивалентности (это важно, потому как такие реакции не сопровождаются изменением рН и изменением окраски, а понять по внешнему виду раствора, закончилось ли образование осадка или еще продолжается, невозможно).

Наиболее широко применяемым методом осаждения является аргентометрия, основанная на реакциях образования малорастворимых галогенидов серебра:



где Hal = F, Cl, Br, I.

Этим методом можно определять или ионы серебра в исследуемом растворе, или содержание галогенида (хлоридов, бромидов и т. п.). Стандартным раствором (также говорят «рабочим раствором») в первом случае является NaCl, а во втором — AgNO₃. Аргентометрия — лучший способ определения больших количеств хлорид-ионов и бромид-ионов, т. е. наиболее целесообразна, когда надо определить их не как примеси, а как составную часть основного вещества, например NaCl или KBr.

5.2. Кривые титрования в методе осаждения

Кривые титрования в осадительном титровании аналогичны тем кривым, которые получаются в кислотно-основном титровании. Но если в методе нейтрализации (а это реакция образования воды) концентрации взаимодействующих веществ в титруемом растворе связаны через ионное произведение воды

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

то в реакциях с образованием осадка — через величину **произведения растворимости** (ПР) — произведения концентраций ионов данного малорастворимого электролита в его насыщенном растворе. Например, при образовании малорастворимого йодида свинца



произведение растворимости

$$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2.$$

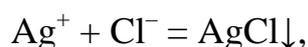
ПР — константа при данной температуре, она характеризует способность вещества растворяться: чем меньше ее значение, тем меньше концентрации ионов, которые могут быть достигнуты в растворе, а значит, меньше растворимость (табл. 4).

Таблица 4

Растворимость и ПР малорастворимых электролитов при температуре 18 °С

Формула вещества	Растворимость, моль/л	ПР	Формула вещества	Растворимость, моль/л	ПР
Mg(OH) ₂	1,1 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻¹²	ZnS	3,5 · 10 ⁻¹²	1,2 · 10 ⁻²³
BaCO ₃	8,9 · 10 ⁻⁵	8 · 10 ⁻⁹	AgBr	8,8 · 10 ⁻⁷	7,7 · 10 ⁻¹³
BaCrO ₄	1,55 · 10 ⁻⁵	2,4 · 10 ⁻¹⁰	AgCl	1,25 · 10 ⁻⁵	1,56 · 10 ⁻¹⁰
BaSO ₄	1,05 · 10 ⁻⁵	1,1 · 10 ⁻¹⁰	AgI	1,2 · 10 ⁻⁸	1,5 · 10 ⁻¹⁶
CaCO ₃	6,9 · 10 ⁻⁵	4,8 · 10 ⁻⁹	PbCl ₂	3,9 · 10 ⁻²	2,4 · 10 ⁻⁴
CaSO ₄	7,8 · 10 ⁻³	6,1 · 10 ⁻⁵	PbI ₂	1,3 · 10 ⁻³	8,7 · 10 ⁻⁹
FeS	6,1 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁹	PbS	3,3 · 10 ⁻¹⁵	1,1 · 10 ⁻²⁹
Zn(OH) ₂	1,4 · 10 ⁻⁶	1,0 · 10 ⁻¹⁷	PbSO ₄	1,5 · 10 ⁻⁴	2,2 · 10 ⁻⁸

Рассмотрим реакцию, в ходе которой образуется малорастворимый хлорид серебра:



для которого

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \approx 10^{-10}.$$

Например, 100 мл 0,1 н. раствора NaCl титруют 0,1 н. раствором AgNO₃. Для упрощения расчетов будем считать, что объем титруемого раствора на всем протяжении титрования останется равным 100 мл.

По аналогии с величиной pH = -lg [H⁺] вводят величину pCl = -lg [Cl⁻]. В исходном растворе NaCl концентрация хлорид-ионов составляет [Cl⁻] = 0,1. Тогда pCl = -lg [Cl⁻] = 1.

Поскольку концентрации растворов равны, в данном примере для достижения точки эквивалентности потребуется 100 мл титранта. Поэтому число миллилитров добавленного титранта одновременно означает и его долю, выраженную в процентах, от общего необходимого на реакцию количества титранта.

При добавлении 90 мл AgNO_3 в растворе останется десятая часть от исходного количества хлорид ионов, т. е. получим $[\text{Cl}^-] = 0,01$ и $\text{pCl} = 2$. При добавлении 99 % раствора AgNO_3 в титруемом растворе останется 1 % исходных хлорид-ионов, т. е. будет $[\text{Cl}^-] = 10^{-3}$ и $\text{pCl} = 3$. Аналогично, добавив 99,9 мл раствора AgNO_3 , получим $[\text{Cl}^-] = 10^{-4}$ и $\text{pCl} = 4$.

В точке эквивалентности, когда V_{AgNO_3} составит 100 мл, в растворе содержится только соль AgCl , образовавшаяся в результате реакции. Образуется насыщенный раствор хлорида серебра, в котором концентрации ионов Ag^+ и Cl^- равны:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5},$$

следовательно, $\text{pCl} = \text{pAg} = 5$.

После точки эквивалентности концентрация Cl^- определяется избытком добавленного титранта. Для расчета pCl дальнейших точек используем выражение ПР.

При добавленном объеме титранта 100,1 мл концентрация AgNO_3 составит 10^{-4} , т. е. $[\text{Ag}^+] = 10^{-4}$, откуда $[\text{Cl}^-] = 10^{-6}$ и $\text{pCl} = 6$. Таким образом, скачок происходит в интервале от 4 до 6 единиц pCl (рис. 11, а).

При дальнейшем добавлении и достижении $V_{\text{AgNO}_3} = 101$ мл получаем десятикратное увеличение содержания ионов серебра (1 мл избытка титранта вместо 0,1 мл в предыдущей точке), следовательно $[\text{Ag}^+] = 10^{-3}$, $[\text{Cl}^-] = 10^{-7}$ и $\text{pCl} = 7$. При $V_{\text{AgNO}_3} = 110$ мл, $[\text{Ag}^+] = 10^{-2}$, $[\text{Cl}^-] = 10^{-8}$ и $\text{pCl} = 8$.

При двойном избытке титранта $V_{\text{AgNO}_3} = 200$ мл получим в титруемом растворе концентрацию серебра, соответствующую чистому титранту, поскольку условились не учитывать увеличение титруемого раствора. Таким образом, $[\text{Ag}^+] = 10^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 10^{-9}$ и $\text{pCl} = 9$.

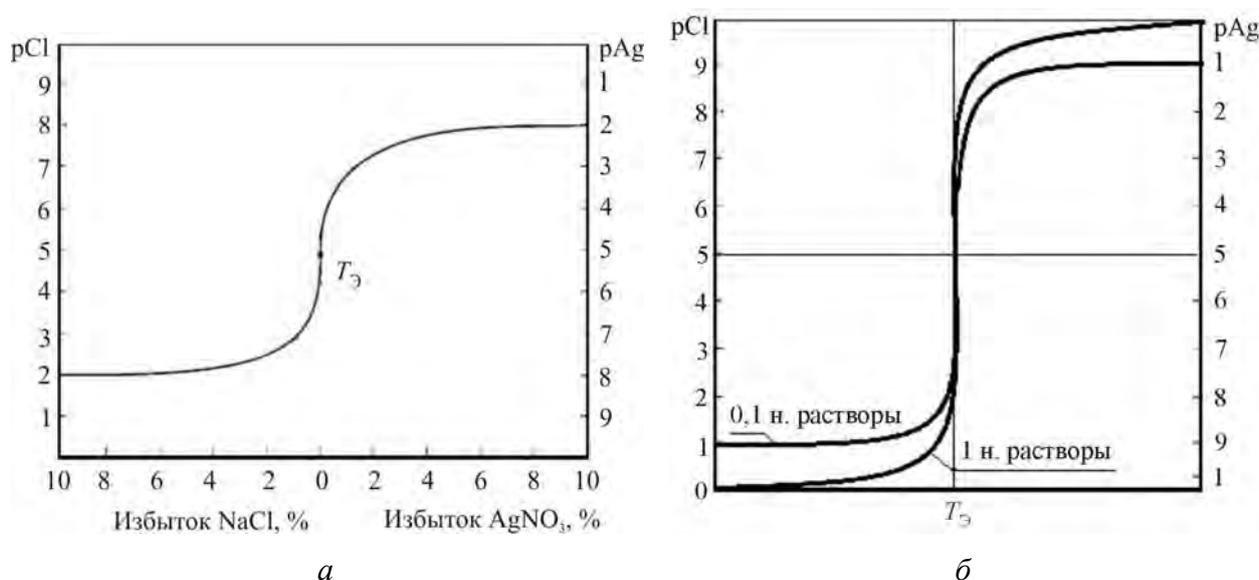


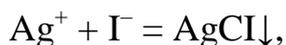
Рис. 11. Кривые осадительного титрования: а — титрование 0,1 н. раствора NaCl 0,1 н. раствором AgNO_3 ; б — кривые при взаимодействии децинормальных и нормальных растворов NaCl и AgNO_3

Из рассуждений следует, что величина скачка зависит от концентраций взаимодействующих растворов. Если взять растворы AgNO_3 и NaCl не 0,1 н., а 1 н., то кривая начинается при $p\text{Cl} = 0$, скачок начинается при $p\text{Cl} = 3$, заканчивается при $p\text{Cl} = 3$, а при двукратном избытке титранта будет достигнуто значение $p\text{Cl} = 10$ (рис. 11, б).

Итак, интервал скачка титрования увеличивается, если:

- 1) увеличиваются концентрации исходных растворов;
- 2) уменьшается ПР образующегося осадка.

Например, титрование при взаимодействии не хлорида, а иодида натрия



для которого

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = 10^{-16},$$

в случае децинормальных растворов сопровождается изменением величины $p\text{I}$ от 1 у исходного раствора до 15 при двукратном избытке титранта, а скачок титрования происходит в интервале от 4 до 12 единиц $p\text{I}$ (рис. 12).

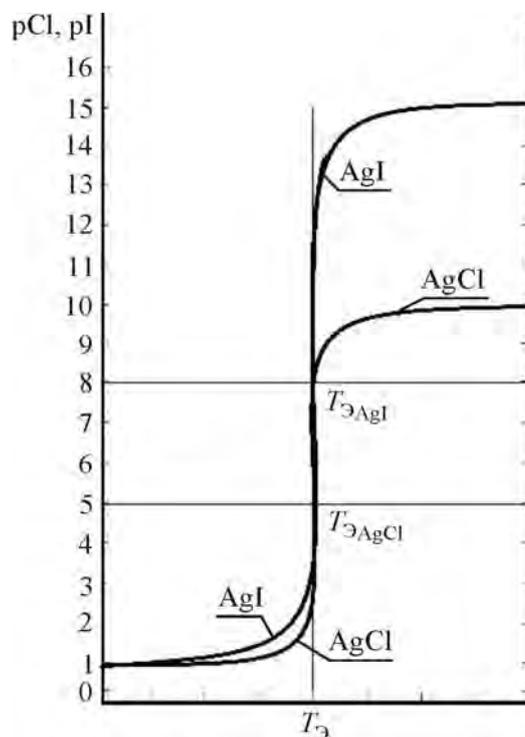
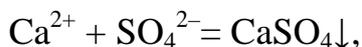


Рис. 12. Кривые титрования 0,1 н. растворов NaCl и NaI 0,1 н. раствором AgNO_3

Скачок на кривой уменьшается или совсем может исчезнуть, если

- 1) концентрации исходных растворов слишком малы;
- 2) велико ПР образующегося осадка.

Например, при образовании осадка сульфата кальция



который характеризуется $\text{ПР} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, скачок на кривой титрования отсутствует.

5.3. Фиксирование точки эквивалентности

В соответствии с используемым способом определения точки эквивалентности в методе осаждения различают индикаторные и безындикаторные методы.

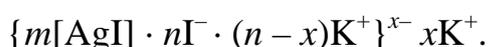
В *индикаторных методах* применяют специфические индикаторы, дающие цветные переходы при изменении концентрации определяемого иона или другого, участвующего в реакции.

В *безындикаторных методах* используют потенциометрическое и оптическое определение точки эквивалентности.

Современным и удобным методом является потенциометрическое титрование (см. далее п. 8.2). Используется электрод, потенциал которого зависит от концентрации в растворе определяемого или другого участвующего в реакции иона. Например, в аргентометрии используются серебряный электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов серебра, и хлоридсеребряный электрод, потенциал которого зависит от концентрации хлорид-ионов. Скачок потенциала, определенный по кривой или из анализа числовых данных, соответствует точке эквивалентности.

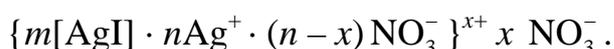
Способы оптического определения основаны на изменении мутности раствора в ходе титрования. Они более трудоемки и применяются, только если другим способом точку эквивалентности зафиксировать невозможно. Примером такого определения является *титрование до точки просветления*. Принцип, используемый при этом способе, иллюстрирует важные свойства коллоидных растворов. При избытке одного из реагентов (до или после точки эквивалентности) образующиеся мелкие частицы осадка, вместо того чтобы укрупняться и выпадать на дно, стабилизируются в результате образования коллоидных частиц, несущих на поверхности одинаковый по знаку электрический заряд.

Например, при аргентометрическом определении йода в условиях избытка йодид-ионов частицы осадка приобретают отрицательный заряд, а диффузный слой несет положительный заряд. Формула мицеллы золя йодида серебра имеет вид



Одноименно заряженные внешние оболочки препятствуют слипанию частиц, которые остаются в растворе в виде взвеси, вызывающей его помутнение.

При достижении точки эквивалентности взвесь коагулирует и раствор осветляется. Прибавляемый после прохождения точки эквивалентности избыток титранта служит стабилизатором, и раствор снова мутнеет. Избыток AgNO_3 приводит к образованию положительно заряженного золя, в котором потенциалопределяющими ионами являются ионы Ag^+ , а противоионами NO_3^- :



6. КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

6.1. Основы метода комплексообразования

Комплексометрическое титрование (другое название — *метод комплексообразования*) основано на реакциях образования малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул. Особо выделяют *комплексометрическое титрование*, которое является частным случаем комплексометрического метода.

