

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГБОУ ВПО «ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ**



**Благовещенск 2014**

**УДК 543 (075.8)**

Краткий курс лекций «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»: учебное пособие. – Благовещенск: ДальГАУ, 2014. – 153 с.

Предназначено для студентов направлений подготовки:

- 260100.62 Продукты питания из растительного сырья, 260200.62 Продукты питания животного происхождения, 260800.62 Технология продукции и организации общественного питания по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»;
- 111900.62 Ветеринарно-санитарная экспертиза по дисциплине «Аналитическая химия»;
- 110100.62 Агрохимия и агропочвоведение по дисциплинам «Химия (раздел аналитическая химия)», «Физико-химические методы анализа».

**Составитель:** *Димиденко Жанна Анатольевна,  
кандидат биологических наук, доцент кафедры «Химия»*

**Рецензент:** *Задачаина Ольга Павловна,  
кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия»*

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Предисловие                                                                                                       | 4         |
| Список литературы                                                                                                 |           |
| <b>РАЗДЕЛ 1 КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ</b>                                                                               | <b>5</b>  |
| <i>Лекция 1</i> Введение в качественный анализ                                                                    | 5         |
| <i>Лекция 2</i> Классификация катионов и анионов. Методы концентрирования и разделения веществ.                   | 15        |
| <i>Лекция 3</i> Теоретические основы качественного анализа. Часть 1.                                              | 28        |
| <i>Лекция 4</i> Теоретические основы качественного анализа. Часть 2                                               | 43        |
| <b>РАЗДЕЛ 2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b>                                                  | <b>57</b> |
| <i>Лекция 5</i> Гравиметрический анализ                                                                           | 57        |
| <i>Лекция 6</i> Титриметрический анализ                                                                           | 66        |
| <i>Лекция 7</i> Кислотно-основное титрование. Правило выбора индикатора                                           | 74        |
| <i>Лекция 8</i> Методы титриметрии: окислительно-восстановительное титрование; комплексонометрия; метод осаждения | 83        |
|                                                                                                                   | 94        |
| <b>РАЗДЕЛ 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА</b>                                                                  |           |
| <i>Лекция 9</i> Физико-химические методы анализа. Основные понятия                                                | 94        |
| <i>Лекция 10</i> Адсорбционно-спектральный анализ. Фотоэлектроколориметрия. Спектрофотометрия                     | 101       |
| <i>Лекция 11</i> Рефрактометрия. Поляриметрия                                                                     | 111       |
| <i>Лекция 12</i> Электрохимические методы анализа                                                                 | 118       |
| <i>Лекция 13</i> Хроматографические методы анализа                                                                | 137       |
| Список использованной литературы                                                                                  | 153       |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Краткий курс лекций содержит основные разделы и темы дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». В лекциях рассмотрен основной теоретический материал по данной дисциплине. Учебно-методическое пособие является дополнением к основному курсу лекций, позволит студенту более полно подготовиться к итоговому контролю, пройти Интернет-тестирование. В конце каждой лекции представлены задания для самоконтроля. При изучении данного курса необходимо использовать следующую литературу:

### **а) основная литература**

1. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – СПб: «Лань», 2009. – 496 с.
2. Кусакина Н.А., Бокова Т.И., Юсупова Г.П. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». – Изд-во: НГАУ (Новосибирский государственный аграрный университет), 2010. – 118 с. <http://e.lanbook.com/books>
3. Лебухов В.И., Окара А.И., Павлюченкова Л.П. Физико-химические методы исследования. – Изд-во: «Лань», 2012. – 480 с. <http://e.lanbook.com/books/>

### **б) дополнительная литература**

1. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии: задачи и вопросы.//М.: ВШ.-2004.-412 с.
2. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия (Аналитика) в 2-х книгах.// М.:ВШ. – 2003.-559 с.
3. Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. – М., 1991 г.

## **Лекция 1 ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**

План:

1. Предмет и задачи аналитической химии. Роль аналитической химии.
2. Классификация методов качественного анализа.
3. Основные понятия аналитической химии.

### **1. ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*Аналитической химией* называют науку о методах качественного и количественного исследования состава веществ (или их смесей). Задачей аналитической химии является развитие теории химических и физико-химических методов анализа и операций в научных исследованиях.

Аналитическая химия состоит из двух основных разделов:

- *качественный анализ* состоит в “открытии “, т.е. обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество;
- *количественный анализ* заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества.

Зародился химический анализ в форме пробирного искусства, сущность которого заключалась в определении чистоты драгоценных металлов (золото, серебро). Пробирное искусство было известно уже в древнем Египте, а в 9-10 веке в Киевской Руси. К середине 17 века развитие химического производства и горной технологии потребовало новых более точных методов анализа. С этого времени аналитическая химия из рецептурного искусства превращается в научную дисциплину. Однако, как подлинная наука аналитическая химия получила свое развитие с середины 18 века, когда Ломоносов впервые применил методы весового анализа. Во второй половине 19 века была разработана современная форма газового анализа с применением жидких и твердых сорбентов. Большой вклад в развитие этой науки внесли Бергман (деление ионов на группы), Берцелиус

(определил атомные массы более 50 элементов), Гей-Люссак - разработал объемный анализ, работы Бутлерова и Менделеева. Развитие атомной промышленности и промышленности получения редкоземельных металлов привели к разработке современных методов: хроматография, экстракции, соосаждения.

*Практическое значение аналитической химии.*

✓ С помощью методов химического анализа открыты законы: постоянства состава, кратных отношений, определены атомные массы элементов, химические эквиваленты, установлены формулы многих соединений.

✓ Аналитическая химия способствует развитию естественных наук - геохимии, геологии, минералогии, физики, биологии, технологических дисциплин, медицины.

✓ Химический анализ - основа современного химико-технологического контроля всех производств, в которых производится анализ сырья, продукции и отходов производства. По результатам анализа судят о течении технологического процесса и о качестве продукции. Химические и физико-химические методы анализа лежат в основе установления госстандарта на всю выпускаемую продукцию.

✓ В технологии питания аналитическая химия играет важное значение:

- Становление современных представлений о полезности пищевых продуктов;
- открытие основных компонентов, входящих в состав пищевых продуктов, (белков, углеводов, витаминов и т.д.);
- обоснования принципов проведения балансовых исследований с целью характеристики влияния пищи на различные виды обмена веществ в организме.

✓ Велика роль аналитической химии в организации мониторинга окружающей среды. Это мониторинг загрязнения поверхностных вод, почв ТМ, пестицидами, нефтепродуктами, радионуклидами. Одной из задач мониторинга является создание критериев, устанавливающих пределы возможного экологического ущерба. Например **ПДК - предельно-допустимая концентрация** - это такая концентрация, при воздействии которой на организм человека, периодически или в течении всей жизни, прямо или косвенно через экологические системы, не возникает заболеваний или изменений состояния здоровья, обнаруживаемые современными методами сразу же или в отдаленные сроки жизни. Для каждого химического вещества имеется свое значение ПДК.

## **2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

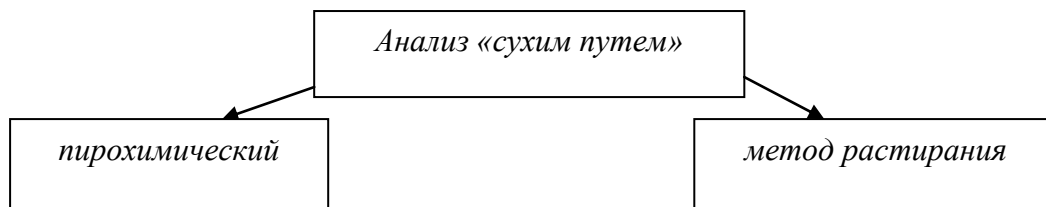
Исследуя новое соединение, прежде всего, определяют, из каких элементов (или ионов) оно состоит, а затем уже количественные отношения, в которых они находятся. Поэтому качественный анализ предшествует количественному анализу.

Все аналитические методы основаны на получении и измерении **аналитического сигнала**, т.е. любого проявления химических или физических свойств вещества, которое можно использовать для установления качественного состава анализируемого объекта или для количественной оценки содержащихся в нем компонентов. Анализируемым объектом может быть индивидуальное соединение в любом агрегатном состоянии, смесь соединений, природный объект (почва, руда, минерал, воздух, вода), продукты промышленного производства и продукты питания.

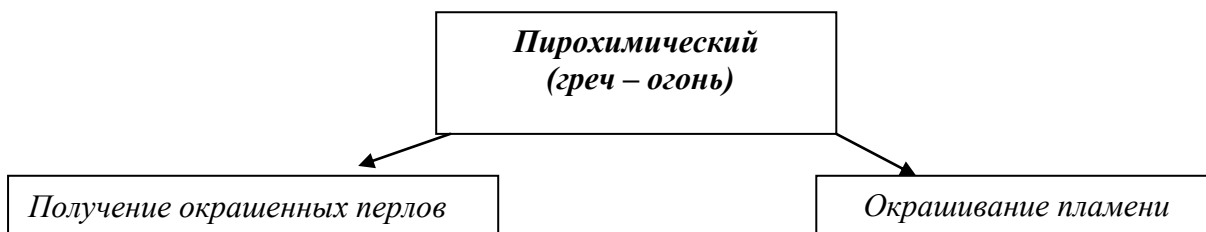
Перед анализом проводят отбор пробы, измельчение, просеивание, усреднение и т.д. Подготовленный для анализа объект называют образцом или пробой.

В зависимости от поставленной задачи выбирают метод анализа. Аналитические методы качественного анализа по способу выполнения делятся на: 1) анализ “сухим” и 2) анализ “мокрым” путем.

Анализ “сухим” путем проводится с твердыми веществами.



Пирохимический (греч. - огонь)- проводится нагреванием исследуемого образца в пламени газовой или спиртовой горелки, выполняется двумя путями:



✓ “Перлы”(франц. - жемчуг) образуются при растворении в расплаве солей ( $\text{NaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  - бура) или оксидов металлов. Наблюдая окраску полученных перлов “стекло” устанавливают присутствие тех или иных элементов в образце. Например, соединения хрома делают зеленую окраску перла, кобальта - синюю, марганца - фиолетово-аметистовую и т.д.

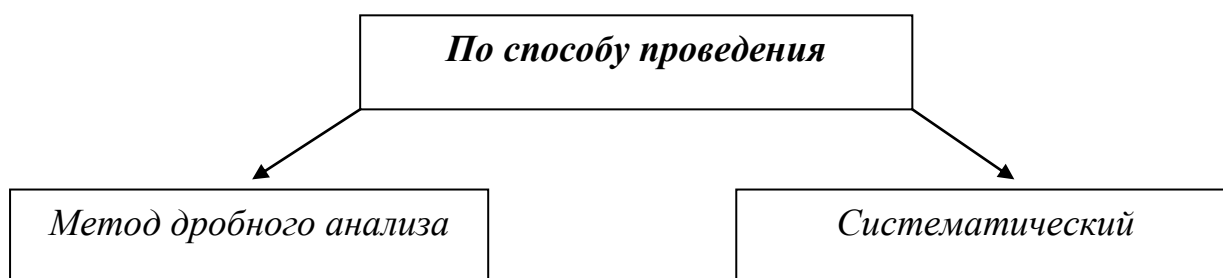
✓ Окрашивание пламени - летучие соли многих металлов при внесении их в несветящуюся часть пламени окрашивают его в разные цвета, например:

**Зависимость цвета пламени от наличия соединений металлов**

| ион              | цвет пламени                  | ион              | цвет пламени                 |
|------------------|-------------------------------|------------------|------------------------------|
| Na <sup>+</sup>  | жёлтое окрашивание            | Ba <sup>2+</sup> | жёлто-зелёное окрашивание    |
| K <sup>+</sup>   | фиолетовое окрашивание        | Ca <sup>2+</sup> | кирпично-красное окрашивание |
| Sr <sup>2+</sup> | карминово-красное окрашивание | Cu <sup>2+</sup> | зелёное окрашивание          |

**Анализ методом растирания.** (1898г.Флавицкий).Исследуемый образец растирают в фарфоровой ступке с равным количеством твердого реагента. По окраске полученного соединения судят о наличии определяемого иона. Метод используется в предварительных испытаниях и проведения “экспресс” анализа в полевых условиях для анализа руд и минералов.

**Анализ “мокрым” путем** - это анализ образца, растворенного в каком-либо растворителе. В качестве растворителя чаще всего используют воду, кислоты или щелочи.



✓ **Метод дробного анализа** - это определение ионов с помощью специфических реакций в любой последовательности. Применяется в агрохимических, заводских и пищевых лабораториях, когда состав исследуемого образца известен и требуется только проверить отсутствие примесей или в проведении предварительных испытаний.

✓ **Систематический анализ** - это анализ в строго определенной последовательности, в которой каждый ион обнаруживается только после того, как будут обнаружены и удалены мешающие определению ионы.

В зависимости от взятого количества вещества для анализа, а также от техники выполнения операций методы подразделяются на:

- **макроанализ** - проводится в сравнительно больших количествах вещества (1- 10 г). Анализ проводится в водных растворах и выполняется в пробирках.

-**микроанализ** - исследует очень малые количества вещества (0,05-0,5 г). Выполняется либо на полоске бумаги, часовом стекле с каплей раствора (капельный анализ) или на предметном стекле в капле раствора получают кристаллы, по форме которых под микроскопом устанавливают вещество (микрокристаллоскопический).