Комплексными соединениями называются такие химические соединения, в состав молекул которых входят сложные (комплексные) ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Также это могут быть вещества, молекула которых в целом представляет растворимый, но не диссоциирующий при растворении комплекс.

Например, гексахлороплатинат (IV) калия формулы $K_2[PtCl_6]$ диссоциирует в водном растворе с образованием комплексного иона $[PtCl_6]^{2-}$ и двух катионов K^+ :



При этом ионы хлора не отделяются от центрального атома платины, так как связаны с ним по механизму донорно-акцепторного взаимодействия. В отличие от обычной ковалентной связи донорно-акцепторная возникает за счет пары электронов, принадлежащих только одному из соединяющихся атомов, в данном случае отрицательно заряженному иону хлора. Атом платины для образования связи предоставляет свободные орбитали.

В молекуле комплексного соединения один из ионов занимает центральное место и называется **комплексообразователем**, в роли которого обычно выступают положительно заряженные ионы металлов. Вокруг комплексообразователя располагается, или координируется (отсюда другое название донорно-акцепторной связи — координационная), некоторое количество противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых **лигандами** (от лат. *ligo* — связываю, привязываю), которые обладают одной или несколькими неподеленными парами электронов. Комплексообразователь и связанные с ним лиганды образуют **внутреннюю координационную сферу** комплексного соединения. Внутренняя сфера в значительной степени

сохраняет стабильность при растворении вещества. Таким образом, связь между лигандом и комплексообразователем является относительно более прочной и за счет этого неионогенной, т. е. не способствующей образованию ионов.

При записи формулы комплексного соединения внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки, чтобы подчеркнуть прочность химических связей, объединяющих структурные элементы внутренней сферы. Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, составляют **внешнюю сферу**, которая с внутренней сферой комплекса связана сравнительно непрочно. Эти связи имеют ионогенный характер, они разрываются в ходе процесса электролитической диссоциации.

Количество лигандов (ионов или молекул), непосредственно связанных во внутренней сфере с комплексообразователем, называют **координационным числом**. Этот показатель варьируется в пределах от двух до восьми. Например, в гексахлороплатинате (IV) калия координационное число равно шести. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и его лигандов.

Количество координационных мест, которые может занять лиганд во внутренней сфере комплексообразователя, называется **дентатностью** (от лат. dens — зуб, dentatus — имеющий зубы, зубчатый). Каждое координационное место, занимаемое лигандом, — это его «зуб», которым он связан с центральным атомом. Большинство лигандов монодентатные, например Cl^- , NH_3 . Встречаются би- (S^{2-} , CO_3^{2-}), три- и полидентатные лиганды, занимающие во внутренней сфере два, три и большее число координационных мест. В качестве полидентатных лигандов могут выступать, как правило, органические вещества; к ним относятся и комплексоны, применяемые в комплексонометрическом титровании.

6.2. Титрование с использованием неорганических комплексообразователей

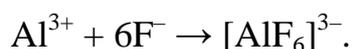
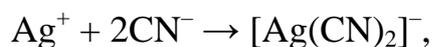
Комплексометрическое титрование с использованием неорганических лигандов применяется в аналитической химии уже более 180 лет: первые работы, посвященные комплексометрическому определению йодид-ионов по реакции



относятся к 1834 г. В 1851 г. Либих описал комплексометрический метод определения цианидов раствором нитрата серебра:



Методом комплексометрии можно количественно определять катионы Ag^+ , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , анионы CN^- , F^- , Cl^- и др. При этом протекают ионообменные реакции комплексообразования, например:



Точку эквивалентности при комплексометрическом титровании устанавливают с помощью индикаторов или проводят потенциометрическое титрование с последующим построением кривой титрования, по которой определяют точку эквивалентности. Однако возможности применения неорганических монодентатных лигандов (OH^- , F^- , CN^- , NH_3 и др.) ограничены из-за ступенчатости проходящих реакций комплексообразования. Координационное число комплексообразователя (которое зависит от строения электронной оболочки металла и радиуса атома) в большинстве случаев равно четырем или шести. Следовательно, монодентатные лиганды входят во внутреннюю сферу комплексного соединения в количестве не меньшем, чем четыре, и присоединение идет последовательно по каждой ступени, с образованием промежуточных соединений.

При описании совместного определения сильной и слабой кислот методом нейтрализации упоминалось, что для получения отдельных скачков на кривой константы диссоциации должны различаться на несколько порядков. Также и отдельное определение фосфат- и гидрофосфат-ионов возможно потому, что константы диссоциации фосфорной кислоты по трем последовательным ступеням составляют $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$. Но константы диссоциации для каждой ступени несильно отличаются от константы для предыдущего или последующего лиганда. Поэтому при проведении потенциометрического титрования скачки на кривой титрования, отвечающие отдельным ступеням реакции образования комплекса, невелики и перекрывают друг друга; в результате невозможно определить точки эквивалентности, соответствующие моменту образования промежуточных соединений или завершеного комплекса. Визуальный контроль с использованием, например, индикаторов также невозможен, поскольку изменение окраски произойдет уже после присоединения первого лиганда.

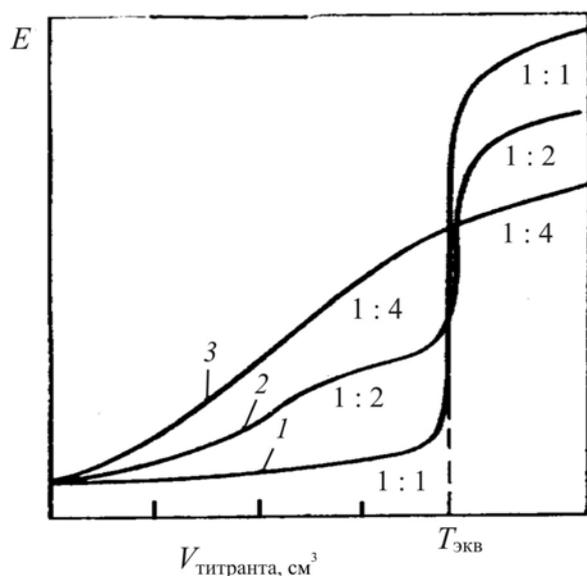
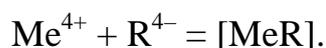


Рис. 13. Кривые комплексометрического титрования ионов металла растворами лигандов: 1 — тетрадентатным; 2 — биден- татным; 3 — монодентатным

На рис. 13 представлены кривые комплексометрического титрования четырехзарядных ионов металла растворами одно-, двух- и четырехден- татных лигандов, каждый из которых образует комплексные соединения с общей константой процесса $K = 10^{22}$. Из рис. 13 видно, что максимальный скачок на кривой титрования наблю- дается в случае тетрадентатного ли- ганда (кривая 1), когда комплексное соединение металла и лиганда образу- ется при молярном соотношении ком- понентов 1:1:



Также удовлетворительно прохо- дит титрование раствором двухден- татного лиганда:



когда образуется комплекс с соотношением компонентов 1:2 (при том что $K = K_1 \cdot K_2 = 10^{13} \cdot 10^2 = 10^{22}$), на кривой 2 второй скачок, соответствующий полному связыванию лиганда, вполне можно определить. Но при использовании ододентатного лиганда:



скачок в точке эквивалентности практически не наблюдается (кривая 3) и проведение определения по такому титрованию практически невозможно.

6.3. Комплексометрическое титрование

Новое развитие и широкое распространение метод комплексометрического титрования получил после введения в практику аналитической химии так называемых **комплексонов** — соединений ряда аминополикарбоновых кислот и их солей. Наиболее распространенные комплексоны получили «порядковые номера»; из них чаще всего используют «комплексон II» и «комплексон III» — это этилендиаминтетрауксусная кислота и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты соответственно (рис. 14). Для комплексона II применяется сокращение ЭДТА как транслитерация английской аббревиатуры EDTA (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid). Для комплексона III иногда используется то же сокращение EDTA (хотя в англоязычной литературе всегда уточняется, что это Disodium EDTA — этилендиаминтетраацетат динатрия), но в большинстве случаев предпочитают использовать торговое название этого реагента — «трилон Б» (по названию торговой марки, под которой этот химический продукт был запатентован и впервые выпущен как средство для устранения жесткости воды).

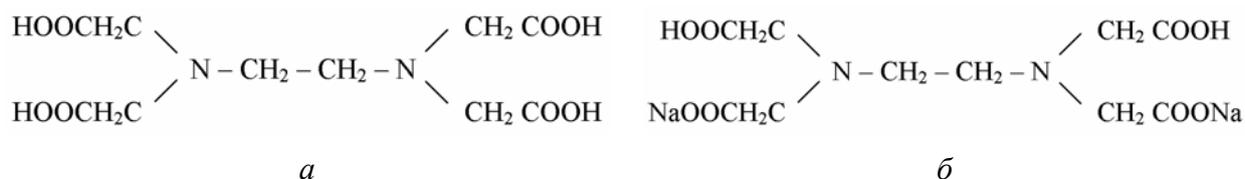


Рис. 14. Структурные формулы: *a* — этилендиаминтетрауксусной кислоты; *б* — трилона Б

Метод комплексометрического титрования с использованием комплексонов получил специальное название — *комплексометрический метод*.

Особенностью комплексонов является высокое значение их дентатности, поскольку кроме кислотных функциональных групп их молекулы содержат несколько функциональных электронодонорных групп, способных дополнительно образовывать с катионом металла донорно-акцепторные связи, т. е. это полидентантные лиганды. Достоинством лигандов с дентатностью больше пяти является то, что они взаимодействуют с ионами металла в отношении 1:1, а значит, отсутствует ступенчатое комплексообразование, которое имеет место при использовании неорганических лигандов. Таким образом, одна молекула

комплексона соединяется только с одним ионом металла, и этот процесс осуществляется в одну стадию. Следовательно, на кривой титрования имеется только один, причем ясно выраженный, скачок, а при индикаторном титровании наблюдается резкое изменение окраски.

Трилон Б образует растворимые внутрикомплексные соли со многими металлами и используется для количественного определения меди, никеля, цинка, кобальта, железа, марганца, хрома, ванадия, магния, кальция, алюминия и др. Первым аналитическим методом, использующим способность ионов ЭДТА образовывать прочные комплексы с ионами кальция и магния, было определение жесткости воды.

При взаимодействии с ионом кальция трилон Б является шестидентантным лигандом (рис. 15). Две обычные связи образуются при замещении водорода в оставшихся двух карбоксильных группах. Две связи по донорно-акцепторному механизму (координационную связь принято изображать линией со стрелкой, обращенной к атому-акцептору) устанавливаются за счет неподеленных электронных пар атомов азота, а еще две — за счет неподеленных электронных пар карбоксильных атомов кислорода групп — COONa после того, как ионы натрия в результате диссоциации отрываются от группы и выталкиваются во внешнюю сферу образовавшегося соединения. При взаимодействии с ионом металла гексадентантный (буквально «шестизубый») лиганд комплексона прочно захватывает ион металла своими «зубами».

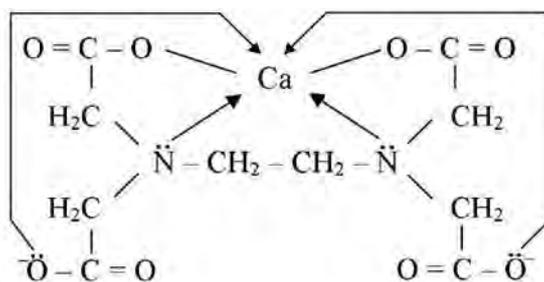


Рис. 15. Строение комплекса трилона Б с ионом кальция

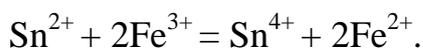
Трилон Б образует растворимые внутрикомплексные соли со многими металлами и используется для количественного определения меди, никеля, цинка, кобальта, железа, марганца, хрома, ванадия, магния, кальция, алюминия и др. Первым аналитическим методом, использующим способность ионов ЭДТА образовывать прочные комплексы с ионами кальция и магния, было определение жесткости воды. Этот метод продолжает широко применяться и в настоящее время.

7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

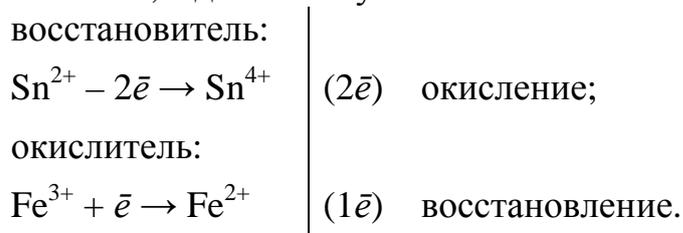
7.1. Основы метода редоксиметрии

Метод окислительно-восстановительного титрования (иногда используют название «редоксиметрия») основан на измерении потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения окисленной и восстановленной формы в процессе титрования.

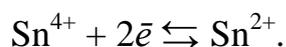
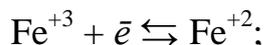
Примером окислительно-восстановительной реакции, используемой в титриметрическом методе, может служить окисление двухвалентного олова до четырехвалентного состояния:



Из соответствующего раздела курса химии известно, что каждая окислительно-восстановительная реакция складывается из полуреакций окисления и восстановления, в данном случае:



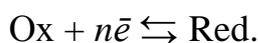
Возможность прохождения каждой из этих полуреакций определяется тем, что некоторый атом или ион может существовать в двух формах — окисленной и восстановленной. Говорят, что образуются окислительно-восстановительные системы или окислительно-восстановительные пары $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ и $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$, в которых протекают соответствующие обратимые процессы:



В этом случае для окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ окисленной формой является Fe^{+3} , а восстановленной — Fe^{+2} . Для пары $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$ окисленная форма — Sn^{+4} , восстановленная — Sn^{+2} . Следует обратить

внимание, что реакцию, происходящую в системе, принято записывать как процесс восстановления, независимо от того, в какую сторону в действительности протекает процесс.

Переход из одной формы в другую вызывает пространственное разделение электрических зарядов и, следовательно, появление разности потенциалов. Разность потенциалов E , образующуюся при протекании записанного процесса восстановления, называют **окислительно-восстановительным потенциалом** или **электродным потенциалом**. Его величина характеризует окислительно-восстановительную способность данной пары (системы). Говоря о величине E системы, всегда указывают, в результате взаимного перехода каких двух форм возникает электронный потенциал. В общем случае окисленная форма обозначается символом «Ox» (от «oxidated»), а восстановленная — «Red» (от «reduced»^{*}):



В индексе при обозначении электродного потенциала формула окисленной формы указывается в числителе, а восстановленной — в знаменателе:

$$E_{\text{Ox/Red}}.$$

Например, для окислительно-восстановительной системы «двухвалентное железо — трехвалентное железо»:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}.$$

Значение окислительно-восстановительного потенциала, измеренное в стандартных условиях (25 °С, т. е. 298 К, и давление 1 атм) при условии, что концентрации обеих форм равны 1 моль/л, называется **стандартным окислительно-восстановительным потенциалом** данной системы и обозначается $E^0_{\text{Ox/Red}}$. Значения стандартных потенциалов для некоторых окислительно-восстановительных систем приведены в табл. 5.

В условиях, отличных от стандартных, окислительно-восстановительный потенциал системы вычисляется по формуле Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (9)$$

где R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · град); T — абсолютная температура (273 + t), К; n — число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления; F — число Фарадея; $[\text{Ox}]$ — концентрация окисленной формы; $[\text{Red}]$ — концентрация восстановленной формы.

Таким образом, физический смысл величины E^0 — это окислительно-восстановительный потенциал системы при стандартных условиях и при концентрациях всех участвующих в процессе веществ, равных единице. Тогда

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}}.$$

^{*} В английском и других европейских языках процесс восстановления обозначается термином «reduction» (понижение): имеется в виду понижение степени окисления.

Таблица 5

Стандартные электродные потенциалы E^0 в водных растворах при температуре 25 °С

Элемент	Электродный процесс	E^0 , В
Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0$	+0,80
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^0$	-1,66
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Au}^0$ $\text{Au}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Au}^0$	+1,50 +1,69
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ba}^0$	-2,90
Br	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,07
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}^0$	-2,87
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}^0$	-0,40
Cl	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Co}^0$ $\text{Co}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	-0,28 +1,81
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^0$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\bar{e} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	-0,74
Cu	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$ $\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,15 +0,34 +0,52
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$ $\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^0$ $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44 -0,04 +0,77
H	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	0,00
Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Hg}^0$ $\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}^0$ $2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,79 +0,85 +0,92
I	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,54
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^0$	-2,36
Mn	$\text{MnO}_4^{2-} + 5\bar{e} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,25
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+0,40 +1,23
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pt}^0$	+1,19
S	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^0$ $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	-0,14 +0,15
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$	-0,76

Если в формулу Нернста (9) подставить значения физико-химических констант R и F и перейти от натурального логарифма к десятичному ($\ln a = 2,303 \lg a$), то для температуры 25°C (298 K) получим следующее выражение:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

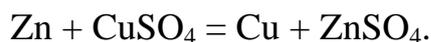
Поскольку окислительно-восстановительный потенциал служит мерой окислительной (и восстановительной) способности окислительно-восстановительной системы, то, сравнивая величины E двух систем, можно определить направление протекания окислительно-восстановительной реакции.

Пользуются правилом, согласно которому та окислительно-восстановительная пара, потенциал которой выше, выступает в роли системы-окислителя.

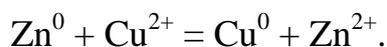
При этом оказывается, что условием протекания реакции является положительное значение ЭДС образующегося при реакции гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}}$$

Для иллюстрации этого правила рассмотрим известный пример реакции в медно-цинковом гальваническом элементе:



Сокращенное ионное уравнение реакции:

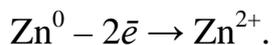


В реакции участвуют две системы, каждой из которых соответствует свое значение E^0 (см. табл. 5):

$$\text{система } \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0; \quad \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0; \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В};$$

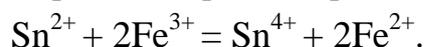
$$\text{система } \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0; \quad \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

Поскольку $+0,34 > -0,76$, то система $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ является окислителем, для нее протекает процесс восстановления, реакция проходит в направлении, записанном в таблице электродных потенциалов. Система $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ является восстановителем, в ней протекает процесс окисления, реакция проходит в обратном направлении:



В ходе реакции разность между электродными потенциалами системы окислителя и системы восстановителя изменяется.

Вернемся к рассмотрению реакции



Как следует из формулы Нернста (9),

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}] \downarrow}{[\text{Fe}^{2+}] \uparrow}$$

потенциал системы окислителя уменьшается, так как уменьшается концентрация окисленной формы и возрастает концентрация восстановленной (напомним, что логарифмическая зависимость — монотонно возрастающая функция). В то же время в ходе титрования потенциал системы восстановителя увеличивается, так как увеличивается концентрация окисленной формы и уменьшается концентрация восстановленной:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}] \uparrow}{[\text{Sn}^{2+}] \downarrow}.$$

В точке эквивалентности потенциалы систем равны друг другу, переход электронов прекращается, и для осуществляемой химической реакции наступает состояние равновесия. Величину потенциала в точке эквивалентности можно рассчитать по формуле

$$E = \frac{n_{\text{окисл}} E_{\text{окисл}} + n_{\text{восст}} E_{\text{восст}}}{n_{\text{окисл}} + n_{\text{восст}}},$$

где $n_{\text{окисл}}$ и $n_{\text{восст}}$ — число электронов, участвующих в реакции окисления-восстановления в каждой из систем.

Очевидно, что для получения правильного результата необходимо, чтобы реакции, используемые в аналитических целях, протекали практически до конца, т. е. равновесие должно быть сдвинуто вправо очень сильно, или, если пользоваться количественными оценками, константа равновесия реакции K должна быть очень большой.

В разделе общей химии «Химическая термодинамика» показывается, что константа равновесия реакции и ЭДС гальванопары связаны через величину изменения изобарно-изотермического потенциала G реакции в стандартных условиях, которое выражается через упомянутые величины уравнениями

$$\Delta G^0 = -RT \ln K;$$

$$\Delta G^0 = -nF(E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0) = -nF\Delta E.$$

Тогда можно выразить логарифм константы и саму константу равновесия:

$$\lg K = \frac{(E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0)n}{0,059};$$

$$K = 10^{\frac{(E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0)n}{0,059}}.$$

Для рассматриваемой реакции при использовании молярных растворов и в стандартных условиях

$$\Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = +0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В}.$$

Можно рассчитать, что $K \approx 10^{21}$, т. е. действительно равновесие реакции сильно сдвинуто вправо даже при такой сравнительно небольшой ЭДС гальванопары.

7.2. Основные методы окислительно-восстановительного титрования

Метод хроматометрии. Рабочим раствором является раствор бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. В кислой среде бихромат-ион восстанавливается до Cr^{3+} :



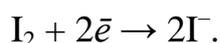
Несмотря на то что бихромат имеет окраску, ее не используют для визуального определения точки эквивалентности. Вместо этого применяют специфические индикаторы, дающие цветные переходы. Это сильный окислитель ($E^0 = 1,33$ В), поэтому им обычно производят определение восстановителей (например, Sn^{2+} , Fe^{2+}) прямым титрованием. Иногда проводят определение восстановителей, но уже обратным титрованием.

Метод перманганатометрии. В качестве рабочего раствора используется перманганат калия $KMnO_4$. Он может восстанавливаться до Mn^{2+} , MnO_2 , MnO_4^{2-} , в зависимости от реакции среды. В химическом анализе чаще всего используют реакцию в сильноокислой среде:



В таком процессе перманганат-ион является сильным окислителем, для него $E^0 = 1,51$ В. Раствор подкисляют серной кислотой. При визуальном определении чаще всего используют безиндикаторный метод: от одной избыточной капли $KMnO_4$ раствор окрашивается в розовый цвет.

Метод йодометрии. Метод основан на окислительно-восстановительных процессах, связанных с восстановлением элементарного йода до йодид-ионов и обратном их окислении в йод:



Стандартный потенциал пары $I_2/2I^-$ сравнительно невелик: $E^0_{I_2/I^-} = +0,54$ В, поэтому реакция может происходить в обоих направлениях. Пара $I_2/2I^-$ также может использоваться двояко: для окисления восстановителей раствором йода и для восстановления окислителей йодид-ионами. В первом случае рабочим раствором является I_2 в водном растворе KI (в воде йод растворяется очень плохо, а с KI образует хорошо растворимое комплексное соединение: $I_2 + KI = K[I_3]$). Во втором случае используется раствор KI . Обычно ведут визуальное определение, поскольку можно фиксировать появление или исчезновение синей окраски комплекса йода с крахмалом или коричневой окраски самого йода.

8. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

8.1. Основы потенциометрического метода

Потенциометрический метод анализа входит в группу *электрохимических методов анализа*, которые основаны на использовании процессов, происходящих в **электролитической ячейке**, — системе, состоящей из электродов и электролитов, контактирующих между собой. В результате процессов, происходящих на электродах или в межэлектродном пространстве, возникает или изменяется ряд параметров системы (потенциал, сила тока, количество электричества, сопротивление, емкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость). Если значения параметров связаны с концентрациями определяемых веществ или их специфическими свойствами, то эти зависимости можно использовать для количественного и качественного анализа веществ.

В зависимости от измеряемого параметра электрохимические методы анализа могут быть разделены на следующие группы:

- потенциометрические;
- вольтамперометрические;
- кулонометрические;
- кондуктометрические;
- диэлектрометрические.

Электрохимические методы анализа позволяют определять концентрацию вещества в широком интервале ($1 \dots 10^{-9}$ моль/л) с достаточной точностью и воспроизводимостью, могут быть легко автоматизированы.

Потенциометрия в целом основана на измерении потенциала электрода, опущенного в исследуемый раствор, и нахождении зависимости между величиной потенциала и концентрацией определяемого иона. Поскольку непосредственно измерить потенциал электрода (разность потенциалов между электродом и раствором) нельзя, то экспериментально определяют электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из двух электродов, которые погружены в один и тот же раствор (или в два различных по составу раствора, имеющих жидкостный контакт — так называемый элемент с переносом). ЭДС является разностью потенциалов этих электродов:

$$E = E_1 - E_2.$$

Электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в растворе, называется **индикаторным**. Для нахождения его потенциала составляют гальванический элемент, используя второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов, — **электрод сравнения** ($E_{\text{сравн}}$ является постоянной величиной и не зависит от состава раствора).

Потенциал электрода связан с концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где E^0 — стандартный потенциал системы; R — молярная газовая постоянная (ранее употребляемое название — «универсальная газовая постоянная»), 8,314 Дж/(моль · К); T — абсолютная температура, К; n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; F — постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль; $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ — концентрации окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительной системы соответственно.

Для металлического электрода величина $[\text{Red}]$ — константа, поскольку концентрация атомов металла в самом металле является величиной постоянной. Она учитывается в значении E^0 , а уравнение Нернста принимает вид

$$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}], \quad (10)$$

где $[\text{Me}^{n+}]$ (или $C_{\text{Me}^{n+}}$) — концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Таким образом, потенциал электрода является функцией концентрации ионов металла в растворе (по отношению к ним используют термин «потенциалоопределяющие ионы»).

Для водородного электрода, как и для металлического, окисленной формой является ионная форма, представленная ионами водорода H^+ . Восстановленной формой является газообразный водород H_2 , давление которого поддерживается равным единице, поэтому формула Нернста упрощается к виду, аналогичному формуле (10) для металлического электрода:

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+].$$

Стандартный потенциал водородного электрода $E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^0$ принят равным нулю, а значит

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = 0,059 \lg [\text{H}^+].$$

Если же учесть, что по определению $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, формула принимает вид

$$E_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}. \quad (11)$$

Из формулы (11) видно, что водородный электрод может являться не только электродом сравнения, имеющим в 1 н. растворе кислоты постоянный потенциал, равный нулю, но и индикаторным электродом по отношению к ионам водорода. Из-за сложностей в конструкции и работе в аналитических лабораториях водородный электрод не применяют. Как замену ему широко используют стеклянный электрод.

Стеклянный электрод представляет трубку с напаянным полым шариком из литиевого стекла. Электрод снабжен токоотводом. Внутри сосуда заливают стандартный раствор — 0,1 М раствор соляной кислоты. При погружении электрода в раствор между поверхностью шарика и раствором происходит обмен ионами, в результате которого ионы лития в поверхностных слоях замещаются ионами водорода. Таким образом, устройство приобретает свойства водородного электрода. Между поверхностью стекла и раствором возникает разность потенциалов, величина которой зависит от концентрации ионов водорода в растворе, и для стеклянного электрода справедлива зависимость $E_{\text{стекл}}$ от рН, выраженная формулой (11).

Примерами индикаторных электродов могут также служить металлические активные и инертные электроды.

Активные электроды изготавливают из металлов, играющих роль восстановленной формы окислительно-восстановительной системы (Ag, Pb, Cu, Cd). Их потенциал является функцией активности их собственных ионов в растворе в соответствии с формулой Нернста (9).

Инертные металлические электроды изготавливают из благородных металлов (Pt, Au); они служат только переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, причем та и другая находятся в растворе (например, рассмотренный выше процесс окисления ионов Sn^{2+} ионами Fe^{3+}). От того, в какую сторону смещен окислительно-восстановительный процесс, зависит и потенциал платинового электрода.

В качестве электродов сравнения обычно используют хлоридсеребряный и каломельный электроды.

Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой слоем хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия. Поскольку происходит полуреакция $\text{AgCl}_{(\text{ТВ})} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$, то потенциал электрода зависит от активности хлорид-ионов. Чаще всего применяют насыщенный раствор КСl и, соответственно, насыщенный хлоридсеребряный электрод; его потенциал при 25 °С равен +0,222 В. Сосуд с раствором КСl, в котором находится электрод, соединяют с анализируемым сосудом солевым мостиком.

В основе работы каломельного* электрода лежит окислительно-восстановительная полуреакция $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{ТВ})} + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$, и его потенциал зависит от концентрации раствора хлорида калия (можно использовать 0,1 М, 1 М и насыщенный раствор), контактирующего с пастой из металлической ртути и каломели. Серийно выпускают насыщенный электрод, потенциал которого составляет +0,24 В при 25 °С.

* Каломель — хлорид ртути (I) формулы Hg_2Cl_2 .