### Классификация методов анализа

| Наименование         | Количество исследуемого вещества |                    |
|----------------------|----------------------------------|--------------------|
|                      | Масса, г                         | Объем, мл          |
| Макроанализ          | 1-10                             | 10-100             |
| Полумикроанализ      | 0,05-0,5                         | 1-10               |
| Микроанализ          | $0,001-10^{-6}$                  | $0,1-10^{-4}$      |
| Ультрамикроанализ    | $10^{-6}-10^{-9}$                | $10^{-4}-10^{-6}$  |
| Субмикроанализ       | $10^{-9}-10^{-12}$               | $10^{-7}-10^{-10}$ |
| Субультрамикроанализ | $< 10^{-12}$                     | $< 10^{-10}$       |

### **3. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Аналитические реакции - это реакции, сопровождающиеся хорошо заметным внешним эффектом:

- 1) выпадением или растворением осадка;
- 2) изменением окраски раствора;
- 3) выделение газа.

Кроме того к аналитическим реакциям предъявляются еще два требования: необратимость и достаточная скорость реакции.

Вещества, под действием которых, происходят аналитические реакции, называются **реагентами или реактивами**. Все химические реагенты делятся на группы:

- 1) по химическому составу (карбонаты, гидроксиды, сульфиды и т.д.)
- 2) по степени очистки основного компонента:

| Марка | Название              | Содержание<br>основного<br>компонента, % | Сфера<br>применения                                       |
|-------|-----------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| «ч»   | Чистое                | Не менее 98                              | Продукты<br>промышленного<br>производства                 |
| «чда» | Чистое для<br>анализа | 99                                       | Анализ технических<br>продуктов                           |
| «хч»  | Химически<br>чистое   | 99,8 – 99,9                              | В научных<br>лабораториях,<br>анализ пищевых<br>продуктов |
| «оч»  | Очень чистое          | 100                                      | Спецназначение                                            |

#### **Условия выполнения хим. анализа:**

1. **Среда реакции** – кислая, щелочная, нейтральная.
2. **Температура.** Большинство химических реакций выполняются при комнатных условиях “на холоду”, или иногда требуется охладить под краном. Многие реакции идут при нагревании.
3. **Концентрация**– это количество вещества, содержащееся в определенном весовом или объемном количестве раствора.

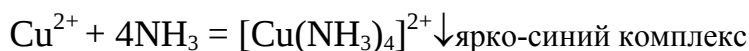
Реакция и реактив, способный вызвать в заметной степени свойственный ему внешний эффект даже при ничтожно малой концентрации определяемого вещества, называются **чувствительными**.

Чувствительность аналитических реакций характеризуется:

- **Предельное разбавление ( $V_{lim}$ )** – максимальный объем раствора, в котором может быть (больше чем в 50 опытах из 100 опытов) обнаружен

один грамм данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Например, при реакции ионов меди с аммиаком в водном растворе



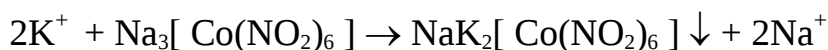
Предельное разбавление иона меди равно ( $V_{\text{lim}} = 2,5 \cdot 10^5$  мл/г), т.е. ионы меди можно открыть с помощью этой реакции в растворе, содержащем 1 г меди в 250 000 мл воды. В растворе, в котором содержится менее 1 г меди (II) в 250 000 мл воды, обнаружить эти катионы вышеприведенной реакцией невозможно.

➤ **Предельная концентрация ( $C_{\text{lim}}$ ,  $C_{\text{min}}$ )** – наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Выражается в г/мл.

Предельная концентрация и предельное разбавление связаны соотношением:

$$C_{\text{lim}} = 1 / V_{\text{lim}}$$

Например, ионы калия в водном растворе открывают с помощью гексанитрокобальтатам (III) натрия



Предельная концентрация ионов  $\text{K}^+$  при этой аналитической реакции равна  $C_{\text{lim}} = 10^{-5}$  г/мл, т.е. ион калия нельзя открыть указанной реакцией, если его содержание составляет меньше  $10^{-5}$  г в 1 мл анализируемого раствора.

➤ **Минимальный объем предельно разбавленного раствора ( $V_{\text{min}}$ )** – наименьший объем анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией. Выражается в мл.

➤ **Предел обнаружения (открываемый минимум)  $m$**  – наименьшая масса определяемого вещества, однозначно открываемого данной аналитической реакцией в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в мкг ( $1 \text{ мкг} = 10^{-6}$  г).

$$m = C_{\text{lim}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6 = V_{\text{min}} \cdot 10^6 / V_{\text{lim}}$$

➤ **Показатель чувствительности** аналитической реакции определяется

$$pC \text{ lim} = - \lg C \text{ lim} = - \lg(1/V \text{ lim}) = \lg V \text{ lim}$$

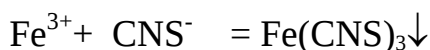
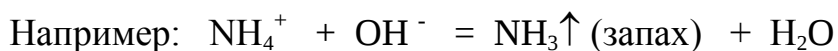
Аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше ее открываемый минимум, минимальный объем предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

*Величина предела обнаружения зависит от:*

1. Концентрации исследуемого раствора и реагента.
2. Продолжительности протекания аналитической реакции.
3. Способа наблюдения внешнего эффекта (визуально или с помощью прибора)
4. Соблюдения условий выполнения аналитических реакций (t, pH, количество реагента, его чистота)
5. Присутствие и удаления примесей, посторонних ионов
6. Индивидуальных особенностей химика-аналитика (аккуратность, острота зрения, умение различать цвета).

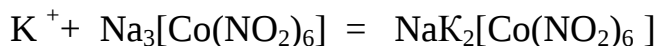
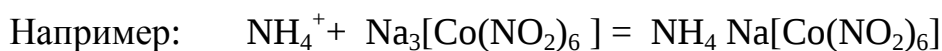
#### **Типы аналитических реакций (реактивов):**

**Специфические** - реакции, позволяющие определять данный ион или вещества в присутствии любых других ионов или веществ.



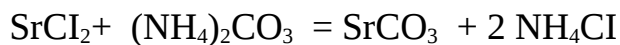
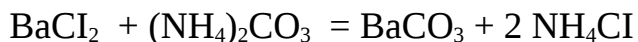
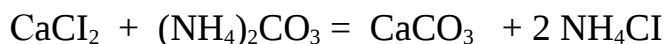
кроваво-красный

**Селективные** - реакции позволяют избирательно открывать сразу несколько ионов с одинаковым внешним эффектом. Чем меньше ионов открывает данный реактив, тем выше его избирательность.



**Групповые реакции (реагенты)** позволяют обнаруживать целую группу ионов или каких-то соединений.

Например: катионы II группы - групповой реагент  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



Требования к групповым реагентам (реакциям):

1. Они должны осаждать целую группу ионов практически полностью; образовавшиеся осадки должны быть плохо растворимыми соединениями.
2. Избыток группового реагента не должен отрицательно сказываться на дальнейшем ходе анализа.
3. Выпавший осадок должен хорошо растворяться в растворителе (кислоте, щелочи и т.д.).

### Задания для самоконтроля:

1. Дать определение –аналитическая реакция, аналитический сигнал.
2. Характерными признаками аналитической реакции является:
  - а) выпадение осадка    б) растворение осадка
  - в) выделение теплоты    г) выделение газа
3. Реакции, позволяющие избирательно открывать сразу несколько ионов, называются:
  - а) групповыми                      б) специфическими      в) селективными
4. При микроанализе анализируемое вещество берут объемом:
  - а) 10-10 мл              б)  $0,1-10^{-4}$ мл                      в) 1-10 мл
5. Образец растворили в растворителе:
  - а) анализ «мокрым» путем
  - б) анализ «сухим» путем
  - в) метод растирания

## **Лекция 2 МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ. КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ**

План:

1. Методы разделения, концентрирования и выделения веществ.
2. Сульфидная классификация катионов
3. Кислотно-основная классификация катионов.
4. Аммиачно-фосфатная классификация.
5. Классификация анионов.

### **1. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ**

**Разделение** – это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяют друг от друга.

**Концентрирование** – это такая операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации (количества) микрокомпонента к концентрации (количеству) макрокомпонента (или основы).

Различают: *абсолютное концентрирование* - это перевод микрокомпонента из большой массы образца в малую массу. При этом повышается концентрация микрокомпонента. *Относительное концентрирование* – это увеличение отношения между количествами микрокомпонента и макрокомпонента.

Методы разделения и концентрирования основаны на использовании различий в свойствах компонентов анализируемой системы, например растворимость, температура кипения. Скорость движения частиц и др. к числу наиболее распространенных методов относятся следующие:

**Методы испарения** (упаривание, перегонка, сублимация) – основы, в которой содержится концентрируемый компонент. *Упаривание* – испарение основы, при которой ее часть остается в системе по окончании процесса

испарения. *Выпаривание* – испарение основы, при котором, последняя удаляется полностью.

| <i>Метод</i>            | <i>Цель</i>                                                            | <i>Краткая характеристика метода и основные понятия</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Маскирование</b>     | Устранение мешающего влияния посторонних ионов или примесей            | <b>Маскирование</b> - снижение концентрации мешающего компонента путем перевода его в малорастворимое или прочное комплексное соединение. Вещество, которое использует для маскирования компонента, называют <b>маскирующим агентом</b> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Концентрирование</b> | Увеличение концентрации микрокомпонента с последующим его определением | <b>Концентрирование</b> можно провести отгонкой, выпариванием, экстракцией, хроматографическими методами, соосаждением.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Осаждение</b>        | Разделение неорганических ионов и концентрирование                     | Основано на различной растворимости соединений. Используют органические и неорганические осадители.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>Соосаждение</b>      | Концентрирование микропримесей                                         | <b>Соосаждение</b> - процесс перехода в осадок веществ, которые в условиях анализа должны быть растворимыми, т.е. при образовании осадка из раствора захватываются растворимые вещества.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Экстракция</b>       | Разделение компонентов или их концентрирование                         | <b>Экстракция</b> - это физико-химический процесс разделения (переноса) растворенного вещества между двумя несмешивающимися фазами (обычно водой и органическим растворителем). Соединение, ответственное за образование экстрагируемого соединения называют <b>экстрагентом</b> . Органическую фазу, отделенную от водной фазы и содержащую экстрагированные соединения, называют <b>экстрактом</b> . Обратный переход вещества из органической фазы в водную, называют <b>реэкстракцией</b> , а раствор, используемый для этого - <b>реэкстрагентом</b> .<br>Метод широко применяется при извлечении различных компонентов из растительного и минерального сырья, для выделения газов из металлов и сплавов при высоких температурах, для отделения одних компонентов раствора от других и т.д. |

|                      |                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Сорбция</b>       | Разделение компонентов или их концентрирование | <p><b>Сорбция</b> - процесс поглощения газов, паров и растворённых веществ твёрдыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Поглощаемое вещество называют <b>сорбтивом</b>, вещество, уже поглощенное <b>сорбитом</b>. Процесс, обратный сорбции, называют <b>десорбцией</b>. В зависимости от механизма взаимодействия веществ с сорбентами различают следующие виды сорбции: <b>адсорбция</b> - поглощение поверхностью твёрдого сорбента (адсорбента); <b>абсорбция</b> - поглощение всем объемом сорбента (жидким абсорбентом); <b>хемосорбция</b> - сорбция, сопровождающаяся образованием химических связей между сорбентом и сорбируемым соединением; <b>распределение веществ</b> между двумя несмешивающимися фазами (растворителем и жидкой фазой на сорбенте); <b>капиллярная конденсация</b> - образование жидкой фазы в порах капиллярах твёрдого сорбента при поглощении паров.</p> <p>Из сорбционных методов наиболее часто применяют <i>избирательную адсорбцию</i> – в качестве сорбента используют твёрдые фазы с высокоразвитой поверхностью – активированный уголь, кремнезем (силикагель), оксиды и гидроксиды металлов, их соли, синтетические полимерные вещества и др. Пример – очистка водопроводной воды, разделение и определение благородных металлов.</p> |
| <b>Хроматография</b> | Разделение компонентов или их концентрирование | <p><b>Хроматография</b> - метод разделения сложных смесей на отдельные компоненты, основанный на различном распределении компонентов между двумя фазами - подвижной и неподвижной (сорбентом).</p> <p>Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной фазы, называют <b>элюентом</b>, а подвижную фазу, содержащую разделённые компоненты - <b>элюатом</b>.</p> <p><b>Элюирование</b> - процесс перемещения вещества вместе с элюентом. Разделение сопровождается многократным повторением процессов сорбции и десорбции.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Адсорбционная хроматография</b> - основана на различии в адсорбируемости веществ твёрдым сорбентом.</li> <li>- <b>Распределительная хроматография</b></li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

|                     |                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     |                                                  | <p>основана на различии в растворимости сорбатов в несмешивающихся между собой неподвижной и подвижной фазах или на различии в стабильности образующихся комплексов.</p> <p>- <b>Ионообменная хроматография</b> основана на разной способности веществ к ионному обмену с неподвижной фазой.</p> <p>В хроматографах для непрерывной регистрации концентраций компонентов, выходящих из колонки, используют <b>детектор</b>.</p> <p>Применяются: ионообменная хроматография - умягчения воды, очистка соков, витаминов, извлечения цветных металлов; разделение сложных смесей (аминокислот, редкоземельных металлов). Распределительная хроматография - метод используется в промышленности для анализа смесей углеводородов (получаемых при переработке нефти), аминов, жирных кислот, хлорорганических и др. пестицидов.</p> |
| <b>Электрофорез</b> | Разделение компонентов электрохимическим методом | <p><b>Электрофорез</b> - это метод, основанный на различиях в скоростях движения частиц разного заряда, формы и размера в электрическом поле.</p> <p>Метод эффективен при разделении низкомолекулярных, высокомолекулярных веществ, например, смеси белков, аминокислот, коллоидных частиц и т.д.</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Сублимация</b>   | Очистка вещества                                 | Переход вещества из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Осмоз</b>        |                                                  | Метод разделения, основан на проникновении молекул и ионов через мембрану, непроницаемую для коллоидных частиц.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Флотация</b>     |                                                  | Метод основан на различном смачивании веществ жидкостями.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

**Озоление** – метод, при котором исходный анализируемый материал путем термической обработки на воздухе превращают в минеральный остаток- золу. Метод часто используют при анализе лекарственного сырья.