Потенциометрический анализ может быть реализован двумя способами — как прямая потенциометрия и как потенциометрическое титрование.

Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на использовании зависимости потенциала электрода от концентрации потенциалопределяющего иона. Точно эта зависимость выражается уравнением Нернста, но для экспериментального определения достаточно иметь эмпирическую зависимость $E = k \cdot \lg C$. Самый быстрый и простой способ установить зависимость между потенциалом электрода и концентрацией определяемого иона из них — *метод градуировки электрода*: достаточно измерить потенциал электрода в растворе с известной концентрацией ионов, принимая в дальнейшем зависимость в координатах $E — \lg C$ линейной во всем диапазоне измеряемых концентраций (т. е. принимая k постоянной величиной). Другой способ — *построение градуировочного графика*; для этого заранее измеряют значение потенциала электрода в нескольких растворах с точно известной концентрацией (стандартных растворах) определяемых ионов.

Прямая потенциометрия — удобный, простой и достаточно точный метод. Наиболее часто его применяют для определения рН.

8.2. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым компонентом и титрантом.

В потенциометрическом титровании могут быть применены, при наличии подходящего электрода, все типы реакций, используемые в титриметрии: не только окислительно-восстановительные, но и кислотно-основные, а также реакции комплексообразования и осаждения.

В процессе *окислительно-восстановительного титрования* потенциал каждой из двух окислительно-восстановительных систем изменяется в соответствии с формулой Нернста при изменении соотношения окисленной и восстановленной формы. Потенциал системы окислителя уменьшается, а потенциал системы восстановителя увеличивается. При этом изменяется потенциал инертного платинового электрода.

В *методе нейтрализации* регистрируют потенциал, как правило, стеклянного электрода, по которому судят о концентрации ионов водорода в титруемом растворе.

В *реакциях осаждения и комплексообразования* в качестве индикаторных электродов применяют металлические электроды, потенциал которых зависит от концентрации иона металла (например, потенциал серебряного электрода в аргентометрии зависит от $[Ag^+]$), или электроды с потенциалом, зависящим от анионов, например хлоридсеребряный.

По данным измерения E в ходе титрования строят кривую в координатах $E — V$ (см., например, кривые на рис. 9 и 10). Точку эквивалентности находят

по скачку потенциала на кривой титрования (рис. 16, *a*), который соответствует моменту завершения реакции (прибавляемое в дальнейшем количество титранта является избытком).

При построении кривых в координатах $E — V$ часто оказывается, что скачок выражен недостаточно четко, особенно при титровании разбавленных растворов. Для более точного нахождения точки перегиба проводят касательные к пологим верхней и нижней частям кривой и касательную к наклонной части (см. рис. 16, *a*). Середину отрезка, образованного точками пересечения проведенных прямых, принимают за точку эквивалентности.

В еще более сложных случаях строят зависимость величин первой производной от объема титранта (так называемую дифференциальную кривую) в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V} — V$ (рис. 16, *б*). Исходную интегральную кривую численно дифференцируют, находя для каждого прибавления очередной порции титранта ΔV изменение потенциала ΔE и рассчитывая отношение $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, являющееся тангенсом угла наклона исходной кривой. Максимум на дифференциальной кривой соответствует точке эквивалентности — перегибу на интегральной кривой.

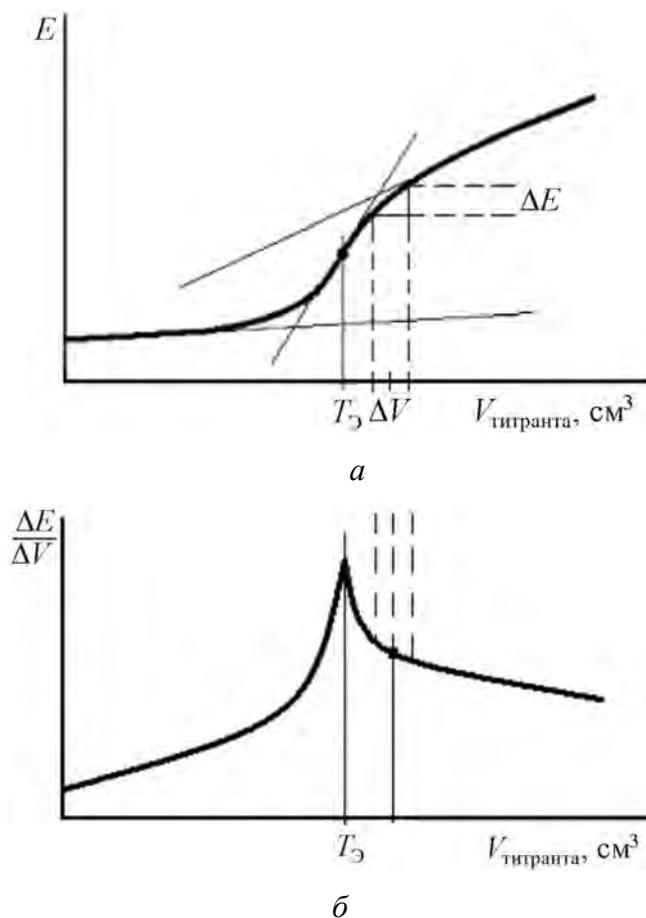


Рис. 16. Кривые потенциметрического титрования: *a* — интегральная; *б* — дифференциальная

Потенциометрическое титрование позволяет дифференцировано титровать компоненты смеси, без предварительного разделения пробы, в одном растворе. Каждому веществу соответствует свой скачок потенциала на кривой титрования, как, например, при титровании фосфорной кислоты (см. рис. 9) или компонентов жесткости воды — карбонатов и гидрокарбонатов (см. рис. 10).

Потенциометрическое титрование, в отличие от титрования с визуальным фиксированием точки эквивалентности, дает возможность анализа окрашенных или мутных растворов.

9. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

9.1. Основы кондуктометрического анализа

Кондуктометрический метод анализа (conductor — проводник) основан на измерении электрической проводимости (электропроводности) растворов. Это самый простой, но в то же время наименее избирательный метод среди электрохимических методов.

Проводники электрического тока делятся на две основные группы: **проводники первого рода**, электрическая проводимость которых осуществляется за счет направленного движения электронов (металлы, сплавы, графит), и **проводники второго рода**, обладающие ионной проводимостью (растворы и расплавы электролитов, твердые ионопроводящие системы).

Электролит — это вещество, способное распадаться на ионы вследствие воздействия растворителя (в растворе) или высокой температуры (в расплаве). Процесс разделения на ионы называется **электролитической диссоциацией**. Например:



Благодаря наличию ионов расплав или раствор способен проводить электрический ток, который представляет собой упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам: катионов — к отрицательному электроду (катоде), анионов — к положительному (аноду). Мерой способности системы проводить электрический ток является ее **электрическая проводимость** L (единица измерения Ом^{-1} или Сименс (См)) — величина, обратная электрическому сопротивлению R :

$$L = \frac{1}{R}.$$

По аналогии с сопротивлением проводников I рода сопротивление раствора, согласно закону Ома, прямо пропорционально расстоянию между электродами и обратно пропорционально площади их поверхности:

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где ρ — удельное сопротивление раствора, $\text{Ом} \cdot \text{см}$; l — расстояние между электродами, см; S — площадь электродов, см^2 .

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют **удельной электрической проводимостью** (обозначается буквой « κ » («каппа»), единица измерения $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}.$$

Тогда формула, выражающая удельную электрическую проводимость, принимает вид

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}.$$

Поскольку в растворах электролитов электричество переносится ионами, то удельная электрическая проводимость зависит:

- от природы электролита;
- температуры раствора;
- концентрации раствора;
- заряда ионов;
- скоростей движения ионов.

Ограничимся рассмотрением первых трех факторов.

По своей природе вещества, содержащиеся в растворах, разделяются, в соответствии с их способностью к диссоциации на ионы, на два класса: сильные электролиты, хорошо проводящие ток (H_2SO_4 , NaOH , NaCl и др.), и слабые электролиты (CH_3COOH , NH_4OH и др.), которые находятся в растворе преимущественно в молекулярной форме. Количественной характеристикой электролита может служить **степень электролитической диссоциации** α — отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. Ориентировочно считается, что по величине степени диссоциации электролиты делятся на слабые ($\alpha \leq 0,05$) и сильные ($\alpha \geq 0,5$). Поэтому сильные электролиты обладают значительно большими значениями электрической проводимости, чем слабые (рис. 17).

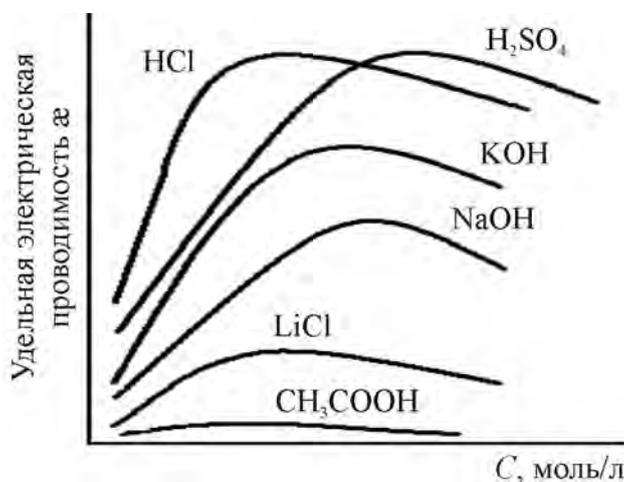


Рис. 17. Зависимость удельной электрической проводимости растворов некоторых электролитов от концентрации

В этом случае, используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электропроводности от концентрации. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию. Метод обладает высокой точностью, простотой измерения и удобен для автоматизации контроля. Однако его применение ограничено, так как он не является специфичным. Подвижности различных ионов отличаются незначительно, поэтому кондуктометрические измерения дают информацию главным образом лишь об общей концентрации ионов в растворе. К тому же электропроводность представляет собой сумму электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе, поэтому даже малейшие примеси значительно изменяют электропроводность и искажают результаты анализа.

Однако именно последнее обстоятельство используется в анализе, например при контроле качества дистиллированной воды, очистки питьевой воды и сточных вод, операций промывки осадков, регенерации ионитов и т. п.

Методом прямой кондуктометрии анализируют солевые растворы в различных производствах, оценивают содержание серной или уксусной кислот в их концентрированных растворах (безводные H_2SO_4 и CH_3COOH почти не проводят ток, но с увеличением содержания воды электропроводность сильно увеличивается), определяют содержание CO_2 в печных газах, измеряя электропроводность растворов-поглотителей.

9.2. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование основано на регистрации изменений электрической проводимости раствора в процессе титрования. При добавлении одного электролита к другому в результате протекающих в растворе химических реакций изменяются число и вид ионов, следовательно, меняется и электропроводность раствора. Построенный график зависимости $\kappa = f(V_{\text{титр}})$ дает возможность определить точку эквивалентности.

Для таких определений наиболее пригодны кислотно-основные или осадительные реакции (иногда комплексообразовательные и очень редко окислительно-восстановительные), сопровождающиеся образованием или разрушением малодиссоциирующих или малорастворимых соединений. В зависимости от того, выше или ниже подвижность ионов, поступивших в раствор, по сравнению с подвижностью ионов, ушедших в нерастворимое или малодиссоциированное соединение, происходит повышение или понижение электропроводности раствора в начале титрования до достижения точки эквивалентности. После достижения точки эквивалентности происходит рост электропроводности вследствие увеличивающегося избытка титранта.

В кондуктометрическом титровании имеет значение не абсолютная величина электропроводности, а ее изменение в процессе титрования, поэтому

нет необходимости знать площадь поверхности электродов и расстояние между ними. Точку эквивалентности находят, строя график зависимости электропроводности от объема израсходованного реактива.

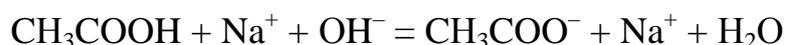
Изменение электропроводности в ходе титрования можно иллюстрировать следующими типичными случаями.

Титрование сильной кислоты сильным основанием (рис. 18, а). До начала титрования электропроводность раствора определяется ионами H^+ и Cl^- . В ходе титрования концентрация ионов Cl^- остается постоянной и на изменение проводимости раствора не влияет. В результате реакции нейтрализации



высокоподвижные ионы H^+ связываются в молекулы H_2O (малодиссоциирующее соединение), а вместо них в растворе появляются менее подвижные (приблизительно в семь раз) катионы Na^+ , что ведет к уменьшению электропроводности. Когда практически все ионы H^+ будут связаны, в точке эквивалентности значение электропроводности достигнет минимума. Добавление титранта после точки эквивалентности приводит к увеличению концентраций ионов Na^+ и OH^- и возрастанию κ . Восходящий за точкой эквивалентности участок кривой имеет меньший угол наклона по сравнению с нисходящим, так как подвижность гидроксид-ионов меньше, чем подвижность ионов водорода. Аналогичный характер имеет зависимость при титровании сильного основания сильной кислотой и в других случаях, когда более подвижный ион в процессе реакции заменяется менее подвижным.

Титрование слабой кислоты сильным основанием (рис. 18, б). Титруемая уксусная кислота — слабый электролит, степень диссоциации в исходном децинормальном (он же децимолярный — 0,1 М) растворе приблизительно 1,3 %, поэтому содержание ионов водорода и обусловленная ими электропроводность весьма малы. В ходе реакции



в растворе происходит замена слабого электролита на сильный — ацетат натрия. Образующаяся соль хорошо диссоциирует на ион натрия и ацетат-ион; в итоге количество ионов в растворе увеличивается, а значит, возрастает величина κ . До точки эквивалентности повышение электропроводности незначительно, а после точки эквивалентности, когда в раствор начинают поступать избыточные ионы Na^+ и OH^- , происходит резкое увеличение электропроводности, что приводит к появлению на графике излома в точке эквивалентности. Следует обратить внимание, что и в этом, и в предыдущем случае достаточно крутое восхождение и нисхождение на графике, позволяющее точно найти точку экстремума или излома, обеспечивается участием в реакции ионов H^+ и OH^- , подвижность которых в несколько раз больше, чем других ионов в данной реакции.