**Осаждение и соосаждение** – одновременное осаждение обычно растворимого микрокомпонента с выпадающим в осадок макрокомпонентом из одного и того же раствора вследствие образования смешанных

кристаллов, адсорбции и т.д. Методы используют для концентрирования веществ, содержащихся в растворе в микроколичествах.

**Кристаллизация** – метод, применяемый для концентрирования примесных веществ (например, метод зонной плавки).

## **2. СУЛЬФИДНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ**

В связи с применением различных групповых реагентов сформировались и различные *аналитические классификации катионов по группам или химические методы качественного анализа катионов*: сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная, кислотно-основная классификация (наиболее часто применяемые).

Использование групповых реагентов позволяет создавать различные системы классификации катионов и анионов. Русский химик Н.А. Меншуткин в 1871г создал *сульфидную классификацию катионов*, которая построена на свойствах и реакциях катионов и их соединений - по признаку растворимости. Все катионы разделены на 5 групп.

### ***Сероводородная (сульфидная) классификация катионов***

| Группа | Катионы                                                                           | Групповой реагент       |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| I      | $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$                                             | Группового реагента нет |
| II     | $Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$                                                 | $(NH_4)_2CO_3$          |
| III    | $Al^{3+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Co^{2+}$ | $(NH_4)_2S$             |
| IV     | $Cu^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Bi^{3+}$<br>$Hg_2^{2+}$ , $Ag^+$ , $Pb^{2+}$ | $H_2S + HCl$            |
| V      | $Sn^{2+}$ , $Sn^{4+}$ , $Sb^{3+}$ , $Sb^{5+}$ , $As^{3+}$ , $As^{5+}$             | $Na_2S$                 |

#### **1 группа** $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$ , $Li^+$ , $Rb^+$ , $Cs^+$ .

Катионы этой группы бесцветны. Большинство солей растворимо в воде. Хорошо растворимы фосфаты, хлориды, нитраты, сульфаты, карбонаты, гидроксиды. **Не имеют группового реагента.**

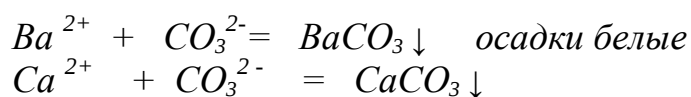
Летучие соли калия окрашивают пламя в фиолетовый цвет, натрий - в интенсивно-желтый, соли аммония пламя не окрашивают.

**II группа**  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ .

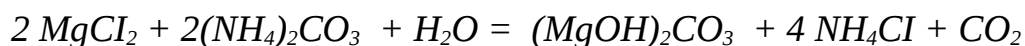
**Магний иногда относят к I группе.**

Большинство солей этих металлов бесцветны и мало растворимы в воде. Нерастворимы в воде: гидроксиды, сульфиды, карбонаты, фосфаты, оксалаты. Растворимы в воде: хлориды, бромиды, нитриты, нитраты, сульфаты, ацетаты, иодиды. Барий окрашивает пламя в желто-зеленый; кальций - кирпично-красный цвета. Летучие соли магния пламя не окрашивают.

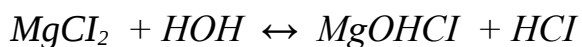
***Групповой реагент на 2 группу -  $(NH_4)_2CO_3$  - карбонат аммония.***



При действии карбоната аммония на соли Mg выпадает белый осадок основной соли:



Образование  $(MgOH)_2CO_3$  обусловлено гидролизом соли Mg:



Осадок растворим в разбавленных кислотах и солях аммония.

**Условия осаждения групповым реагентом:**

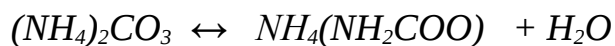
1. Осаждение следует вести в присутствии  $NH_4OH$ , т.к. карбонат аммония в водном растворе подвергается гидролизу.



Добавление  $NH_4OH$  подавляет гидролиз, равновесие смещается в сторону образования анионов  $CO_3^{2-}$ . Этим достигается полнота осаждения.

2. Осаждение ведут в присутствии  $NH_4Cl$ , чтобы катионы Mg оставить в растворе вместе с катионами I группы.

3. Осаждение ведут при нагревании до 70 С. Т.к. при хранении



*карбамат аммония*

Нагревание смещает равновесие влево, в сторону образования  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Кроме того, нагревание способствует образованию более крупнокристаллических осадков  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ .

### III группа. $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ .

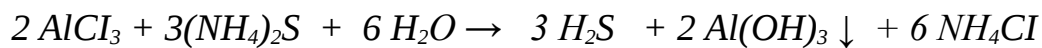
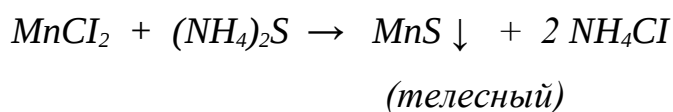
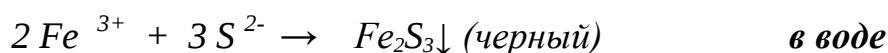
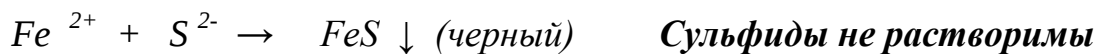
Постоянную степень окисления имеют только катионы алюминия и цинка. Большинство из них имеют характерный цвет:  $\text{Fe}^{2+}$  - бледно-зеленый,  $\text{Fe}^{3+}$  - желтый,  $\text{Mn}^{2+}$  - бледно-розовый,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  - бесцветны. Железо окрашивает пламя в желто-бурый, марганец - в фиолетовый, цинк и алюминий пламя не окрашивают.

Их сульфаты, хлориды, нитриты, нитраты растворимы в воде. Мало растворимы в воде - карбонаты, фосфаты и сульфиды.

Соли катионов 3 группы подвергаются гидролизу, проявляют окислительно-восстановительные свойства. Гидроксиды 3 группы не растворимы в воде. Гидроксиды Fe и Mn обладают слабо выраженными основными свойствами, а гидроксиды Al, Zn - амфотерными свойствами.

У железа и цинка выражена способность к комплексообразованию.

**Групповой реагент на 3 группу - сульфид аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .**



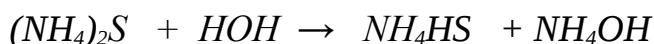
(белый)- не растворим в воде.

Сульфиды хорошо растворяются в разбавленной соляной кислоте, например:  $\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$

Сульфиды с небольшим значением ПР ( $\text{MnS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ) растворяются и в слабой уксусной кислоте, например:  $\text{MnS} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{S}$

Условия осаждения групповым реагентом:

1. Осаждение следует вести в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  для нейтрализации свободных кислот и для подавления гидролиза группового реагента:



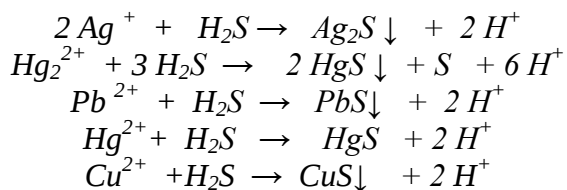
2. Осаждение следует вести в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для предотвращения образования коллоидных растворов.

3. При нагревании.

**IV группа –  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$** 

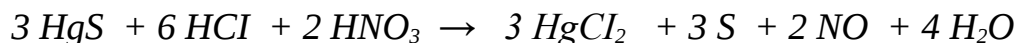
Постоянную степень окисления имеют только катион серебра. Все катионы этой группы бесцветны, кроме  $\text{Cu}^{2+}$ - голубой цвет. Медь окрашивает пламя в синий или зеленый цвет, свинец - в бледно-голубой, серебро и ртуть пламя не окрашивают. Растворимы в воде являются нитраты, почти все сульфаты, хлориды (кроме хлоридов 1 подгруппы и сульфата свинца). Нерастворимы фосфаты, карбонаты, сульфиды и некоторые иодиды. Соли катионов IV группы подвергаются гидролизу.

**Групповой реагент –  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{HCl}$ .** Сероводород осаждает катионы IV группы в виде труднорастворимых сульфидов черного цвета:



Сульфиды растворяются только в кислотах - окислителях, например в разбавленной  $\text{HNO}_3$ :  $3 \text{CuS} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 3 \text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$

$\text{HgS}$  растворим только в “царской водке”:



IV группа делится на 2 подгруппы:

**1 подгруппа –  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .** Хлориды труднорастворимы в воде.  
Реагент  $\text{HCl}$ .

**2 подгруппа –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .** Хлориды растворимы в воде.

Условия осаждения групповым реагентом:

1. Осаждение вести в присутствии HCl (pH = 0,5)
2. Осаждение следует вести из горячего раствора, чтобы избежать образования коллоидных растворов.

**V группа –  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$** . Групповой реагент  $Na_2S$ .

Сульфиды растворимы в многосернистом аммонии -  $(NH_4)_2S_2$ .

### **3. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ**

| Группа | Катионы                                                                           | Групповой реагент                |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| I      | $K^+$ , $Na^+$ , $NH_4^+$                                                         | Группового реагента нет          |
| II     | $Hg_2^{2+}$ , $Ag^+$ , $Pb^{2+}$                                                  | Растворы HCl                     |
| III    | $Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Sr^{2+}$                                                 | Растворы $H_2SO_4$               |
| IV     | $Al^{3+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Sn^{2+}$ , $Sn^{4+}$ , $As^{3+}$ , $As^{5+}$ | NaOH в присутствии $H_2O_2$      |
| V      | $Sb^{3+}$ , $Sb^{5+}$ , $Bi^{3+}$ , $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Mn^{2+}$ , $Mg^{2+}$ | Раствор NaOH или раствор аммиака |
| VI     | $Cu^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Co^{2+}$                                     | Раствор аммиака (25%)            |

#### **Действие групповых реактивов по кислотно-основной классификации**

| Группа | Катионы                                                | Групповой реагент | Наблюдаемый эффект                                                          | Реакции                                                                                                   |
|--------|--------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1      | $Li^+$ ,<br>$Na^+$ ,<br>$K^+$ ,<br>$NH_4^+$            | нет               | -                                                                           | -                                                                                                         |
| II     | $As^{3+}$ ,<br>$Hg_2^{2+}$ ,<br>$Pb^{2+}$              | HCl               | $AgCl$ , $HgCl_2$ ,<br>РБС1 – белый осадок                                  | $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$                                                                            |
| III    | $Ca^{2+}$ ,<br>$Sr^{2+}$ ,<br>$Ba^{2+}$                | $H_2SO_4$         | $CaSO_4$ , $SrSO_4$ ,<br>$BaSO_4$ белый осадок                              | $Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4$ ,                                                                |
| IV     | $Zn^{2+}$ ,<br>$Al^{3+}$ ,<br>$Sn^{2+}$ ,<br>$Cr^{3+}$ | NaOH              | выпадают осадки амфотерных гидроксидов, растворимые в избытке раствора NaOH | $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$<br>$Zn(OH)_2 + 2OH^- (\text{избыток}) \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$ |
| V      | $Mg^{2+}$ ,<br>$Fe^{2+}$ ,<br>$Fe^{3+}$                | NaOH              | осадки гидроксидов, нерастворимые в избытке раствора NaOH, но               | $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$                                                                    |

|    |                                                                                    |                                      |                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    |                                                                                    |                                      | растворимые в уксусной и минеральных кислотах.                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| VI | $\text{Cu}^{2+}$ ,<br>$\text{Cd}^{2+}$ ,<br>$\text{Co}^{2+}$ ,<br>$\text{Ni}^{2+}$ | $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{конц}}$ | выпадают осадки основных солей и гидроксид кобальта, растворимые в избытке группового реактива с образованием аммиачных комплексов                                                  | $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{CuOHCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$<br>$\text{CuOHCl} + \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{изб})} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{OH}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$<br>$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3_{(\text{изб})} \rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$                                                                                                                                                                                                                                 |
|    |                                                                                    | Добавление $\text{Na}_2\text{CO}_3$  | $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ - остаются в растворе;<br>$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ - выпадают в виде гидроксидов;<br>остальные катионы в виде карбонатов | $2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{Na}^+ + \text{CO}_2 \uparrow$<br>$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{Na}^+ + \text{CO}_2 \uparrow$<br>$\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{Na}^+ + \text{CO}_2 \uparrow$<br>$\text{Mg}^{2+} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MgCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+$<br>$\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+$ |

#### **4. АММИАЧНО-ФОСФАТНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ**

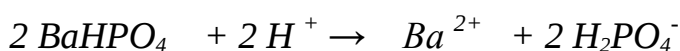
| Группа | Катионы                                                                                                                                                                                     | Групповой реагент                                                   |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| I      | $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$                                                                                                                                              | Группового реагента нет                                             |
| II     | $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в водном растворе аммиака (25%)       |
| III    | $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$                                                                                                | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , фосфаты растворимы в водном аммиаке |
| IV     | $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{As}^{5+}$                                                                             | $\text{HNO}_3$                                                      |
| V      | $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$                                                                                                                                       | $\text{HCl}$                                                        |

#### **5. КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ**

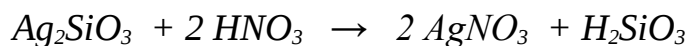
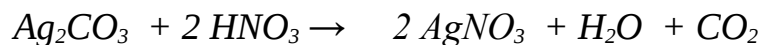
**1 группа -  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ .**

**Групповой реагент -  $\text{BaCl}_2$  в нейтральной или слабощелочной среде.**

Белые осадки  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaHPO}_4$ ,  $\text{BaSiO}_3$ ,  $\text{BaSO}_3$  легко растворимы в разбавленных кислотах (исключение  $\text{BaSO}_4$ ):

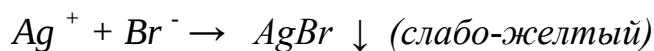


С раствором  $\text{AgNO}_3$  образуют осадки  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (белый),  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (желтый),  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$  (желтый). Соль  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  растворима в воде. Серебряные соли анионов 1 группы растворяются в 2Н растворе азотной кислоты:



**II группа –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Групповой реагент –  $\text{AgNO}_3$ .**

Серебряные соли ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ) мало растворимы как в воде, так и в разбавленной азотной кислоте:



Нерастворимость солей серебра анионов 2 группы в разбавленной азотной кислоте является характерным отличием от анионов 1 группы. С раствором  $\text{BaCl}_2$  анионы 2 группы осадка не образуют.