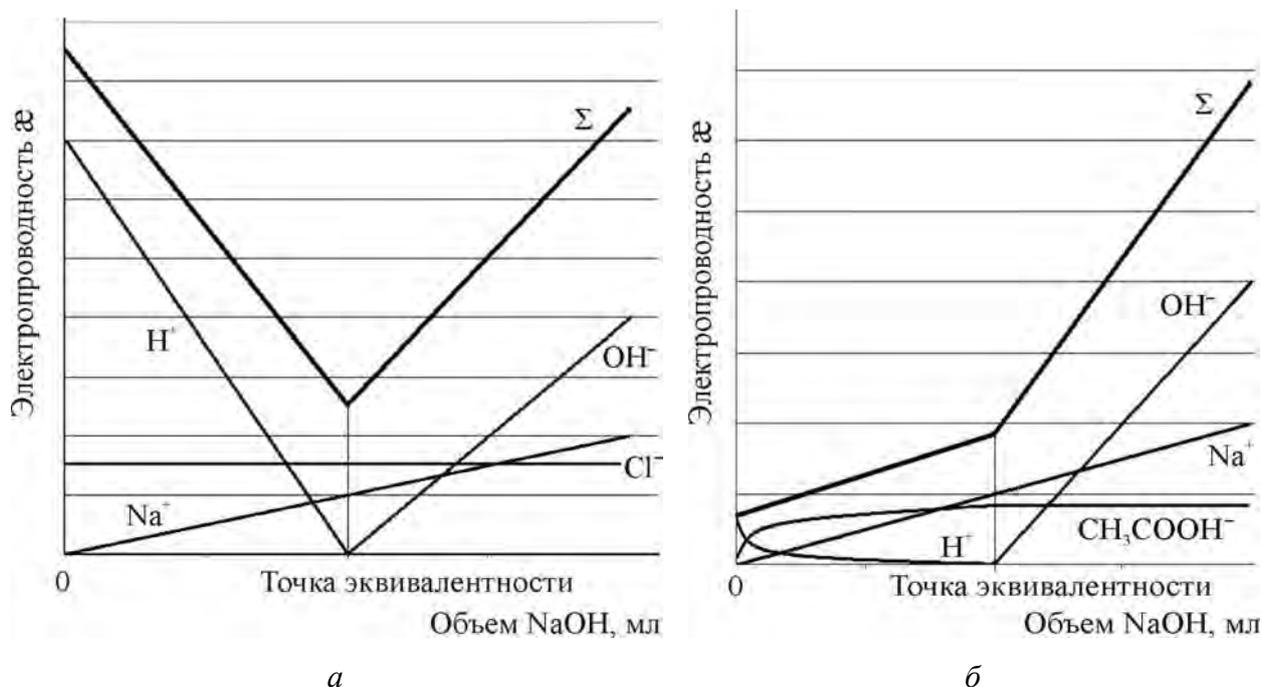


Рис. 18. Кривые кондуктометрического титрования растворов кислот раствором гидроксида натрия и вклад отдельных ионов в электропроводность раствора: *a* — соляной; *б* — уксусной

Титрование смеси кислот сильным основанием (рис. 19). Кондуктометрическое титрование позволяет проводить последовательное определение компонентов смеси, например можно титровать кислоты разной силы (с различающимися константами диссоциации). При титровании смеси сильной и слабой кислот — соляной и уксусной — добавляемый гидроксид натрия реагирует в первую очередь с сильной кислотой (участок *ab*), а потом уже происходит нейтрализация слабой (участок *bc*). Точки *b* и *c* на графике отвечают точкам эквивалентности при нейтрализации HCl и CH_3COOH соответственно.

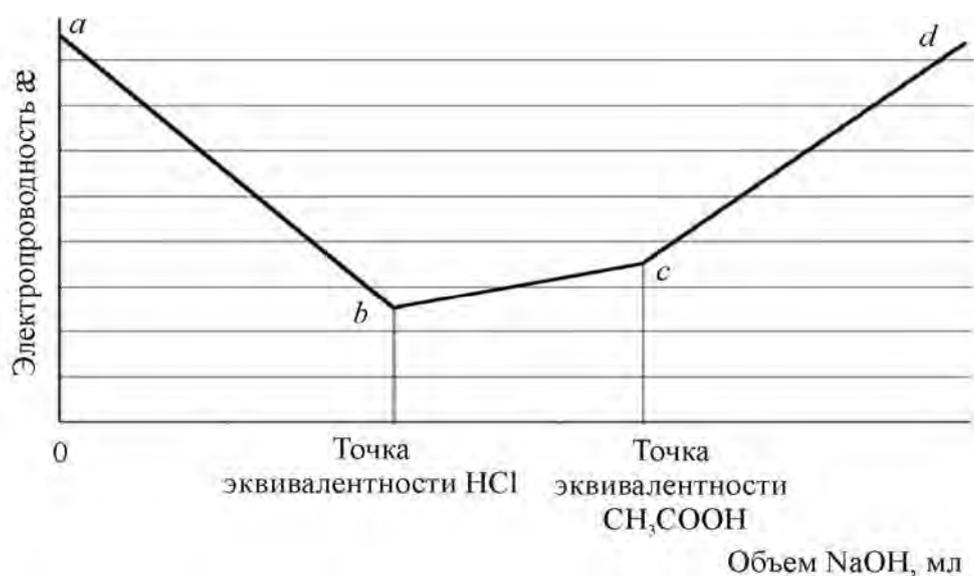


Рис. 19. Кривая кондуктометрического титрования смеси соляной и уксусной кислот

Существует разновидность кондуктометрического титрования — *высокочастотное титрование*. Оно использует токи с частотой порядка мегагерц и десятков мегагерц. Оно находит широкое применение, так как титрование проводят таким образом, что исследуемый электролит не имеет прямого контакта с электродами и связан с измерительной цепью индуктивно или через емкость (стакан с раствором помещается между пластинами конденсатора или внутри индукционной катушки). Поэтому исключены явления поляризации электродов, а сами они могут быть изготовлены из любого металла, а не из дорогостоящей платины. Это дает возможность анализа:

- 1) растворов, содержащих агрессивные и коррозионно активные вещества;
- 2) растворов, содержащих взвешенные частицы и загрязненных выпадающими осадками;
- 3) паст и эмульсий.

В ходе работы регистрируют показания микроамперметра, прямо пропорциональные величине сопротивления раствора в ячейке. При построении кривой высокочастотного титрования показания прибора откладывают по оси ординат как функцию объема добавленного титранта. Поскольку сопротивление — величина обратная по отношению к электропроводности, то кривые титрования, построенные по данным высокочастотных измерений, будут иметь обратный вид относительно кривых в вышеприведенных примерах для обычного кондуктометрического титрования.

10. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

10.1. Основы спектрального анализа

Спектральные методы анализа основаны на способности атомов и молекул вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение. Регистрируя испускание, поглощение или рассеяние электромагнитных волн анализируемой системой, получают совокупность сигналов, характеризующих ее качественный и количественный состав.

Современная спектроскопия базируется на квантовой теории, согласно которой частицы (атом, молекула, электрон) могут находиться только в некоторых стационарных (разрешенных) состояниях, которым соответствуют определенные уровни энергии, при этом значение энергии для частицы изменяется не непрерывно, а дискретно. Молекула или атом могут быть охарактеризованы некоторым уровнем энергии. Как и любая система, они стремятся находиться в состоянии, в котором энергия частицы минимальна (E_0). Такое состояние является основным. При поглощении энергии молекула или атом переходит в состояния с большей энергией — E_1, E_2, E_3 и т. д., которые называются возбужденными.

Сообщить энергию частице можно разными способами. В спектроскопических методах рассматриваются в основном поглощение частицей тепловой энергии или кванта электромагнитного излучения. В возбужденном состоянии молекулы или атомы находятся, как правило, очень короткое время ($10^{-13} \dots 10^{-8}$ с), затем они самопроизвольно переходят на уровень основного состояния (или на промежуточный, более низкий энергетический уровень), а поглощенная до того энергия выделяется в виде тепла и электромагнитного излучения или одновременно и того и другого.

Схема переходов между различными состояниями частицы представлена на рис. 20. Горизонтальные линии соответствуют уровням энергии различных состояний. Стрелки, направленные вверх, соответствуют поглощению фотона ($+h\nu$), а стрелки, направленные вниз, — выделению энергии в виде теплоты ($-H$) или испусканию фотона ($-h\nu$). Пара стрелок ($+H$) и ($-h\nu$) отвечает случаю, когда происходит термическое возбуждение частицы с последующим

освобождением поглощенной энергии в виде кванта света. Каждому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия определенной частоты (длины волны) и интенсивности. Частота и длина волны спектральной линии определяются выражением

$$E_i - E_j = h\nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}}, \quad (12)$$

где E_i и E_j — энергии для более высокого и более низкого уровня энергии частицы соответственно; h — постоянная Планка; c — скорость света; ν и λ — частота и длина волны испускаемого или поглощаемого света соответственно.

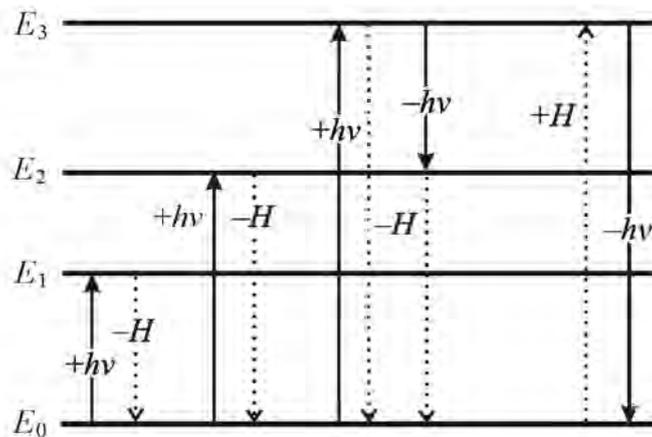


Рис. 20. Переходы между энергетическими уровнями частицы

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее **спектр**. Если спектр обусловлен переходами с более высокого уровня энергии на более низкий ($i \rightarrow j$), то он является **спектром испускания**. Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называют **эмиссионными** (спектры испускания частиц, возбужденных нетермическим путем, например квантами электромагнитного излучения, электрическим полем, потоком электронов и т. д., принято называть **спектрами люминесценции**). **Спектр поглощения**, или **абсорбционный спектр**, возникает в случае переходов на более высокий уровень ($j \rightarrow i$).

На рис. 20, помимо энергетических уровней частицы и переходов между ними, схематически представлен вид спектров испускания и поглощения, отвечающих этим переходам. При большом количестве разнообразных переходов, происходящих одновременно, спектр может наблюдаться не в виде набора четких линий, а в виде непрерывной кривой, составленной из пересекающихся широких полос, каждая из которых охватывает некоторый интервал частот (рис. 21). Так, линейчатая структура характерна для атомных спектров, которые определяются переходами электронов, а молекулярные спектры содержат широкие полосы поглощения, так как обусловлены не только электронными переходами, но и колебаниями атомных ядер в молекуле, а также вращательным движением самой молекулы в целом.

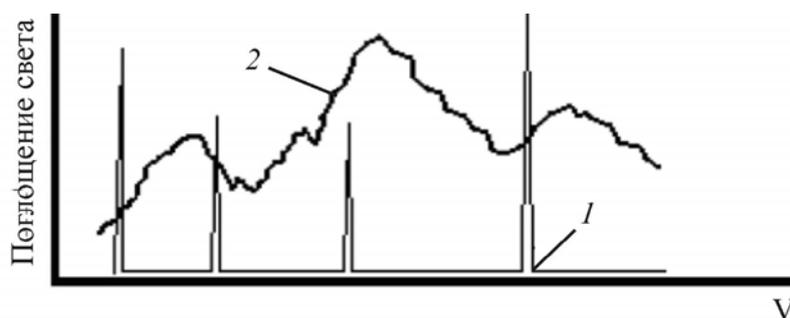


Рис. 21. Виды спектров поглощения: 1 — атомных; 2 — молекулярных

Линии, возникающие в результате переходов в основное или из основного состояния, и соответствующие переходы называют **резонансными**. Особое значение для анализа имеют те резонансные линии, которые соответствуют переходам $E_1 \leftrightarrow E_0$, ведь именно для совершения этого перехода требуется наименьшая энергия, а потому соответствующие линии обычно являются наиболее интенсивными.

В зависимости от разности энергии между уровнями перехода E_i и E_j спектральная линия может попасть в любую область шкалы электромагнитных волн. Спектроскопические методы анализа позволяют получать и исследовать сигналы в различных областях спектра электромагнитных волн: от коротких рентгеновских до длинных радиоволн.

Для аналитических целей наибольшее значение имеют спектроскопические методы, оперирующие с излучением оптического диапазона шкалы электромагнитных волн. Оптический диапазон обычно подразделяют на ультрафиолетовую (УФ), видимую и инфракрасную (ИК) спектральные области. Диапазон длин волн λ для каждой из областей:

УФ	10...400 нм (10...200 нм — область «дальнего» ультрафиолета; 200...400 нм — «ближняя» область)
Видимое излучение	400...750 нм
ИК	750...1·10 ⁶ нм

В соответствии с объектами исследования методы оптической спектроскопии обычно разделяют на *оптическую атомную* и *оптическую молекулярную спектроскопию*. В зависимости от природы возникновения спектров наблюдают эмиссионные и абсорбционные спектры.

Методы, где регистрируется испускание исследуемой частицей кванта света (эмиссия фотона) при переходе с более высокого уровня энергии на более низкий, относятся к методам *эмиссионной спектроскопии* (схема переходов $(+H)$ и $(-h\nu)$ на рис. 20).

Исследование поглощения (абсорбции) электромагнитной энергии с последующим превращением ее в тепловую осуществляется при различных вариантах *абсорбционной спектроскопии*. Происходит поглощение фотона $(+h\nu)$, а выделение энергии происходит в виде теплоты $(-H)$. Поскольку оценивается степень поглощения светового потока, эти методы также называются *фотометрическим анализом*.