**III группа –  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$**

Характеризуется тем, что бариевые и серебряные соли растворимы в воде, поэтому  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  не осаждают анионов 3 группы. Следовательно, **группового реагента нет.**

### Качественные реакции на катионы и анионы

| Ион       | Название и формула реактива                                      | Внешний эффект                                                                |
|-----------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| $K^+$     | гексанитрохромат (II) натрия и свинца                            | чёрные кубические кристаллы                                                   |
| $K^+$     | гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$              | жёлтый кристаллический осадок                                                 |
| $Na^+$    | антимонат калия $KH_2SbO_4$ нейтральная среда                    | белый мелкокристаллический осадок                                             |
| $Na^+$    | Пинкванилапетат $Zn[(UO_2)_3(CH_3COO)_8]$                        | жёлтые октаэдрические и тетраэдрические кристаллы                             |
| $NH_4^+$  | <b><i>NaOH</i></b>                                               | выделяется характерный запах аммиака                                          |
| $NH_4^+$  | <b><i>реактив Несслера</i></b><br>( $K_2[HgJ_4] \cdot 2 H_2O$ ). | Образуется осадок красно-бурого цвета                                         |
| $Ca^{2+}$ | <b><i>(NH_4)_2C_2O_4</i></b>                                     | осадок белого цвета                                                           |
| $Pb^{2+}$ | <b><i>KJ</i></b>                                                 | осадок жёлтого цвета                                                          |
| $Ba^{2+}$ | <b><i>K_2CrO_4</i></b><br><b><i>K_2Cr_2O_7</i></b>               | осадок жёлтого цвета                                                          |
| $Zn^{2+}$ | <b><i>K_4[Fe(CN)_6]</i></b><br>(жёлтая кровавая соль)            | <b><i>белый осадок</i></b>                                                    |
| $Zn^{2+}$ | <b><i>H_2S</i></b>                                               | <b><i><math>Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS + 2H^+</math></i></b> белый осадок |
| $Zn^{2+}$ | Дитизон(дифенилтиокарбазон)                                      | пурпурно-красная окраска                                                      |
| $Cu^{2+}$ | <b><i>NH_3</i></b>                                               | <b><i>ярко-синий раствор</i></b>                                              |
| $Cu^{2+}$ | <b><i>K_4[Fe(CN)_6]</i></b><br>(жёлтая кровавая соль)            | красно-коричневый осадок                                                      |
| $Cu^{2+}$ | <b><i>KJ</i></b>                                                 | <b><i>белый осадок при добавлении <math>Na_2S_2O_3</math></i></b>             |
| $Fe^{3+}$ | <b><i>KSCN</i></b>                                               | образование кроваво-красного раствора                                         |
| $Fe^{3+}$ | <b><i>K_2[Fe(CN)_6]</i></b><br>(жёлтая кровавая соль)            | темно-синий осадок                                                            |
| $Fe^{2+}$ | <b><i>K_4[Fe(CN)_6]</i></b><br>(красная кровавая соль)           | темно-синий осадок                                                            |
| $Ni^{2+}$ | Диметилглиоксим- реактив Чугаева                                 | ало-красный осадок                                                            |
| $Cd^{2+}$ | <b><i>K_4[Fe(CN)_6]</i></b>                                      | белый осадок                                                                  |
|           |                                                                  |                                                                               |

|             |                                                                                     |                                   |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $Cd^{2+}$   | Литизон<br>(дифенилтиокарбазон)                                                     | фиолетовый цвет                   |
| $Al^{3+}$   | <b>Ализапин-1.2-<br/>диоксиантрахинон</b>                                           | осадок ярко-красного цвета        |
| $Cr^{3+}$   | <b><math>H_2O_2</math>, <math>Cl_2</math>, <math>KMnO_4</math> –<br/>окислители</b> | переход окраски зелёный- жёлтый   |
| $Cl^-$      | <b><math>Hg_2(NO_3)_2</math></b>                                                    | белый осадок                      |
| $Cl^-$      | <b><math>AgNO_3</math></b>                                                          | осадок белого цвета               |
| $SO_4^{2-}$ | <b><math>BaCl_2</math></b>                                                          | осадок белого цвета               |
| $CH_3COO^-$ | <b><math>H_2SO_4</math></b>                                                         | запах уксусной кислоты            |
| $NO_3^-$    | <b><math>(C_6H_5)_2NH</math> Дифениламин</b>                                        | Синее окрашивание                 |
| $CO_3^{2-}$ | <b><math>HCl</math></b>                                                             | Выделение $CO_2 \uparrow$         |
| $PO_4^{3-}$ | <b>магнезиальная смесь,<br/><math>(MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3)</math></b>               | белый мелкокристаллический осадок |

### Задания для самоконтроля:

- Какие катионы относятся к 1 группе катионов согласно: а) сульфидной классификации, б) кислотно-основной классификации; в) аммиачно-фосфатной классификации? Приведите наличие группового реагента (если имеется).
- Какие катионы относятся к III группе катионов согласно: а) сульфидной классификации, б) кислотно-основной классификации; в) аммиачно-фосфатной классификации? Приведите наличие группового реагента (если имеется).
- В какой цвет окрашивается пламя, при внесении элементов: а) натрий; б) медь; в) кальций; г) стронций; д) свинец?
- Какими реактивами можно открыть катионы железа (III)? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.
- Какими реактивами можно открыть иодид-ионы? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

### **Лекция 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА (ЧАСТЬ 1)**

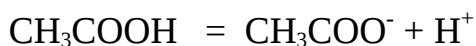
План:

1. Степень и константа диссоциации. Сильные электролиты в растворах.
2. Ионное произведение воды. Гидролиз солей в аналитической химии. Амфотерность.
3. Буферные растворы и их роль в аналитической химии.

#### **1. СТЕПЕНЬ И КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ. СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В РАСТВОРАХ**

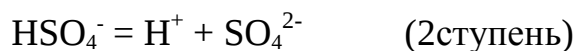
##### **Диссоциация солей, кислот, оснований**

*Кислотами* - называют электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве катионов только ионы водорода.



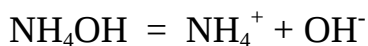
Кислоты в воде диссоциируют на ионы водорода и кислотные остатки - анионы. *Основность кислот* определяется числом ионов водорода, которые образуются при диссоциации одной ее молекулы.

Двух и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:

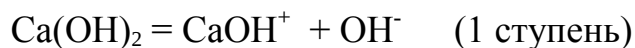


Диссоциация многоосновной кислоты протекает главным образом по 1 ступени, в меньшей мере по 2 ступени и лишь в незначительной степени по третьей.

*Основаниями* называются электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве анионов только гидроксид - ионы.



*Кислотность основания* определяют числом гидроксильных групп в его молекуле. Двух и многоосновные основания диссоциируют ступенчато:

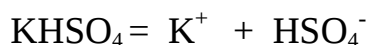


**Соли** - электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов (относится и катион аммония  $\text{NH}_4^+$ ) и анионы кислотных остатков.



В зависимости от состава различают следующие типы солей: средние, кислые, основные, двойные и комплексные.

Диссоциация кислых солей:



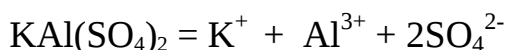
Анионы кислых солей подвергаются дальнейшей диссоциации. Т.е. кислые соли диссоциируют ступенчато: вначале отщепляются ионы металла, а затем ионы водорода.

Диссоциация основных солей:

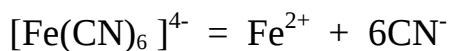


Катионы основных солей подвергаются дальнейшей диссоциации, т.е. основные соли также диссоциируют ступенчато.

Двойные соли:



Комплексные соли:



### Степень диссоциации.

Растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации.

*Степень диссоциации ( $\alpha$ ) - это отношение числа распавшихся на ионы молекул  $n$  к общему числу растворенных молекул  $N$ :*

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Степень диссоциации определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если диссоциация отсутствует, то  $\alpha = 0$ , если электролит полностью распадается на ионы, то  $\alpha = 1$  или 100%. Если же  $\alpha = 70\%$ , то это означает, что из 100 молекул данного электролита 70 распалось на ионы.

Основываясь на значение степени диссоциации, электролиты делятся:

>30 % - сильные электролиты;

от 3 до 30 % - средние электролиты;

<3 % - слабые электролиты.

*На степень диссоциации влияют следующие факторы:*

1. Природа растворителя.

2. Природа растворенного вещества.

3. Температура. У сильных электролитов с повышением температуры степень диссоциации уменьшается, у слабых электролитов - проходит через максимум (в области 60 °C).

4. Концентрация растворов. С увеличением концентрации раствора степень диссоциации уменьшается.

5. Наличие одноименных ионов. Добавление одноименных ионов уменьшает степень диссоциации.

### Характеристика сильных и слабых электролитов

*Сильные электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы.*

**Слабые электролиты** - при растворении в воде диссоциируют на ионы лишь частично.

| Класс электролита      | Сильные электролиты                                                                                                                        | Слабые электролиты                                                                                                                         |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Соли                   | Большинство солей. Практически все соли с однозарядными катионами                                                                          | Галогениды некоторых металлов ( $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ ); некоторые соли многоосновных органических кислот |
| Кислоты                | $\text{HCl}$ , $\text{HBr}$ , $\text{HI}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HClO}_3$ , $\text{HClO}_4$ , $\text{HMnO}_4$ | Остальные слабые                                                                                                                           |
| Основания              | Гидроксиды элементов групп IA ( $\text{Li}$ – $\text{Fr}$ ) и IIA ( $\text{Ca}$ – $\text{Ra}$ )                                            | Остальные слабые                                                                                                                           |
| Комплексные соединения | Имеющие внешнюю сферу                                                                                                                      | Не имеющие внешней сферы                                                                                                                   |

### **Константа диссоциации**

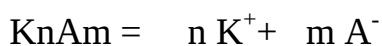
Электролитическая диссоциация - это обратимый процесс. А ко всякому обратимому процессу применим закон действующих масс.

Например, диссоциация уксусной кислоты:



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

Это выражение носит название константы диссоциации. В общем виде для диссоциации электролита:



$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{K}^+]^n \cdot [\text{A}^-]^m}{[\text{KnAm}]}$$

$[\text{K}^+]$  - концентрация катиона;  $[\text{A}^-]$  - концентрация аниона;  $[\text{KnAm}]$  - концентрация недиссоциированных молекул.

Константа диссоциации зависит:

- от природы электролита и растворителя;
- от температуры.

Но не зависит от концентрации электролита в растворе.

Связь между константой и степенью диссоциации электролита:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C$$

Это уравнение называется **законом разведения (разбавления) Оствальда**.

Если степень диссоциации мала, то  $K = \alpha^2 C$  и

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Степень диссоциации возрастает с уменьшением концентрации электролита в растворе.

Константа диссоциации характеризует силу кислот и оснований: чем больше константа, тем сильнее диссоциируют слабые электролиты в водном растворе.

### **Теория Дебая - Хюккеля.**

Сильные электролиты закону действующих масс не подчиняются, константа диссоциации не является постоянной величиной при различных концентрациях.

Это неподчинение объясняет **теория сильных электролитов, предложенная Дебаем и Хюккелем (1923)**. Согласно этой теории, сильные электролиты в водных растворах нацело диссоциируют на ионы. В этом случае концентрация ионов в растворе большая. Между противоположно заряженными ионами действуют электростатические силы притяжения. В результате, каждый ион окружается “ионной атмосферой”, состоящей из ионов противоположного заряда. Например, в растворе хлорида натрия вокруг движущихся ионов  $\text{Na}^+$  создается атмосфера из хлорид ионов  $\text{Cl}^-$ , и наоборот, вокруг  $\text{Cl}^-$  - создается ионная атмосфера из  $\text{Na}^+$ . Это уменьшает подвижность ионов.

Межионные силы понижают активность ионов. Для учета этого влияния введен термин “активность”.

***Активностью** иона или молекулы(a) называется их концентрация, соответственно которой они действуют в химических реакциях.*

Отношение активности к концентрации называют *коэффициентом активности (f)*:

$$f = a/c \quad \text{или} \quad a = f \cdot c$$

Коэффициент активности иона определяется ионной силой раствора.

**Ионная сила раствора ( $\mu$ )** - равна полусумме произведений молярных концентраций всех присутствующих ионов на квадраты их зарядов.

$$\mu = 1/2 \cdot (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots C_n \cdot Z_n^2)$$

где  $C_1, C_2, \dots, C_i$  - концентрация ионов;  $Z_1, Z_2, \dots, Z_i$  - их заряды.

Для очень разбавленных растворов (0,01 - 0,05M) зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора выражается формулой Дебая - Хюккеля:

$$\lg f = - 0,5 Z^2 \sqrt{\mu}$$

## **2. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ**

Вода является слабым электролитом. Чистая вода плохо проводит электрический ток. Однако вода диссоциирует на водородные и гидроксильные ионы:



Константа диссоциации воды:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (\text{при } 22^\circ\text{C})$$

Т.к. вода диссоциирована мало, то в уравнение концентрацию воды  $[\text{H}_2\text{O}]$  можно считать величиной const:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{б}} \\ \text{const}$$

Следовательно,  $K_{\text{б}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$  моль/л - **ионное произведение воды**

Смысл этого выражения в следующем: как бы не менялись концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , их произведение во всяком водном растворе

сохраняет постоянное значение, равное  $1 \cdot 10^{-14}$  при  $22^\circ \text{C}$ . При повышении температуры ионное произведение воды быстро возрастает.

В чистой воде:  $[H^+] = [OH^-] = K_b = 1 \cdot 10^{-14} = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л

Чистая вода имеет нейтральную реакцию.

*Растворы, в которых концентрация ионов водорода равна  $10^{-7}$  моль/л называются **нейтральными растворами**.*

Если к чистой воде добавить кислоты, то  $[H^+] > 10^{-7}$ , а  $[OH^-] < 10^{-7}$ , в этом случае раствор будет **кислым**. Если к воде добавить щелочь, тогда  $[H^+] < 10^{-7}$ , а  $[OH^-] > 10^{-7}$  - будет **щелочной раствор**.

Зная, концентрацию водородных ионов  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/л, можно рассчитать  $[OH^-]$ :

$$[OH^-] = \frac{K_b}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л}$$

### **Водородный показатель.**

По предложению датского ученого Серенсена вместо значений  $[H^+]$  используют значения водородного показателя рН.

**Водородным показателем рН** называют десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком.

$$\text{pH} = -\lg [H^+] \quad [H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

С помощью рН реакция растворов характеризуется так:

нейтральная среда:  $\text{pH} = 7$

кислая среда:  $\text{pH} < 7$

щелочная среда:  $\text{pH} > 7$

По аналогии рН введен показатель рОН.

**Гидроксильным показателем рОН** называют десятичный логарифм концентрации гидроксильных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pOH} = -\lg [OH^-] \quad [OH^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{Отсюда} \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

Водородный показатель имеет важное значение для понимания большинства процессов, протекающих в жидкой фазе. Ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  являются гомогенными катализаторами многих реакций. Величина pH может служить критерием силы кислоты или основания.

## ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

### Основные типы гидролиза солей

*Взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называют **гидролизом соли**.*

Возможность и характер протекания гидролиза определяется природой кислоты и основания, из которых образована соль. Возможны следующие случаи гидролиза:

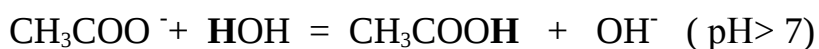
**1.ГИДРОЛИЗ ПО АНИОНУ.** Ему подвергаются соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaClO}$ ).

При гидролизе создается щелочная среда ( $\text{pH} > 7$ ).

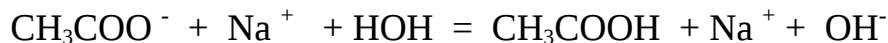
Например:  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$

Пользуясь, правилом составления ионно-молекулярных уравнений, запишем:

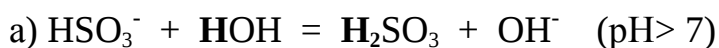
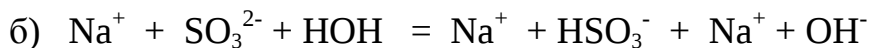
а) сокращенное ионное уравнение гидролиза:



б) ионное уравнение гидролиза:



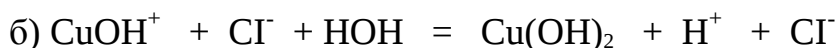
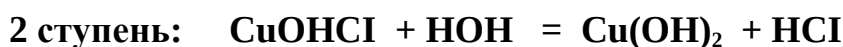
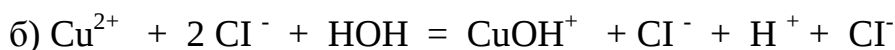
Гидролиз многозарядного иона протекает ступенчато и при обычных условиях главным образом по 1 ступени. Например:





## **2. ГИДРОЛИЗ ПО КАТИОНУ.**

Ему подвергаются соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ). Среда при гидролизе кислая ( $\text{pH} < 7$ ).



## **3. ГИДРОЛИЗ ПО КАТИОНУ И АНИОНУ.**

Гидролизуются соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. ( $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2$ )

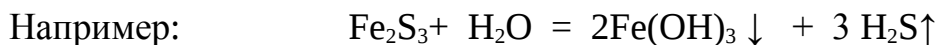


Гидролиз протекает интенсивно. Среда гидролиза нейтральная ( $\text{pH} = 7$ ).

### ***Особые случаи гидролиза:***

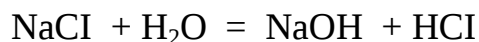
а) соль образована многокислотным основанием и многоосновной кислотой

( $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ ). Разложение солей под действием воды происходит полностью.



Полное смещение равновесия в сторону прямой реакции связано с тем, что продукты реакции не только слабые электролиты: один выпадает в осадок, а другой является летучим веществом. Указанные соли, поэтому не могут существовать в присутствии воды.

б) соль образована сильным основанием и сильной кислотой ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}$  и др.) гидролизу не подвергается. Реакция среды в растворах нейтральная. Например:



В данном случае имеется лишь один слабый электролит в левой части уравнения. Следовательно, равновесие полностью смещено в сторону обратной реакции, т.е. гидролиз не протекает.

### **Степень и константа гидролиза.**

Количественно гидролиз характеризуется степенью и константой гидролиза.

**Степень гидролиза  $h$**  - это отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу  $C_g$  к исходной концентрации растворенных молекул электролита.

$$h = \frac{C_g}{C}$$

$C_g$  – концентрация гидролизованной части соли;  $C$  – общая концентрация растворенной соли.

Степень гидролиза не велика. Причина в том, что один из участников реакции – вода, является очень слабым электролитом.

Зависимость  $h$  и ионным произведением воды:

$$h = \sqrt{\frac{K_b}{C \cdot K_k}}$$

где  $K_b$  - ионное произведение воды;  $C$  - концентрация;  $K_k$  - константа кислоты.

Из уравнения следует, что степень гидролиза тем больше:

- 1) чем больше ионное произведение воды, т.е. чем больше температура.
- 2) чем меньше  $K_k$ , т.е. чем слабее кислота (основание), которая образуется в результате гидролиза соли.
- 3) чем меньше концентрация, т.е. чем больше разбавлен раствор.

Таким образом, чтобы усилить гидролиз соли, надо разбавить раствор соли и нагреть его.

### Расчет константы гидролиза и степени гидролиза солей

| Гидролизующие соли                                                                                     | К гидролиза<br>(константа гидролиза)                                                        | h гидролиза<br>(степень гидролиза)                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Соль, образованная катионом слабого основания и анионом сильной кислоты ( <b>по катиону</b> )       | $K_{\text{гид.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{основ.}}}$                        | $h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{соли}}}}$  |
| 2. Соль, образованная катионом сильных оснований и анионом слабой кислоты ( <b>по аниону</b> )         | $K_{\text{гид.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кислоты}}}$                       | $h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{соли}}}}$  |
| 3. Соль, образованная катионом слабых оснований и анионом слабых кислот ( <b>по катиону и аниону</b> ) | $K_{\text{гид.}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кислоты}}}$ | $h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}}}}$ |

### Вычисление pH и pOH в растворах гидролизующих солей

|                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Соли, образованные катионами слабого основания и анионами сильной кислоты ( <b>по катиону</b> )       | $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ или<br>$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{соли}}$<br>$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$                                                                                                                                                             |
| 2. Соли, образованные катионами сильного основания и анионом слабой кислоты ( <b>по аниону</b> )         | $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ или<br>$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{соли}}$<br>$\text{pOH} = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$<br>$\text{pOH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{соли.}}$ |
| 3. Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты ( <b>по катиону и аниону</b> ) | $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}}$ или<br>$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}}$                                                                                                                                                                                            |
| 4. Соли, образованные анионами многоосновных кислот.                                                     | $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$ или<br>$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \text{p}C_{\text{соли}}$                                                                                                                                                                                            |

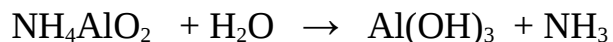
**Примечание:**  $\text{p}K_{\text{кисл.}} = -\lg K_{\text{кислоты}}$

$\text{p}K_{\text{осн.}} = -\lg K_{\text{основания}}$

$\text{p}C_{\text{соли}} = -\lg C_{\text{соли}}$

**Роль гидролиза в аналитической химии.** Положительное значение гидролиза заключается в его применении для разделения при анализе смеси I

- III групп и открытия элементов. С помощью гидролиза можно открыть присутствии, например, алюминия:

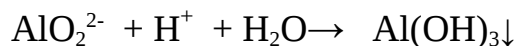
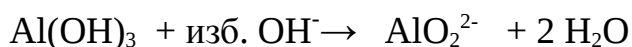


Отрицательную роль гидролиз играет при осаждении 2 и 3 групп катионов действием групповых реагентов. Процесс гидролиза может быть использован для регулирования кислотности и щелочности анализируемых растворов. Важную роль гидролиз играет в природе и в жизни живых организмов. Кроме того, гидролиз используется в химической, деревообрабатывающей промышленности, гидролиз отходов дает спирт, глюкозу, дрожжи; гидролиз жиров - мыло, глицерин; гидролиз используется при очистке питьевой воды.

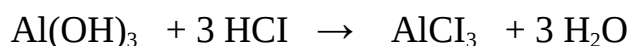
### Амфотерность

При анализе катионов 3 группы наблюдается явление амфотерности. Способность ряда элементов проявлять как кислотные, так и основные свойства называют явлением *амфотерности*, а гидроксиды - амфотерными или амфолитами.

В практике аналитической химии амфотерность позволяет производить разделение элементов. Например, в 3 группе, пользуясь амфотерностью, можно отделить  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  от всех остальных. Так,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  - амфотерны, а  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  - имеют слабоосновной характер. И если добавить к смеси этих гидроксидов избыток щелочи, то осадки амфотерных растворяются в ней и перейдут в раствор, остальные останутся в осадке. Но, если к отфильтрованному раствору с амфотерными электролитами добавить кислоты, они выпадут в осадок, в виде гидроксидов:



Но при добавлении избытка  $\text{HCl}$  произойдет снова растворение:



Поэтому такие элементы в кислых растворах находятся в виде катионов:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ; в щелочных растворах в виде анионов кислот -  $\text{AlO}_2^{2-}$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{CrO}_2^{2-}$  и т.д.

### **3. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

#### ***Механизм действия буферных систем. Типы буферных систем***

Для поддержания в исследуемом растворе постоянных значений pH используются буферные растворы.

Растворы, pH которых незначительно меняется от прибавления небольших количеств кислоты или щелочи почти не зависит от разбавления, называются **буферными растворами**.

Буферные растворы представляют собой смесь:

- а) слабой кислоты и ее соли;
- б) слабого основания и ее соли;
- в) растворов солей многоосновных кислот.

Наиболее часто применяемые буферные растворы следующие:

|                         |                                  |          |
|-------------------------|----------------------------------|----------|
| <i>Формиатная смесь</i> | <u><math>\text{HCOOH}</math></u> | pH = 3,7 |
|                         | $\text{HCOONa}$                  |          |

|                        |                                            |          |
|------------------------|--------------------------------------------|----------|
| <i>Ацетатная смесь</i> | <u><math>\text{CH}_3\text{COOH}</math></u> | pH = 4,7 |
|                        | $\text{CH}_3\text{COONa}$                  |          |

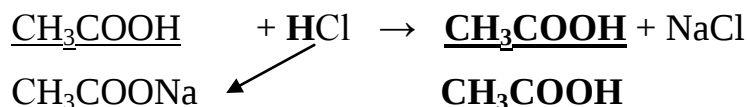
|                        |                                             |          |
|------------------------|---------------------------------------------|----------|
| <i>Фосфатная смесь</i> | <u><math>\text{NaH}_2\text{PO}_4</math></u> | pH = 6,6 |
|                        | $\text{Na}_2\text{HPO}_4$                   |          |

|                        |                                          |           |
|------------------------|------------------------------------------|-----------|
| <i>Аммиачная смесь</i> | <u><math>\text{NH}_4\text{OH}</math></u> | pH = 9,25 |
|                        | $\text{NH}_4\text{Cl}$                   |           |

Способность буферных растворов поддерживать постоянное значение pH объясняется тем, что при добавлении небольших количеств сильных кислот или щелочей. Образуются малодиссоциированные химические соединения.