10.2. Эмиссионный спектральный анализ

Принцип атомной эмиссионной спектроскопии. Атомы и ионы всех элементов могут находиться в нормальном (основном) и возбужденном состояниях. В нормальном состоянии, когда каждый из его электронов находится на своей орбитали, атом обладает минимальной энергией E_0 . Под влиянием внешних воздействий (высокой температуры, столкновений с быстролетающими частицами, при поглощении кванта излучения и т. д.) происходит возбуждение атома — переход валентных электронов с нормального уровня на один из более высоких энергетических уровней E_1, E_2, E_3 и т. д. Время жизни атома в возбужденном электронном состоянии составляет около 10^{-8} с. Затем возбужденный атом возвращается в нормальное или другое возбужденное (промежуточное) состояние, поскольку любая система стремится вернуться в состояние с меньшей энергией (рис. 22). При этом происходит испускание исследуемой частицей кванта электромагнитного излучения. В эмиссионной спектроскопии используются случаи, когда испускание энергии при переходе с более высокого уровня энергии на более низкий происходит именно в виде электромагнитного излучения, т. е. кванта света (эмиссия фотона).

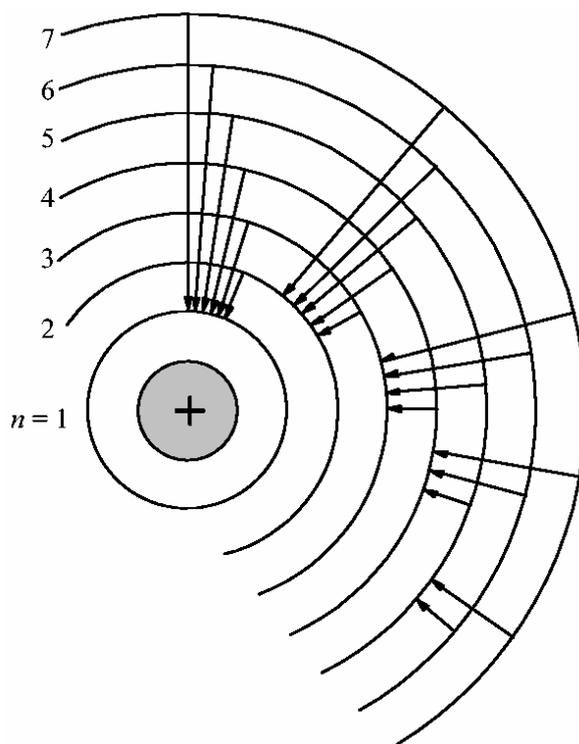


Рис. 22. Электронные переходы в атоме водорода, соответствующие разным сериям спектра

Длина волны излучения зависит от энергии перехода в соответствии с формулой (12). Чем выше эта энергия, тем больше соответствующая линия в спектре сдвинута в сторону коротких длин волн, т. е. в сторону синеволетовой части спектра. Явление, когда нагретое до высокой температуры вещество светится, хорошо известно на примере разогретого металла.

Первоначально, при сравнительно невысоких температурах, железо доходит до «красного каления», т. е. излучение происходит в длинноволновой, красно-оранжевой части спектра. При высоких температурах металл доводится до «белого каления». Это значит, что возрастает доля переходов в коротковолновой области и теперь излучение происходит по всему видимому спектру — от красного цвета до фиолетового, что воспринимается глазом как белый свет.

Итак, чем выше энергия возбуждения, тем больше резонансная линия смещена в сторону коротких длин волн. У неметаллов она находится в «дальней» ультрафиолетовой области. Поэтому основная область применения атомно-эмиссионной спектроскопии — определение элементов металлического и полуметаллического характера. Таким методом является *фотометрия пламени*, где исследуется излучение, которое дают термически возбужденные атомы за счет переходов внешних (валентных) электронов. Следует отметить, что, несмотря на свое исторически сложившееся название, этот метод не входит в группу методов фотометрического анализа, так как в нем исследуется не абсорбция, а эмиссия фотонов.

Источники атомизации и возбуждения. Для наблюдения и регистрации оптических атомных спектров пробу необходимо перевести в атомарное состояние (атомизировать), а для наблюдения спектров испускания, кроме того, и возбудить полученные атомы. Оба эти процесса осуществляются в устройстве, называемом **атомизатором**. Основным характеризующим параметром источников атомизации и возбуждения является температура. По возрастанию этого параметра различают следующие источники возбуждения:

- 1) газовое пламя (1000...3000 °С);
- 2) дуговой разряд (3000...7000 °С);
- 3) высоковольтная искра (7000...15 000 °С);
- 4) импульсный разряд (свыше 15 000 °С).

Качественный и количественный анализ. *Качественный анализ* производится по наличию или отсутствию в спектре, получаемом при исследовании пробы, характерных линий для переходов в соответствующих элементах. Особое значение для качественного анализа имеют так называемые последние линии, так как с уменьшением концентрации элемента они исчезают последними и поэтому их отсутствие свидетельствует об отсутствии соответствующего элемента. Обычно это резонансные линии, соответствующие переходам $E_1 \rightarrow E_0$. Они наиболее интенсивны, поэтому обеспечивают наибольшую чувствительность, их используют для качественного анализа.

Количественный анализ в АЭС основан на зависимости интенсивности спектральной линии I в атомном спектре испускания от содержания определяемого элемента. Интенсивность содержания (или концентрации) C вещества в образце:

$$I = aC,$$

где a — коэффициент пропорциональности. Он зависит от условий анализа и определяется опытным путем (градуировкой).

На практике величину не вычисляют, так как она сильно зависит от условий опыта. Устанавливают эмпирическую зависимость показаний прибора от концентрации исследуемого раствора путем построения градуировочного графика. Для этого готовят серию стандартных растворов, диапазон концентраций которых охватывает область возможных значений концентрации исследуемого раствора, а затем измеряют интенсивность излучения, испускаемого возбужденными атомами определяемого химического элемента. Для измерений используют пламенный фотометр, поэтому соответствующий процесс измерения называется **фотометрированием**. Строят график зависимости $\Pi = f(C)$, откладывая на оси абсцисс концентрации растворов, а на оси ординат — соответствующие им показания прибора (Π). Полученные точки должны укладываться на прямую линию, и график должен проходить через начало координат. Затем проводят фотометрирование анализируемого раствора (растворов) и по величинам Π , пользуясь градуировочным графиком, находят их концентрации. Аналогичный подход к интерпретации аналитического сигнала описан далее для метода молекулярно-абсорбционной спектроскопии (см. рис. 24).

При работе пламенного фотометра анализируемый или стандартный раствор подается в виде аэрозоля в пламя. Источником возбуждения является пламя газовой горелки, которое создается смесью горючего газа (природного газа, также могут использоваться пропан, ацетилен, водород и др.) и газа-окислителя (воздуха, кислорода и др.). Световой поток излучения возбужденных атомов собирается вогнутым зеркалом и фокусируется конденсорной линзой на светофильтр. Светофильтр пропускает через себя излучение только в некотором интервале длин волн. Фотометр имеет несколько сменных светофильтров; каждый из них выделяет область, в которой находится наиболее характерная линия определяемого элемента. Имеются светофильтры для определения натрия, калия, лития, кальция и других элементов. Выделенное светофильтром электромагнитное излучение определяемого элемента попадает на фотоэлемент, где световая энергия преобразуется в электрическую. После усиления величина фототока измеряется микроамперметром, показания которого фиксируются экспериментатором.

10.3. Абсорбционный спектральный анализ

В ходе абсорбционного спектрального анализа регистрируют степень пропускания или поглощения электромагнитного излучения оптического диапазона. Для этого производят измерение интенсивности входящего и выходящего из исследуемой системы светового потока. Поэтому методы абсорбционного спектрального анализа в оптической области спектра (видимое излучение и примыкающие к нему УФ- и ИК-области) обычно называют *фотометрическими методами*.

В соответствии с объектами исследования фотометрический анализ может быть реализован как абсорбционная атомная спектроскопия и абсорбционная молекулярная спектроскопия. При этом используются названия методов «атомно-абсорбционная спектроскопия» и «молекулярно-абсорбционная спектроскопия».

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Для индивидуальных атомов переход в состояние с большей энергией осуществляется исключительно в результате перехода одного или нескольких внешних (валентных) электронов на более высокий энергетический уровень, поэтому схему на рис. 20 можно рассматривать как схему перемещения электронов по энергетическим уровням электронной оболочки, как это изображено на рис. 22. При этом происходит поглощение света строго определенных частот в соответствии с формулой (12) в зависимости от энергии перехода ΔE , т. е. в спектре появляется монохроматическая линия. Поскольку количество перемещающихся электронов мало и число возможных уровней также сравнительно невелико, спектр атома наблюдается в виде набора четких линий (см. рис. 21), каждая из которых обусловлена электронным переходом с определенной величиной ΔE . Линейчатая структура является характерной особенностью атомных спектров, причем не только для спектров испускания, но и для спектров поглощения.

Метод основан на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами. Величина оптической плотности D атомного пара прямо пропорциональна концентрации C поглощающих частиц — атомов определяемого элемента:

$$D = klC,$$

где k — коэффициент поглощения света; l — длина пути света. Как и в эмиссионной спектроскопии, коэффициент пропорциональности зависит от условий анализа и определяется опытным путем (градуировкой).

В отличие от эмиссионной спектроскопии в атомизаторе происходит только перевод пробы в атомарное состояние, без возбуждения атомов, поэтому используются более низкие температуры — 800...3000 °С. Применяются пламенные (в виде газовой горелки) и электротермические (графитовая трубка, нагреваемая электрическим током большой силы) атомизаторы. Источник излучения обеспечивает практически монохроматический поток излучения (в состав источника входит специальная лампа) с частотой, соответствующей переходу (обычно резонансному) электрона в атоме определяемого элемента.

Пределы обнаружения для большинства элементов в данном методе составляют $10^{-9} \dots 10^{-4} \%_{\text{масс}}$, в связи с чем он имеет более высокую чувствительность по сравнению с атомно-эмиссионной спектроскопией (например, фотометрией пламени). Это связано с тем, что в первом случае сигнал формируют атомы, находящиеся в основном состоянии, т. е. основная доля атомов определяемого элемента, а во втором — атомы в возбужденном состоянии, доля

которых весьма мала (не более 1...2 % от общего числа атомов определяемого элемента в пробе). Число элементов, определяемых методом атомно-абсорбционной спектроскопии, выше, чем в эмиссионной спектроскопии, и достигает семидесяти. Высокая чувствительность, применимость для определения большого числа элементов-металлов, экспрессность, селективность и точность позволяют широко использовать этот метод при анализе сложных многокомпонентных объектов.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии значительно отличается от абсорбционной молекулярной спектроскопии по аппаратному оформлению, поскольку в нем необходимо термическое возбуждение атомов (например, в пламени газовой горелки), а в абсорбционной молекулярной спектроскопии только наблюдают поглощение света, прошедшего через раствор, никак на него не воздействуя. Поэтому, проводя классификацию спектральных методов, атомно-абсорбционную спектроскопию часто не включают в группу фотометрических методов, и при использовании термина «фотометрия» следует уточнять, что под ним понимается в том или ином случае.

Молекулярно-абсорбционная спектроскопия (собственно фотометрия). Поглощение электромагнитного излучения молекулами также связано с переходами электронов, как участвующих, так и не участвующих в образовании химических связей. В сложных молекулах при наличии большого числа атомов и электронов число возможных энергетических уровней очень велико, а значит, одновременно происходит большое количество разнообразных переходов. К тому же поглощение электромагнитного излучения, которое определяет вид молекулярных спектров, обусловлено затратами энергии не только на электронные переходы, но и на колебательные движения атомных ядер в молекуле, а также на изменение скорости вращения молекулы. Поэтому спектр наблюдается не в виде набора четких линий, как в атомных спектрах, а в виде непрерывной кривой, составленной из пересекающихся широких полос, каждая из которых охватывает некоторый интервал частот (см. рис. 21).

Тем не менее поглощение квантов направленного на вещество электромагнитного излучения происходит только в том случае, если энергия поглощаемого кванта $h\nu$ совпадает с разностью энергий ΔE между квантованными энергетическими уровнями в возбужденном (E_1, E_2, E_3 и т. д.) и основном (E_0) состояниях поглощающей молекулы или атома. Отсюда, в соответствии с формулой (12), следует, что атом элемента или молекула вещества с определенным строением поглощает электромагнитное излучение только определенных частот (длин волн), в результате чего получается характерный спектр поглощения (см. рис. 21).

В число методов молекулярно-абсорбционной спектроскопии (фотометрического анализа) включают:

1) *фотоколориметрию*, в которой используется поток полихроматического (в некотором интервале длин волн) излучения видимой части спектра, по степени поглощения которого судят о содержании анализируемого вещества;

до широкого внедрения в практику приборов для измерений светового потока использовали *метод колориметрии*, в котором оценка интенсивности окраски раствора производится «на глаз» (*визуальная колориметрия*);

2) *спектрофотометрию*, в которой применяют монохроматическое излучение оптического диапазона как в видимой, так и в примыкающих к нему УФ- и ИК-областях спектра (10...2500 нм) и производят построение спектра, подобного изображенному на рис. 21; это позволяет проводить качественный анализ по наличию в спектре характерных полос поглощения и количественный анализ по степени поглощения электромагнитного излучения, т. е. по интенсивности сигналов, составляющих спектр.

Фотоколориметрические определения. Если световой поток интенсивности I_0 падает на кювету, содержащую исследуемый раствор (рис. 23), то часть этого потока $I_{отр}$ отражается от стенок кюветы и поверхности раствора, часть потока $I_{погл}$ поглощается молекулами анализируемого вещества, а часть потока $I'_{погл}$ — молекулами растворителя и других растворенных компонентов. Если в растворе присутствуют твердые частицы в виде мути или взвеси, то часть световой энергии I_p рассеивается и, наконец, часть энергии I_t (t от transmission — пропускание) проходит через кювету. Таким образом,

$$I_0 = I_{отр} + I_{погл} + I'_{погл} + I_p + I_t. \quad (13)$$

В прозрачных растворах рассеивание света отсутствует, значение отраженного светового потока очень мало, и им можно пренебречь. Для того чтобы учесть поглощение растворителя и прочих компонентов, содержащихся в растворе, при измерениях используют так называемый **раствор сравнения**, содержащий все компоненты исследуемого раствора, кроме определяемого вещества, что позволяет считать $I'_{погл} = 0$. Таким образом, уравнение (13) можно упростить и представить в следующем виде:

$$I_0 = I_{погл} + I_t.$$

Непосредственно измерить можно величины I_0 и I_t . Отношение $I_t / I_0 = T$ представляет величину **пропускания раствора**, которая выражается в долях единицы (от 0 до 1) или процентах.