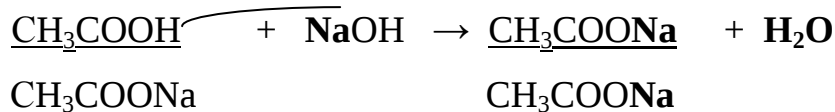
## Механизм действия буферных систем

### 1. Добавление сильной кислоты



Вместо добавленной сильной кислоты получилась слабая кислота и резкого изменения pH не происходит.

### 2. Добавление сильной щелочи



Образуется слабый электролит – вода и pH сохраняет свое значение.

## Количественные характеристики буферных систем

1. Уровень pH.
2. Область буферирования.
3. Буферная емкость.

1. Уровень pH – Система состоит из слабой кислоты и ее соли:

$$pH = pK_{\text{кислоты}} - \lg C_{\text{кислоты}} / C_{\text{соли}}$$

где  $pK$  – силовой показатель кислоты:  $pK = -\lg K_{\text{кислоты}}$

- буферные растворы, образованные слабыми основаниями и их солями

$$pOH = pK_{\text{основания}} - \lg C_{\text{основания}} / C_{\text{соли}}$$

зная, что  $pH + pOH = 14$ , отсюда

$$pH = 14 - pK_{\text{основания}} + C_{\text{основания}} / C_{\text{соли}}$$

2. Область буферирования. Это пределы pH, в которых pH может меняться при добавлении кислоты или основания. Область буферирования зависит от соотношения концентраций слабой кислоты и сопряженного основания: 10% кислоты 90% основания или наоборот 90% кислоты и 10% основания.

**3. Буферная емкость.** Способность сохранять постоянным значение pH характеризуется буферной емкостью. Она измеряется количеством моль-эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить, чтобы изменить pH буферного раствора на единицу. За единицу буферной емкости принимается емкость такого буфера, для изменения pH которого на единицу расходуется 1 л раствора с 1 соль-эквивалентов сильной кислоты или щелочи.

Буферная емкость зависит от концентрации: чем больше концентрация компонентов буфера, тем выше его емкость и определяется по формуле:

$$B = 2,3 \frac{C_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}} + C_{\text{соли}}}$$

Чтобы действие буферного раствора было достаточно эффективно, концентрация одного из компонентов не должна превышать концентрацию другого более чем в 10 раз. Чаще готовят растворы с концентрацией компонентов 0,1 моль/л. Буферное действие прекращается тогда когда один из компонентов израсходован на 90%.

### **Роль буферных растворов в аналитической химии**

- 1) для поддержания постоянного значения pH;
- 2) буферные растворы используются при открытии одного иона или при отделении одних ионов от других. Например:  $\text{Mg}^{2+}$  - открывают действием  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (аммиачный буферный раствор);  $\text{Ba}^{2+}$  -  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (ацетатный буф. раствор).

### **Задания для самоконтроля:**

1. Вычислите pH раствора, содержащего  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л ионов  $\text{H}^+$ .
2. Чему равен pH 0,005M раствора HCl?
3. Какие факторы усиливают гидролиз солей? Как сказывается на гидролизе сульфида аммония добавление к раствору гидроксида аммония?
4. Какие растворы поддерживают постоянным заданное значение pH? Приведите примеры.

## **Лекция 4 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА (ЧАСТЬ 2)**

План:

1. Производство растворимости.
2. Комплексные соединения.
3. Окислительно-восстановительные реакции.

### **1. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Система, содержащая раствор (жидкая фаза) и осадок (твердая фаза) называется *гетерогенной*. Растворение или образование осадка – обратимый процесс и на какой-то момент в нем устанавливается химическое равновесие раствор  $\leftrightarrow$  осадок.

Характерная особенность гетерогенного процесса – столкновение между ионами и кристаллами осадка происходит на поверхности фаз, а не во всей толще реагирующих веществ. Поэтому скорость растворения ( $v$  раств.) твердого вещества прямо пропорциональна величине поверхности твердого тела (осадка) –  $P$ :

$$v \text{ раст.} = K \cdot P,$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности;  $P$  – величина поверхности твердой фазы.

При установившемся равновесии  $P=1$ , является постоянной величиной, тогда  $v \text{ раств.} = K$ , т.е. скорость растворения зависит только от природы реагирующих веществ.

Применим закон действующих масс к гетерогенной системе - насыщенному раствору малорастворимого соединения, находящегося в равновесии с твердой фазой. Если малорастворимое соединение  $K_m A_n$  распадается на катионы  $K^+$  и анионы  $A^-$ , то между твердой фазой и раствором установится равновесие:

$$K_m A_n \leftrightarrow m K^+ + n A^-$$

Это равновесие характеризуется константой равновесия, которую называют **произведением растворимости ПР**:

$$\text{ПР (KmA}_n\text{)} = [\text{K}^+]^m \cdot [\text{A}^-]^n$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого соединения произведение концентрации его ионов в степени стехиометрических коэффициентов при данной температуре есть величина постоянная.

Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше ПР, тем больше растворимость.

### **Растворимость**

По величине ПР определяют растворимость труднорастворимых электролитов. По растворимости электролиты делятся на:

1 группа – хорошо растворимые  $S = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л

2 группа – средне растворимые  $S = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л

3 группа – плохо растворимые  $S = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Вещества 2 и 3 группы называют труднорастворимыми.

Растворимость (моль/л) и ПР связаны между собой:

- для бинарного электролита (типа  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  и др.)

$$S = \sqrt{\text{ПР}}; \quad \text{ПР} = S^2$$

- для трехионного электролита (типа  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  и др.)

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}}{4}}; \quad \text{ПР} = 4S^3$$

- для четырехионного электролита (типа  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BiI}_3$  и др.)

$$S = \sqrt[4]{\frac{\text{ПР}}{27}}; \quad \text{ПР} = 27S^4$$

- для пятиионного электролита (типа  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{J}_3$  др.)

$$S = \sqrt[5]{\frac{\text{ПР}}{108}}; \quad \text{ПР} = 108S^5$$

Для того, чтобы вычислить растворимость в г/л необходимо растворимость в моль/л умножить на молярную массу вещества:  $S(\text{г/л}) = S(\text{моль/л}) \cdot M$

### Условия образования и растворения осадка

Из понятия ПР вытекает условие образования и растворения осадков.

Когда  $[K^+]^m \cdot [A^-]^n = \text{ПР}$ , система находится в равновесии. Раствор насыщенный.

Если  $[K^+]^m \cdot [A^-]^n > \text{ПР}$ , раствор пересыщенный, *происходит выпадение осадка*.

Если  $[K^+]^m \cdot [A^-]^n < \text{ПР}$ , раствор ненасыщенный, *осадок растворяется*.

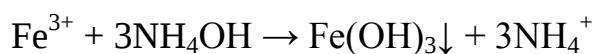
### Условия образования осадка

Труднорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится *больше* значения ПР, например в случае AgCl, когда  $[Ag^+] \cdot [Cl^-] > \text{ПР}$ .

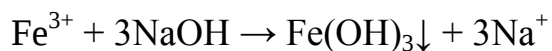
Этого можно достигнуть прибавлением избытка электролита, содержащего ионы  $Ag^+$  или  $Cl^-$ . Такой прием используется для наиболее полного осаждения веществ. НЕ существует веществ, абсолютно не растворимых в воде. Величина ПР никогда не равна нулю, в растворе всегда остается какое-то количество ионов, если этот остаток невелик и не мешает выполнению последующих реакций, то говорят, что достигнуто практически полное осаждение.

Полнота осаждения зависит от:

- 1) Степени диссоциации реактива – осадителя:



$$\alpha = 1\%$$



$$\alpha = 100\%$$

- 2) От количества осаждаемого реактива. Избыток берется небольшой, иначе осадок может вновь раствориться за счет комплексообразования или амфотерности.
- 3) От величины ПР. Чем она меньше, тем полнее произойдет осаждение данного иона.
- 4) От величины pH раствора.

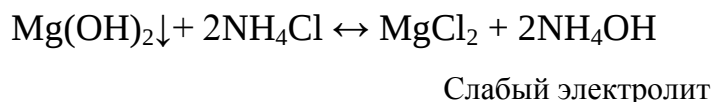
- 5) От свойств осадителя и осаждаемого соединения. Например, не желательны в качестве реагента растворы солей, которые подвергаются гидролизу.

### ***Условия растворения осадка.***

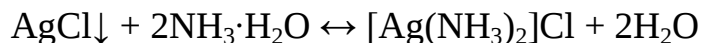
Растворение осадка происходит тогда, когда произведение концентраций его ионов в растворе станет *меньше* значения ПР, т.е. в примере, когда  $[Ag^+] [Cl^-] < ПР$ .

Этого можно достигнуть:

- 1) Связать один из ионов осадка с ионом растворителя в молекулу слабого электролита:

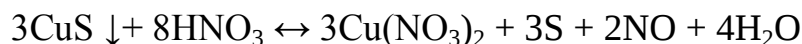


- 2) Связать ионы осадка с ионами растворителя в комплексный ион:

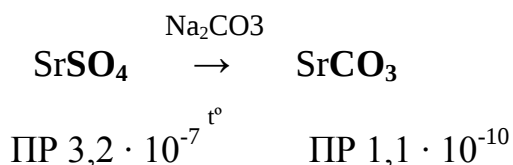


Чем меньше К нестойкости комплексного иона и больше ПР осадка, тем лучше растворяется осадок.

- 3) Труднорастворимые электролиты с малой величиной ПР растворяются при окислительно-восстановительных реакциях:



- 4) Превращение труднорастворимого электролита в еще менее растворимый, с меньшим значением ПР. Например, сульфат стронция перевести в карбонат можно с помощью многократной обработки осадка раствором соды:



Такие процессы возможны только с веществами, у которых близкие значения ПР.

5) Влияние одноименно- и разноименных ионов. Произведение в раствор, одноименных ионов приводит к понижению растворимости малорастворимого электролита. Растворимость труднорастворимого электролита в присутствии сильных электролитов, не имеющих с ним общих ионов, повышается. Это явление называется *солевым эффектом*.

## 2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### Строение комплексных соединений

Силы притяжения действуют не только между атомами, но и между молекулами. Взаимодействие молекул часто приводит к образованию других, более сложных молекул. Например, газообразные вещества при соответствующих условиях переходят в жидкое и твердое агрегатное состояние, любое вещество в какой-то мере растворимо в другом веществе. Во всех этих случаях наблюдается взаимная координация взаимодействующих частиц, которую можно определить как **комплексобразование**. Причиной комплексобразования может быть как электростатическое, так и донорно-акцепторное взаимодействие, осуществляемое между ионами и молекулами, между молекулами.

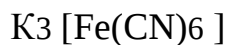
Основы современных представлений о строении комплексных соединений были заложены швейцарским химиком Альфредом Вернером в 1893 г.

**Комплексные соединения** - это соединения, характеризующиеся наличием хотя бы одной ковалентной связи, возникшей по донорно-акцепторному механизму.

В центре каждого комплекса находится атом, называемый центральным или **комплексобразователем**. Атомы или ионы, непосредственно связанные с центральным атомом, называются **лигандами**. Число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексобразователь, называют **координационным числом**. Комплексобразователь и лиганды образуют **внутреннюю сферу**.

Внутренняя сфера отделяется от внешней - квадратными скобками. Вне комплекса располагаются ионы, имеющие противоположный по знаку заряд по сравнению с зарядом самого комплекса - эти ионы составляют *внешнюю сферу*.

Например:



*Внешняя      внутренняя  
сфера*

$\text{Fe}^{3+}$  - комплексообразователь; CN - лиганд; 6 - координационное число;  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  - комплексный ион.

### **Номенклатура комплексных соединений**

Для наименования комплексных соединений используют сложную систему номенклатурных правил.

1. Названия комплексных соединений состоят из двух слов, обозначающих внутреннюю и внешнюю сферу.

2. Для внутренней сферы указывается:

- число лигандов;
- название лиганда;
- центральный атом с валентностью.

3. По международной номенклатуре сначала называется катион, затем анион.

4. Если в соединение входит комплексный катион, то дается *русское название элемента комплексообразователя*.

5. Если в соединение входит комплексный анион, то комплексообразователю дается *латинское название элемента с окончанием «-ат»*.

6. В нейтральных комплексах степень окисления центрального атома не указывается.

7. Название лигандов в большинстве случаев совпадают с обычными названиями веществ. К анионным лигандам добавляется суффикс «-о».

Например:  $\text{CN}^-$  - циано,  $\text{NO}_2^-$  - нитро,  $\text{Cl}^-$  - хлоро,  $\text{OH}^-$  - гидроксо,  $\text{H}^+$ -гидро,  $\text{O}^{2-}$  - оксо,  $\text{S}^{2-}$  - тио,  $\text{CNS}^-$  - родано или тицианато,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  - оксалато и т.д.

8. Лиганды – нейтральные молекулы имеют специфические названия:

*Вода – аква, аммиак – амин, оксид углерода (II) – карбонил.*

9. Число лигандов указывается латинскими или греческими числительными:

|   |       |
|---|-------|
| 1 | Моно  |
| 2 | Ди    |
| 3 | Три   |
| 4 | Тетра |
| 5 | Пента |
| 6 | Гекса |
| 7 | Гепта |
| 8 | Окта  |

10. В смешанно-лигандных комплексах *сначала перечисляются анионные лиганды, а потом молекулярные*. При наличии нескольких разных анионных или молекулярных лигандов они перечисляются по алфавиту.

### ***Примеры***

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  - хлорид диамминсеребра(I)

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  - дицианоаргенат (I) калия

$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$  - хлорид хлоропентаамминплатина (IV) или трихлорид хлоропентаамминплатина

$\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$  - пентахлороамминплатинат (IV) калия

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Cl}]\text{SO}_4$  - сульфат хлоронитротриамминплатина(II).

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - гексацианоферрат (III) калия,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  - тринитротриамминкобальт.

### **Классификация комплексов.**

По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. Заряд комплекса представляет собой алгебраическую сумму зарядов образующих его частиц.

*Катионный* комплекс образован в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.)

Соединения, содержащие амминокомплексы ( $\text{NH}_3$ ), называются аммиакатами, содержащие аквакомплексы ( $\text{H}_2\text{O}$ ) - гидратами.

В роли комплексообразователя в *анионном* комплексе выступает атом с положительной степенью окисления (положительный ион), а лигандами являются атомы с отрицательной степенью окисления (анионы). Например:  $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$  - тетрафторобериллат (II) калия.

*Нейтральные* комплексы образуются при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг положительного иона-комплексообразователя отрицательных ионов и молекул. Например:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2]$  - дихлородиамминплатина (II). Электронеутральные комплексы являются комплексными соединениями без внешней сферы.

Роль комплексообразователя может играть любой элемент периодической системы. Неметаллические элементы обычно дают анионные комплексы. Металлические элементы образуют комплексы катионного типа.

Лиганды. Различные комплексообразователи могут координировать около себя лиганды трех типов:

1. Лиганды анионного типа - элементарные и сложные отрицательно заряженные ионы, например галид-, оксид-, гидроксид-, нитрат-, карбонат-ионы и др.

2. Нейтральными лигандами могут быть полярные молекулы воды, аммиака и т.д.

3. Лиганды катионного типа встречаются редко и координируются только вокруг отрицательно поляризованных атомов. Пример: положительно поляризованный атом водорода.

Лиганды, образующие одну связь с центральным атомом, называются *бидентатными*. Лиганды, способные образовывать три и более связей с центральным атомом, называются *полидентатными*. Комплексные соединения с би- и полидентатными лигандами называют *хелатными комплексами*.

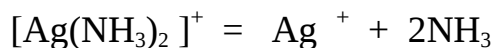
Обычные лиганды, образующие одну связь с металлом называют *монодентатными*.

### **Диссоциация комплексных соединений. Константа нестойкости.**

Комплексные соединения - электролиты, при диссоциации в водных растворах образуют комплексные ионы, например:



Такая диссоциация протекает полностью. Комплексные ионы в свою очередь подвергаются вторичной диссоциации:



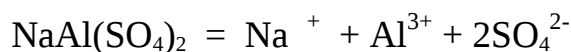
Это диссоциация обычно протекает в незначительной степени. Применяя закон действующих масс, получаем выражение констант нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

*Константа нестойкости* - это отношение произведения концентрации частиц, на которые диссоциирует комплексный ион, к концентрации недиссоциированных комплексных ионов, является при неизменной температуре постоянной величиной.

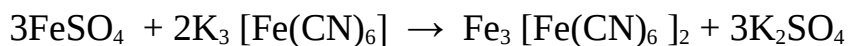
***Чем меньше величина этой константы, тем более устойчив комплекс.***

Соединения с малоустойчивой внутренней сферой называют *двойными солями*. Двойными солями называют продукты замещения атомов водорода в кислотах на два различных катиона. В водных растворах двойные соли диссоциируют, образуя два различных катиона и анионы одного вида:

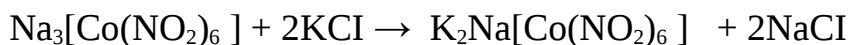


### Реакции обмена комплексных солей

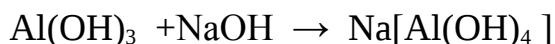
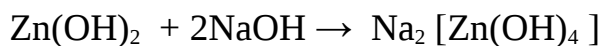
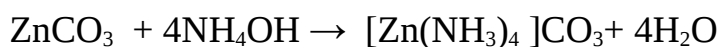
Реакции обмена комплексных солей не отличаются от реакций обмена простых солей. Например:



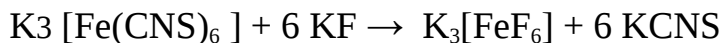
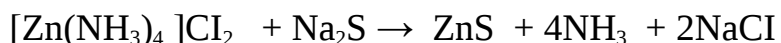
Иногда происходит реакция неполного обмена, в результате чего образуются двойные соли:



#### Образование комплексов по реакциям обмена:



#### Разрушение комплексов.



В практике химического анализа **прием маскировки ионов** используется для связывания мешающих открытию того или иного иона в прочный комплекс. Процесс маскировки иона зависит :

- А) от концентрации иона и маскирующего реагента
- Б) от комплексообразующих свойств иона и маскирующего реагента.

Устойчивость комплекса, содержащего замаскированный ион определяется отношением величины его константы нестойкости к ПР соединения. Чем менее растворим осадок, чем меньше величина его ПР тем труднее найти маскирующий реагент, способный предотвратить образование осадка.

### **Роль комплексных соединений в аналитической химии.**

В практике аналитической химии комплексные соединения используются:

1. В качестве реагентов для открытия катионов и анионов.
2. Для разделения аналитических групп, подгрупп и отделение единичного иона от групп ионов.
3. Для маскировки ионов (используется для связывания мешающих открытию того или иного ионов в прочный комплекс).

В жизни. Например, в питании многие соединения фосфора, серы, азота с белком, с жирными и другими кислотами образуют комплексные соединения, отличающиеся высокой биологической активностью. Важными для человека являются биомикроэлементы железа, меди, кобальта, которые образуют комплексные соединения, связанные с кроветворной системой, марганец - с костеобразованием и т.д. Знание содержания указанных элементов и их комплексов в продуктах питания или в консервах позволит правильно оценивать их качество и составлять научно-обоснованные рационы питания.

### **3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ (ОВР) В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

#### **Ионно-электронный баланс**

**Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)** – протекают с изменением степени окисления реагирующих веществ, связанной с переходом электронов от одних атомов или ионов к другим.

**Метод ионно-электронного баланса.** Данный метод дает более полное представление о типе реакции. Преимущество метода – в нем рассматриваются не условные, а реальные ионы, участвующих в реакции веществ.

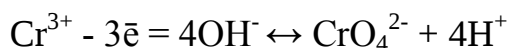
#### **Правило составления ОВР.**

1. Составить ионную схему реакции, при этом сильные электролиты записываются в виде ионов, а неэлектролиты – в виде молекул, включая частицы, которые характеризуют среду ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ).

2. Составить электронно-ионные уравнения отдельно для процесса окисления и процесса восстановления, учитывая количество кислорода:  
 - если продукт реакции содержит  $> O_2$ , чем исходное вещество, то в **кислой и нейтральной среде** – расходуется вода, а **в щелочной среде** –  $OH^-$  - ионы.  
 - если продукт реакции содержит  $< O_2$ , чем исходное вещество, то в **кислой среде** – образуется  $H_2O$ , а в **нейтральной и щелочной среде** –  $OH^-$  - ионы.
3. Суммарное число и знак электрических зарядов до и после равенства должен быть равным.
4. Число частиц каждого элемента в левой и правой части уравнения должен быть одинаковым.
5. Найти коэффициенты для окислителя и восстановителя.
6. Суммировать электронно-ионные уравнения, предварительно помножив их на найденные коэффициенты.

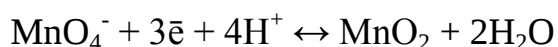


1. Полуреакция для процесса окисления:



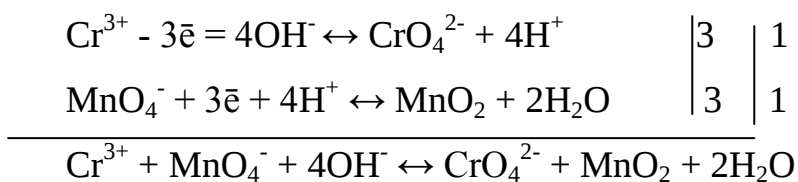
Число  $O_2$  в исходном веществе  $<$  чем в продукте реакции ( $Cr^{3+} < CrO_4^{2-}$ ) - щелочная среда – следовательно присутствуют  $OH^-$  - ионы.

2. Полуреакция для процесса восстановления:



Число атомов  $O_2$  в исходном веществе  $>$  чем в продукте реакции ( $MnO_4^- > MnO_2$ ) - следовательно для связывания добавляем  $H^+$  - ионы.

3. Определяем коэффициенты и суммируем реакции:



4. Расставляем коэффициенты в молекулярном уравнении:



### **Редокс-потенциал. Направление протекания реакции**

Количественной мерой ОВР служит стандартный или редокс-потенциал ( $\varphi$ ,  $E^0$ ). Знание редокс-потенциала позволяет:

1. Судить о свойствах веществ. Чем больше значение потенциала, тем сильнее выражены окислительные свойства.

Например:  $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36\text{В}$ ;  $E(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = +1,087\text{В}$ ;  $E(\text{J}_2/\text{J}^-) = +0,53\text{В}$   
Самым сильным из них является хлор.

2. Определить возможность протекания реакции и ее направление. Если электродвижущая сила (ЭДС) положительная величина, то реакция протекает в прямом направлении ( $\rightarrow$ ) при стандартных условиях.

$$\text{ЭДС} = E(\text{окислителя}) - E(\text{восстановителя})$$

Если ЭДС – отрицательная величина, то реакция протекает в обратном направлении. Если ЭДС = 0, то система находится в химическом равновесии. В случае если условия протекания ОВР не являются стандартными, то расчеты потенциалов проводят по уравнению Нернста:

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

$E^0$  – стандартный электродный потенциал металла (табличная величина);

$n$  – число электронов, участвующих в ОВР;

$[\text{Ox}]$ ,  $[\text{Red}]$  – концентрация окислителя и восстановителя.

**Роль ОВР в аналитической химии:** с помощью ОВР открывают присутствие отдельных ионов и их смесей, например ион  $\text{Mn}^{2+}$ . Отделяют одни ионы от других; производят определения в количественном анализе (оксидиметрия).

**Задания для самоконтроля:**

1. Правило произведения растворимости. Как влияют температура, pH, присутствие одноименного иона и посторонних электролитов на растворимость малорастворимых соединений?
2. В какой последовательности будут выпадать осадки галогенидов, если к раствору, содержащему одинаковое количество ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , постепенно прибавлять раствор  $\text{AgNO}_3$ ?
3. Какой осадок будет выпадать первым при постоянном прибавлении раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к раствору, содержащему одинаковые количества ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ?
4. Опишите строение комплексного соединения на примере  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ : а) внешняя сфера; б) внутренняя сфера; в) комплексообразователь; г) лиганд; д) координационное число; е) комплексный ион. Назовите данное соединение.
5. Напишите пример ступенчатой диссоциации комплексных соединений выражение константы нестойкости комплексного иона для  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .
6. Какие соединения называются внутрикомплексными? Катионы, какой группы наиболее способны образовывать данные соединения? Приведите примеры внутрикомплексных соединений.
7. Приведите примеры комплексных соединений с различными лигандами: нейтральными молекулами, анионами, хелатными.
8. Что такое маскировка ионов?
9. Написать выражение уравнения Нернста. Пояснить физический смысл величин, входящих в данное уравнение.
10. Как влияют на окислительно-восстановительный потенциал а) температура; б) кислотность раствора; в) концентрация окисленной и восстановленной форм?

## РАЗДЕЛ 2 КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### Лекция 5

### ГРАВИМЕТРИЯ

План:

1. Сущность гравиметрии. Методы гравиметрии.
2. Основные операции гравиметрии по методу осаждения.
3. Точность гравиметрических определений.
4. Ошибки в количественном анализе.

#### 1. СУЩНОСТЬ ГРАВИМЕТРИИ И ЕЕ МЕТОДЫ

«Гравиметрия» обозначает - мерю тяжести, взвешиваю.

*Гравиметрия* основана на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей выделенных в виде соединений точно известного постоянного состава.

#### Методы гравиметрии:

Метод выделения – основан на выделении определяемого компонента из анализируемого вещества в свободном состоянии и точном его взвешивании. Применяется для определения золы в растительных и животных объектах.

$$\omega \text{ золы} = \frac{m_0 \cdot 100\%}{m}$$

$m_0$  – масса золы, г

$m$  – навеска анализируемого вещества, г

$\omega$  – массовая доля золы.

Метод отгонки – определяемый компонент полностью выделяют в виде летучего соединения (газа или пара) действием температуры, кислоты или основания на анализируемое вещество. Этот метод используется для определения первоначальной влажности кормов, кристаллизационной воды в кристаллогидратах.

$$\omega \text{ после высушивания} = \frac{m_1 \cdot 100\%}{m}$$

$m_1$  – масса образца после высушивания, г

$m$  – масса образца до высушивания, г

$$\omega_{\text{влаги}} = \omega_{\text{до высушивания}} - \omega_{\text{после высушивания}}$$

Метод осаждения – основан на осаждении определяемого компонента в виде трудно растворимого соединения и по количеству которого определяют содержание элемента в массовых долях от взятой навески.