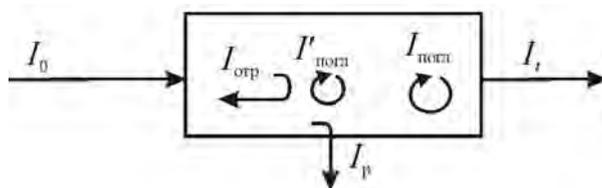


Рис. 23. Схема распределения светового потока

Степень поглощения светового потока можно также характеризовать величиной **оптической плотности**:

$$D = -\lg T = -\lg \frac{I_t}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I_t}.$$

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через окрашенный раствор, подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера (также называемому основным законом светопоглощения), который можно представить в виде линейной и показательной зависимостей:

$$D = \varepsilon lC, \quad I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon lC},$$

где ε — молярный коэффициент поглощения; l — толщина слоя раствора; C — концентрация вещества, поглощающего свет.

Величина последнего зависит от природы вещества, поглощающего свет (а также выбранной длины волны и температуры). Графики зависимостей представлены на рис. 24 и 25. Достоинством введенной величины оптической плотности (см. рис. 24) как раз и является возможность установления прямой пропорциональности между измеряемой в эксперименте величиной и концентрацией раствора. Рассмотрение экспоненциальной зависимости $I_t = f(l)$ показывает, что слои вещества одинаковой толщины при прочих равных условиях поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока независимо от его интенсивности (см. рис. 25).

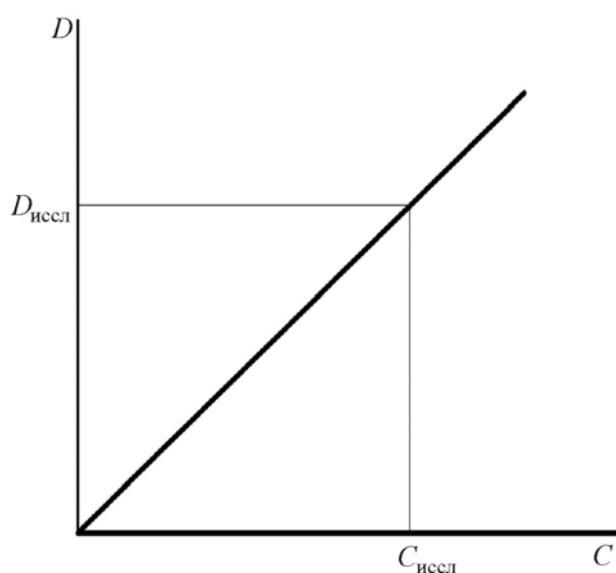


Рис. 24. Зависимость оптической плотности от концентрации раствора

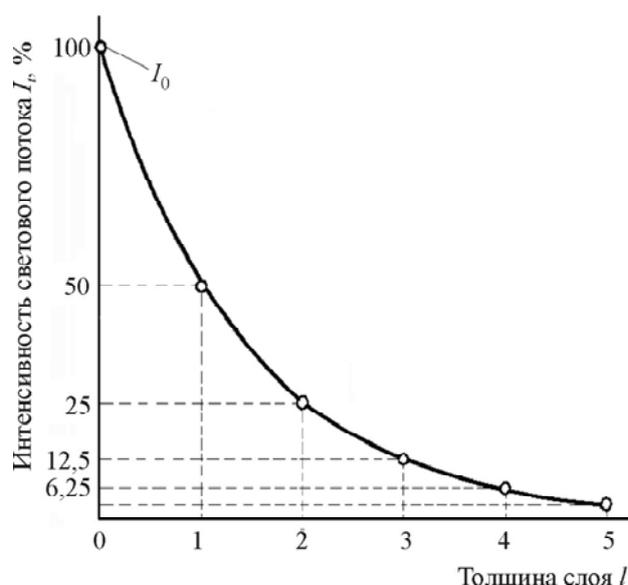


Рис. 25. Зависимость интенсивности прошедшего светового потока от толщины поглощающего слоя

Измерение оптической плотности раствора осуществляется с использованием фотоэлектроколориметров (рис. 26), принцип работы которых состоит в сравнении интенсивности потоков света, прошедшего через исследуемый раствор и раствор сравнения. Последний содержит все компоненты исследуемого раствора, кроме определяемого компонента. Прошедший через раствор сравнения поток принимают за I_0 , пропускание равным 100 %, а оптическую плотность равной нулю (рис. 27). Это легко и просто позволяет учесть потери света и его поглощение растворителем и прочими реагентами, находящимися в растворе.

В соответствии со схемой фотоэлектроколориметра (см. рис. 26) поток от источника света 1 через линзу 2 , диафрагму 3 и светофильтр 4 поступает на кювету 5 с раствором, содержащим определяемое вещество. Фототок, возникающий в фотоэлементе 6 , измеряется микроамперметром 7 .

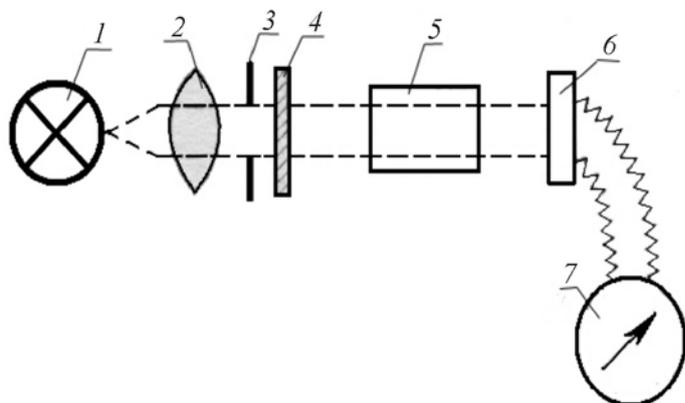


Рис. 26. Принципиальная схема однолучевого фотоэлектроколориметра: 1 — источник света; 2 — линза; 3 — диафрагма; 4 — светофильтр; 5 — кювета; 6 — фотоэлемент; 7 — микроамперметр

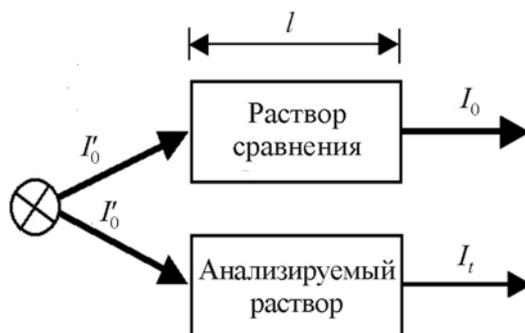


Рис. 27. Схема прохождения светового потока через кюветы

Для увеличения чувствительности и точности определения исследуют поглощение не смешанного (белого) света, а лишь тех лучей, которые максимально поглощаются исследуемым окрашенным раствором. Чтобы направить на объект излучение с такой длиной волны, которая совпадает или близка к максимуму на спектральной зависимости, луч от источника света предварительно пропускают через светофильтр. Через него проходит излучение лишь в определенном интервале волн; лучи других длин волн фильтром поглощаются практически полностью. При выборе светофильтра руководствуются следующим правилом: максимум пропускания (или, соответственно, минимум поглощения) светофильтра должен соответствовать максимуму поглощения раствора.

Определяемые ионы и соединения в исходном виде обычно не имеют окраски. Собственное поглощение наблюдается и может быть использовано при фотометрических определениях, в частности у соединений марганца, хрома, трехвалентного железа, никеля, кобальта, меди. Но в преобладающем числе определений анализируемый компонент предварительно необходимо перевести в окрашенное (т. е. поглощающее в видимом диапазоне) соединение. Для этого добавляют некоторый специфический для данного иона реагент, что приводит к образованию интенсивно окрашенных соединений (в большинстве случаев это комплексные соединения).

Таким образом, фотометрический анализ включает несколько этапов:

- 1) перевод анализируемого образца в раствор;
- 2) перевод анализируемого компонента в окрашенное соединение;
- 3) определение светопоглощения раствора;
- 4) нахождение содержания определяемого вещества в образце.

Для выполнения последнего пункта — нахождения содержания определяемого вещества в исследуемом растворе — предварительно необходимо установить зависимость оптической плотности от концентрации растворенного вещества. С этой целью измеряют оптическую плотность растворов того же вещества с известной концентрацией (стандартных растворов). Зависимость $D = f(C)$ устанавливают, используя метод градуировочного графика, метод сравнения или метод добавок. Рассмотрим первые два способа.

При *методе градуировочного графика* готовят серию стандартных растворов, концентрации которых охватывают область возможных значений концентрации исследуемого раствора. Строят график зависимости $D = f(C)$, откладывая на оси абсцисс концентрации растворов, а на оси ординат — соответствующие им значения оптической плотности. Полученные точки должны укладываться на прямую линию, график — проходить через начало координат, как на рис. 24. Затем измеряют оптическую плотность исследуемых растворов и по графику находят их концентрации.

В случае соблюдения основного закона светопоглощения для построения графика достаточно 5...8 точек. Метод градуировочного графика позволяет проводить определения, даже если не соблюдается линейность зависимости $D = f(C)$, но тогда необходимо использовать значительно большее количество стандартных растворов.

Метод сравнения предполагает определение D_x исследуемого раствора вещества и оптической плотности $D_{ст}$ всего лишь одного стандартного раствора, используя одинаковые кюветы, чтобы обеспечить одно и то же значение толщины поглощающего слоя, т. е. $l_{ст} = l_x$. Соответственно, оптические плотности равны:

$$D_{ст} = \varepsilon_{ст} l C_{ст} \text{ и } D_x = \varepsilon_x l C_x.$$

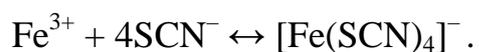
Поскольку измерения проводят при одной длине волны, то величина ε также неизменна. Решая уравнения относительно неизвестной концентрации C_x , получают расчетную формулу

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{ст}}$$

и вычисляют концентрацию исследуемого раствора. Чтобы пользоваться этим методом, надо быть уверенным, что зависимость $D = f(C)$ является линейной во всем диапазоне измеряемых концентраций, поскольку функция устанавливается только по двум точкам воображаемого графика (кроме точки с координатами $(C_{ст}; D_{ст})$, берется точка в начале координат).

Примером фотометрического определения является определение железа (III) в виде роданида. Ион железа (III) Fe^{3+} при взаимодействии с роданид-ионами образует ряд комплексных ионов разного состава, от $[Fe(SCN)]^{2+}$ до $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, сообщающих раствору окраску кроваво-красного цвета. Для исключения вероятности, что растворы одинаковой концентрации Fe^{3+} имеют

различную интенсивность окраски из-за присутствия ионов разного состава, условия приготовления раствора соблюдают такими, чтобы преимущественно образовывался ион $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$:



Приготавливают стандартные растворы, содержащие трехвалентное железо, переводят определяемый ион в окрашенную форму, измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят зависимость $D = f(C)$. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и по построенному графику (см. рис. 24) находят содержание железа в растворе.

11. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

11.1. Принципы хроматографического анализа

Хроматография — это физико-химический метод анализа и исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счет различного их распределения между фазами при перемещении смеси компонентов потоком подвижной фазы через слой неподвижной фазы. Хроматографический метод анализа разработан русским ботаником М. С. Цветом в 1903 г.

Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано главным образом на различной сорбируемости компонентов смеси. В процессе хроматографирования так называемая подвижная фаза (ПФ), содержащая анализируемую пробу, перемещается через неподвижную фазу (НФ). Обычно НФ представляет собой вещество с развитой поверхностью, а ПФ — поток газа или жидкости, фильтрующейся через слой сорбента. При этом происходит многократное повторение актов сорбции и десорбции, что является характерной особенностью хроматографического процесса и в значительной степени обуславливает эффективность хроматографического разделения.

Классический опыт хроматографического разделения заключается в том, что в стеклянную трубку (колонку), заполненную некоторым поглотителем (сорбентом), вводят раствор, содержащий смесь компонентов. Вслед за раствором продолжают пропускать через колонку чистый растворитель (тот же, который использован в растворе, или другой, специально подобранный), задача которого — вытеснение, вымывание компонентов из колонки. Этот процесс называется **элюированием** (лат. *eludere* — вымывать), поэтому подаваемый растворитель принято называть **элюентом**, а выходящая из низа колонки жидкая фаза, содержащая компоненты раствора, называется **элюатом**.

Компоненты неодинаково сорбируются НФ, поэтому разделяются по высоте колонки (рис. 28), причем по мере продвижения отставание сильно сорбируемых компонентов все возрастает. В итоге компоненты смеси выходят снизу колонки поочередно, тем позже, чем сильнее взаимодействие данного компонента с сорбентом.

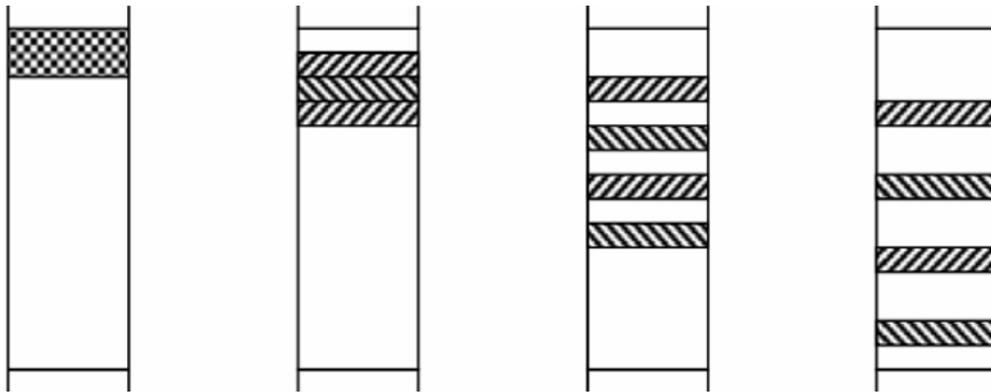


Рис. 28. Процесс разделения компонентов раствора по мере продвижения по хроматографической колонке

11.2. Механизмы хроматографического разделения

Чтобы понимать сущность процессов хроматографического разделения, необходимо иметь представление о том, каким образом сорбент задерживает растворенные компоненты ПФ, т. е. о механизме взаимодействия вещества и сорбента.

Выделяют четыре основных механизма взаимодействия.

1. Адсорбционный механизм, основанный на различии в адсорбируемости веществ твердым адсорбентом.

Адсорбентами являются пористые тела с сильно развитой внутренней поверхностью, удерживающие компоненты с помощью межмолекулярных и поверхностных явлений. Это могут быть полярные и неполярные неорганические и органические соединения. К полярным адсорбентам относятся силикагель (высушенная желатинообразная двуокись кремния), оксид алюминия, карбонат кальция, целлюлоза, крахмал и др. Неполярные сорбенты — активированный уголь, порошок резины и множество других, полученных синтетическим путем.

Процесс адсорбции количественно описывается, например, уравнением адсорбции Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \frac{K_c C}{1 + K_c C} \quad (14)$$

или

$$A = A_{\infty} \frac{K_p P}{1 + K_p P}, \quad (15)$$

где p — равновесное парциальное давление адсорбируемого вещества (адсорбата) в газовой фазе; C — его концентрация в растворе; K_p и K_c — константа адсорбционного равновесия, выраженная через парциальные давления или концентрацию участников процесса.

График зависимости в координатах $A = f(C)$ или $A = f(p)$ представлен на рис. 29.

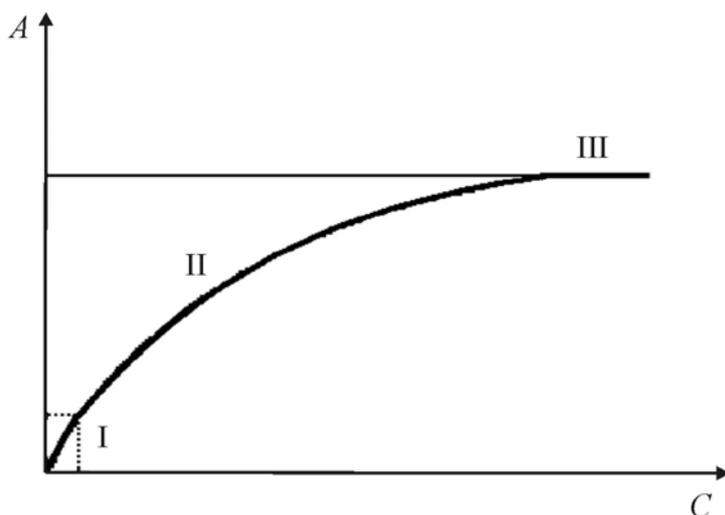


Рис. 29. График зависимости величины адсорбции от концентрации или парциального давления

При малых содержаниях адсорбата в знаменателе формулы (14) слагаемое $KC < 1$. Тогда $1 + KC \approx 1$, и уравнение Лэнгмюра на участке I принимает вид линейной зависимости:

$$A = A_{\infty}KC$$

или, если рассматривать зависимость (15) величины адсорбции от парциального давления компонента:

$$A = A_{\infty}Kp.$$

Это так называемое уравнение Генри, выражающее закон Генри для адсорбции и аналогичное уравнению Генри, описывающему зависимость концентрации газа в растворе от парциального давления этого газа в газовой фазе:

$$C = Kp.$$

В обоих уравнениях константа распределения K не зависит от концентрации, а зависит только от температуры. Уравнение Генри очень простое, но иногда оно является вполне достаточным для практических расчетов. На твердых поверхностях область действия этого закона мала из-за неоднородности поверхности.

Участок линейной зависимости соответствует состоянию, когда поверхность адсорбента практически свободна. Однако хроматографическое разделение не обязательно проводить на небольшом участке линейной зависимости адсорбции — можно использовать и начальную часть второго, криволинейного участка. Важно не перейти на третий участок зависимости, когда вся поверхность адсорбента занята адсорбатом и дальнейший процесс адсорбции невозможен.

2. Распределительный механизм, основанный на различной растворимости разделяемых веществ в ПФ и НФ, при том что НФ — жидкость.

Если ПФ — жидкость, то процесс сорбции веществ жидкой НФ описывается законом распределения Нернста: отношение концентраций вещества, растворенного в двух несмешивающихся или ограниченно смешивающихся растворителях, является постоянной величиной при данной температуре.

Таким образом, если в систему двух несмешивающихся жидкостей добавить третий компонент, он распределится между обоими слоями I и II, образуя растворы, в которых будет присутствовать в различных концентрациях, например $C^{(I)}$ и $C^{(II)}$, при этом будет соблюдаться соотношение

$$\frac{C^{(II)}}{C^{(I)}} = K = \text{const.}$$

Постоянную K называют **коэффициентом распределения**.

Если ПФ — газ, то процесс сорбции разделяемых компонентов смеси жидкой НФ описывается законом Генри: при постоянной температуре растворимость газа в данной жидкости прямо пропорциональна парциальному давлению этого газа над раствором:

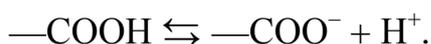
$$C = Kp,$$

где K — константа Генри.

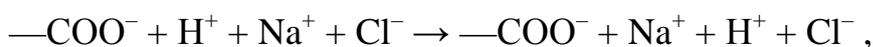
В качестве НФ в ГЖХ выступают жидкие органические вещества, молекулы которых химически прикреплены к поверхности твердых зерен инертного носителя.

3. Ионообменный механизм, основанный на различной способности веществ к ионному обмену. В роли НФ выступают иониты (катиониты и аниониты) — вещества, ионы которых могут быть заменены на ионы разделяемых компонентов.

Ионообменники (ионообменные смолы) — это вещества, основу которых образуют молекулы полимера, «сшитые» между собой, поэтому сама основа (матрица) нерастворима. Каким-либо химическим методом к полимерным цепям присоединяют («прививают») функциональные (активные) группы, способные вступать в определенные химические реакции. Например, если к цепи присоединена кислотная группа —COOH, в которой атом водорода удерживается сравнительно слабо, в водной среде произойдет процесс электролитической диссоциации:



Если в окружающий раствор поступит значительное количество катионов другого вида, например ионов натрия, поступивших с раствором соли, то произойдет ионный обмен:



т. е. ионы водорода из групп, содержащихся в смоле, и катионы металла соли поменяются местами друг с другом. Вместо соли в растворе появится эквивалентное количество кислоты. Приведенный процесс называется **катионным**

обменом, а описанная в данном примере смола является катионообменной смолой или катионитом. В анионообменной смоле происходит подобный процесс, но активные группы имеют основной характер, и местами меняются анионы. В практике широко применяются катионообменники, содержащие в качестве активных групп фрагменты молекул серной кислоты: $-(SO_2)-OH$ (принято также записывать: $-SO_3H$).

4. Эксклюзионный механизм, основанный на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ. В качестве сорбентов используются пористые материалы. Этот метод можно использовать, например, для разделения фракций полимера с различной молекулярной массой. Мелкие молекулы заходят в поры и остаются в них длительное время. Молекулы среднего размера заходят в поры лишь частично, а крупные практически не задерживаются ПФ. Соответственно, в первую очередь из колонки выходят крупные молекулы, затем средние и только потом мелкие. Происходит своего рода исключение молекул из потока по критерию их размера. Понятие «исключение» в европейских языках обозначается термином «эксклюзия», образованным от латинского слова «exclusio» — «исключение» (сопоставьте с термином «эксклюзивный» в значении «исключительный, присущий или принадлежащий только конкретному лицу и т. п.», отсюда и название метода.

К веществам, выполняющим роль сорбентов, предъявляются следующие требования: они не должны вступать в химические реакции с ПФ и разделяемыми веществами; должны обладать механической прочностью; зерна сорбента должны быть одинаковой степени дисперсности.

11.3. Техника хроматографии и аналитическое определение компонентов

По технике выполнения различают *колоночную хроматографию*, когда разделение проводится в специальных колонках, и *плоскостную хроматографию*, когда разделение проводится на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента, распределенном по поверхности стеклянной пластины (тонкослойная хроматография).

Для проведения хроматографического анализа сейчас используют как простейшие, так и достаточно сложные устройства. Некоторые виды хроматографии (бумажная, тонкослойная и др.) не требуют каких-либо сложных приборов, и комплект приспособлений для их проведения может быть легко собран в любой лаборатории. Более сложными являются приборы для газовой хроматографии, серийно выпускаемые промышленностью. Чрезвычайно сложными являются установки для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Из различных хроматографических методов наиболее массовое распространение получила, благодаря относительной простоте аппаратного оформления и универсальности, *газожидкостная хроматография*. Ее отличительной особенностью является то, что используемая ПФ находится

в газообразном состоянии и выполняет роль газа-носителя, перемещающего разделяемые соединения по колонке. В качестве НФ в ГЖХ выступают жидкие органические вещества, молекулы которых химически прикреплены к поверхности твердых зерен инертного носителя.

Проба, содержащая смесь компонентов, проходит через колонку значительной длины, разделяясь в ходе своего продвижения. На выходе из колонки присутствие в выходящем потоке разделяемых веществ фиксируется детектором и представляется регистратором в виде **хроматограммы** — непрерывной зависимости сигнала детектора от времени. Хроматограмма состоит из пиков (рис. 30), каждый из которых соответствует определенному компоненту. Момент ввода пробы является точкой отсчета начала процесса хроматографирования и должен быть отмечен на хроматограмме (пик несорбируемого компонента на рис. 30, б).

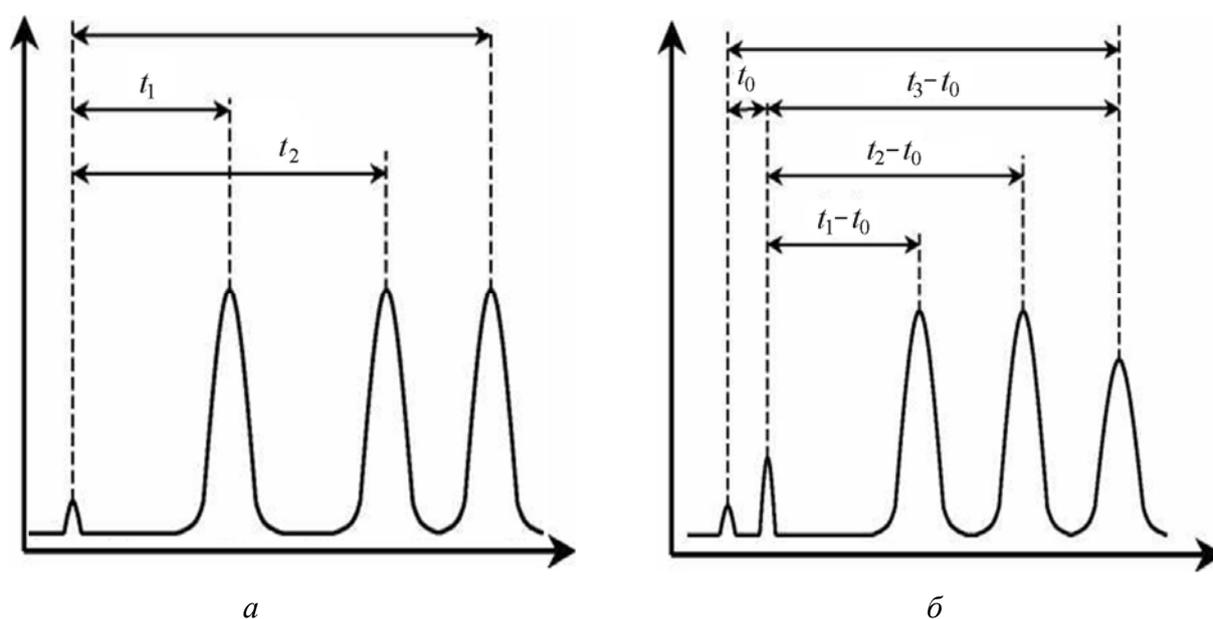


Рис. 30. Хроматограмма разделения: а — трехкомпонентной смеси; б — той же смеси, содержащей несорбируемый компонент

Время, прошедшее от момента ввода пробы до регистрации на хроматограмме максимальной концентрации (максимума пика) компонента, называется **временем удерживания** данного компонента. Время, прошедшее от момента ввода пробы до выхода из колонки компонента, который не взаимодействует с сорбентом и, не задерживаясь, идет вместе с газом-носителем, называют **мертвым временем удерживания**.

Значение времени удерживания рассчитывается на основании измеренного по хроматограмме расстояния от момента ввода пробы до регистрации максимума пика и используемой скорости движения диаграммной ленты регистратора.

Качественный анализ компонентов производится по времени удерживания и сравнению его со временем удерживания эталонного вещества. Количественный анализ производится по площади или, в некоторых случаях, по высоте пиков.

Список рекомендуемой литературы

1. *Жебентяев, А. И.* Аналитическая химия. Химические методы анализа : учебник / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. — 2-е изд. — Минск : ИНФРА-М, 2011. — 542 с.
2. *Глубоков, Ю. М.* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник : в 2 т. Т. 1. / Ю. М. Глубоков. — М. : Академия, 2012. — 352 с.
3. *Алов, Н. В.* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник : в 2 т. / Н. В. Алов. — М. : Академия, 2012. — 768 с.
4. Химия : лабораторный практикум : в 2 ч. / Сост. В. Т. Фомичев, О. А. Кузнечиков, В. А. Андропова и др. — Волгоград : ВолгГАСУ, 2010. — Ч. 1. — 92 с.
5. Задачи и упражнения по общей химии : метод. рекомендации для самост. подготовки к отчетным занятиям и экзамену по курсу химии / Сост. В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, В. А. Андропова и др. — Волгоград : ВолгГАСУ, 2007. — 91 с.

Учебное электронное издание

Кузнечиков Олег Александрович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА

Учебное пособие

Начальник РИО *М. Л. Песчаная*

Редактор *Н. Э. Фотина*

Компьютерная правка и верстка *М. А. Денисова*

Минимальные систем. требования:

PC 486 DX-33; Microsoft Windows XP; Internet Explorer 6.0; Adobe Reader 6.0.

Подписано в свет 30.06.2015.

Гарнитура «Таймс». Уч.-изд. л. 5,4. Объем данных 3,3 Мбайт.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет»
Редакционно-издательский отдел
400074, Волгоград, ул. Академическая, 1
<http://www.vgasu.ru>, info@vgasu.ru