## **2. ОСНОВНЫЕ ОПЕРАЦИИ В ГРАВИМЕТРИИ ПО МЕТОДУ ОСАЖДЕНИЯ**

**1. Отбор средней пробы.** Средняя проба – небольшая порция анализируемого вещества, в которой определяемое содержание всех компонентов соответствовало бы содержанию их во всей массе.

Существует три вида средней пробы:

- первичная проба отбирается из каждой части партии материалов или продуктов (бочки, ящики, мешки, вагоны, фляги и т.д.). Проба велика и неоднородна.

- лабораторная или паспортная проба берется из первичной путем ее сокращения, согласно стандарту-ГОСТУ, до массы анализируемой пробы методом квартования: из квадрата рассыпанной первичной пробы, разделенного по диагонали на 4 треугольника, отбираются противоположные его части. Этот процесс повторяется до тех пор, пока масса исследуемого образца не составит 100 – 200 г.

- аналитическая проба берется из лабораторной. Обычно берут две пробы (первая проба – для анализа, вторая проба – для архива).

### **2. Взятие навески**

**Навеска** – количество вещества, взятое для анализа. Величина навески зависит:

- от избирательного метода анализа (макро, микро или полумикроанализ)

- от количества осадка.

Количество осадка зависит от его формы:

- если осадок кристаллический, то навеску берут в пределах 0,2 - 0,5 г (например,  $\text{BaSO}_4$ ).

- если осадок аморфный – в пределах 0,1 - 0,15 г ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ).

- если определяется влажность или зольность – 1 – 2 г.

Навеска вначале берется на технических весах в пределах 0,4-0,6 г, а затем точно взвешивается на аналитических весах. Посуда для взятия навески: часовые стекла, фарфоровые тигли, бюксы (стеклянные или алюминиевые).

Величину навески можно вычислить по формуле:

Для тяжелых кристаллических осадков:

$$m_{\text{навески}} = \frac{a \cdot M(\text{анализ.вещ-во}) \cdot 0,5}{b \cdot M(\text{весовая форма осадка})}$$

для легких кристаллических осадков

$$m_{\text{навески}} = \frac{a \cdot M(\text{анализ.вещ-во}) \cdot 0,2}{b \cdot M(\text{весовая форма осадка})}$$

для аморфных осадков

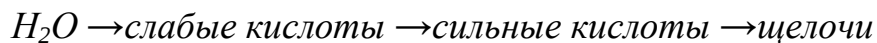
$$m_{\text{навески}} = \frac{a \cdot M(\text{анализ.вещ-во}) \cdot 0,1}{b \cdot M(\text{весовая форма осадка})}$$

a, b – коэффициенты из уравнения реакции;

M – молярная масса анализируемого вещества и весовой формы осадка.

### 3. Растворение навески

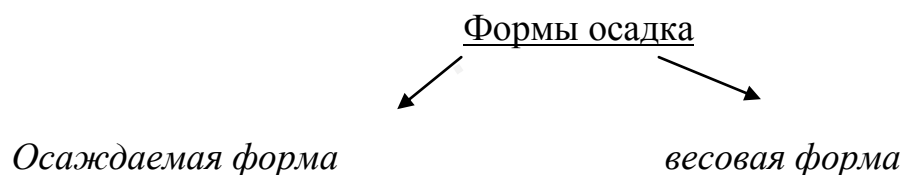
После взятия навески, ее переносят в химический стакан для растворения навески. Для этого заранее подбирают растворитель:



Растворение обычно проводят при нагревании, но до кипения раствор доводить нельзя, во избежание потерь. Посуда – химические стаканы, палочки.

#### 4. Осаждение определяемого компонента

Цель осаждения – количественно перевести определяемую составную часть анализируемого вещества в определенное химическое соединение.



*Осаждаемая форма* – труднорастворимое соединение в виде которого осаждается определяемый элемент:  $BaSO_4$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ .

*Весовая форма* – получается из осаждаемой после прокаливания последней.

##### Требования к осаждаемой форме осадка:

1. Малая растворимость
2. Осадок должен быть крупнокристаллический
3. Легко переходить в весовую форму
4. Легко фильтроваться и промываться

##### Требования к весовой форме осадка:

1. Точно соответствовать своей химической формуле
2. Быть химически устойчивой
3. Содержание определяемого элемента должно быть как можно меньше.

##### Требования к осадителю:

1. Должен образовывать осадки с малой величиной ПР
2. Летучестью
3. Специфичность реактива осадителя.

Количество реактива осадителя зависит от величины навески и от ПР образующего осадка. Расчет объема осадителя ведется по формуле:

$$v = \frac{1,5 \cdot a \cdot M_{\text{осадителя}} \cdot q \cdot 100}{b \cdot M_{\text{осадка}} \cdot \rho \cdot c}, \text{ мл}$$

$a, b$  – коэффициенты в уравнении реакции;  $q$  – навеска, г;  $\rho$  – плотность (г/см<sup>3</sup>).

*Условия образования кристаллических осадков:*

1. Растворы анализируемого вещества и осадителя должны быть разбавленными.
2. При нагревании.
3. При помешивании стеклянной палочкой.

*Условия образования аморфных осадков:*

1. Растворы анализируемого вещества и осадителя должны быть концентрированными.
2. Осаждение ведется в присутствии электролита-коагулятора.
3. Осаждение ведется при нагревании – вызвать коагуляцию.

*Проверка на полноту осаждения.* К раствору по стенке стакана снова приливают раствор осадителя. Если на пути движения осадителя не образуется следа осадка, значит определяемый компонент осажден полностью. В случае наблюдаемого следа осадка – добавить еще раствор осадителя.

4. **Созревание.** Операция сводится к выдерживанию раствора с выпавшим осадком в темном месте от 2 до 24 часов – происходит «созревание» - мелкие кристаллы становятся более крупными.

5. **Фильтрование.** Это отделение осадков от растворов с помощью пористых материалов (беззольные фильтры). Беззольные фильтры изготавливают из фильтровальной бумаги, которую обрабатывают плавиковой HF, соляной кислотами и водой для вымывания из нее неорганических веществ.

По плотности фильтры делятся:

- «*синяя лента*» - самые плотные, для фильтрования мелкокристаллических осадков ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ).

- «*белая лента*» - средней плотности, для фильтрования крупнокристаллических осадков.

- «*красная лента*» - крупнопористые, для фильтрования аморфных осадков ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

- «*желтая лента*» - для фильтрования масел.

Фильтрование проводят следующими методами:

- метод декантации – сливание отстоявшейся жидкости с осадка;

- фильтрование под вакуумом;

- фильтрование при нагревании и обычном давлении.

Промывание осадка ведут прямо на фильтре. Для этого готовят промывную жидкость. Промывная жидкость готовится из дистиллированной воды к которой добавляют:

- раствор одноименного с осадком иона, например осадок  $\text{BaSO}_4$ , жидкость -  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;

- электролит-коагулятор, чаще  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;

- электролит, подавляющий гидролиз.

После промывания, на фильтре находится практически чистый осадок.

### **7. Высушивание, прокаливание, взвешивание осадка**

Осадок вместе с воронкой высушивается в сушильном шкафу. После чего фильтр с осадком переносят в тигель, доведенный до постоянного веса и изоляют на электроплитке. Затем тигель с осадком прокаливают в муфельной печи. Температура во время прокаливания зависит от состава осадка. Например,  $\text{BaSO}_4$  – 550-600°C без изменения состава осадка, а  $\text{CaCO}_3$  - 1000°C.

После прокаливания тигель помещают в эксикатор – термически закрывающийся сосуд, в нижней части которого находится водоотнимающее вещество – силикагель (рис. 1). После охлаждения тигель с осадком

взвешивают. Прокаливание проводят до тех пор, пока масса тигля с осадком не приобретет постоянный вес. Два последних взвешивания не будут отличаться на массу 0,0002 г.

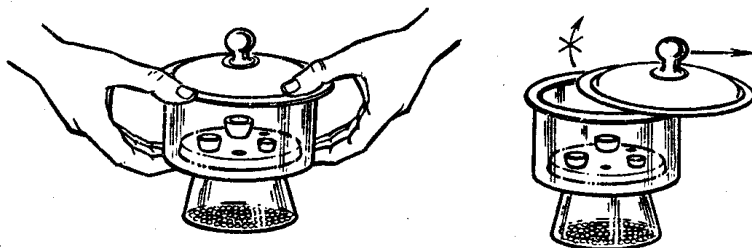


рис. 1 - Эксикатор

### 3. ТОЧНОСТЬ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Для вычисления результатов анализа пользуются **фактором пересчета или аналитическим множителем (F)**. Этот фактор показывает, какому количеству граммов определяемого вещества соответствует один грамм весовой формы.

$$F = \frac{a \cdot Ar(\text{элемента})}{v \cdot Mr(\text{весовой формы})} \quad \text{или} \quad F = \frac{a \cdot Mr(\text{вещества})}{v \cdot Mr(\text{весовой формы})}$$

$a$  и  $v$  – коэффициенты;  $A$  – атомная масса элемента;  $M$  – молекулярная масса вещества.

Например      Определить Ba в виде  $BaSO_4$

$$F = \frac{Ar(Ba)}{Mr(BaSO_4)}$$

или FeO в виде  $Fe_2O_3$        $F = \frac{2 \cdot Mr(FeO)}{Mr(Fe_2O_3)}$

Факторы пересчета приводят в справочниках, их используют для упрощения вычисления расчетов. Например, количество определяемого вещества можно найти по формуле:

$$\omega = \frac{m_{\text{осадка}} \cdot F \cdot 100\%}{m(\text{навески})}$$

Чем меньше величина аналитического множителя, тем точнее результат анализа.

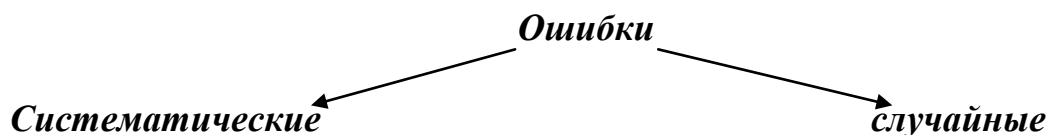
#### **4. ОШИБКИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ**

Ошибки в количественном анализе делятся на 2 группы:

1. **Абсолютные ошибки** – разность между найденным результатом и действительным содержанием компонента.

2. **Относительная ошибка** – есть отношение абсолютной ошибки к действительному содержанию и умноженному на 100%.

Все ошибки можно разделить еще на 2 группы.



*Случайные* – например, не предвидено погас свет.

*Систематические* можно предсказать, они связаны с избранным методом:

А) *индивидуальные* – насколько человек аккуратно и внимательно работает.

Б) *оперативные* – связанные с применением приборов, реактивов.

В) *методические* – связаны с протеканием, например побочных реакций, частично растворился осадок.

Чтобы избежать по возможности ошибок, анализ каждого вещества выполняется в трех повторностях, которые позволяют сделать арифметическое среднее, отклонения полученные в ряде параллельных определений по данному методу характеризуют собой воспроизводимость метода. Хорошая воспроизводимость говорит об отсутствии случайных ошибок, но не говорит о высокой точности.

**Задания для самоконтроля:**

1. От чего зависит выбор величины навески для анализа?
2. Как влияют на полноту осаждения: а) температура раствора; б) количество осадителя; в) присутствие посторонних электролитов?
3. Какую цель преследуют, используя при осаждении избыток осадителя? Почему нельзя брать слишком большой избыток?
4. Какие процессы происходят при настаивании растворов и созревании кристаллических осадков?
5. Опишите процесс – фильтрование осадков. На какие типы подразделяются фильтры?
6. Какие растворы используют в качестве промывной жидкости при гравиметрических определениях? Привести примеры.
7. Какие условия необходимо создавать для коагуляции коллоидных растворов? К каким ошибкам гравиметрического определения может привести образование коллоидного раствора? Привести примеры.
8. Что такое пептизация осадка? Как предотвратить пептизацию осадков ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AgCl}$ ) при их промывании?
9. Что значит: «прокалить тигель до постоянной массы»?
10. Указать преимущества и недостатки гравиметрического анализа. В каких случаях в практике отдается предпочтение гравиметрическому анализу по сравнению с другими методами?

## Лекция 6 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

План:

1. Сущность титриметрии. Методы титриметрии.
2. Исходные и рабочие титрованные растворы.
3. Способы титрования.
4. Индикаторы в титриметрии.

### 1. СУЩНОСТЬ ТИТРИМЕТРИИ. МЕТОДЫ ТИТРИМЕТРИИ

Сущность титриметрического метода анализа заключается в точном измерении объемов растворов реагирующих веществ.

Зная, объем и концентрацию одного раствора к нему прибавляют измеренный объем второго раствора, концентрация которого не известна. Этот процесс называется титрованием. Вычисляется концентрация второго

раствора по формуле:  $C(\frac{1}{Z}(x))_1 \cdot V_1 = C(\frac{1}{Z}(x))_2 \cdot V_2$  или

$$Cf(x_1) \cdot V_1 = Cf(x_2) \cdot V_2, \text{ где}$$

$C(1/Z(X))$ ,  $Cf$  – молярная концентрация эквивалента;

$V$  - объем растворов реагирующих веществ.

Раствор известной концентрации называется **титрованным** (от франц. слова - “titre” - титр).

**Титр (Т)** - выражается величиной граммов вещества, содержащегося в 1 мл раствора.

$$T = \frac{m}{V}, \text{ г/мл}$$

С молярной концентрацией эквивалента титр связан формулой:

$$T(x) = \frac{C(\frac{1}{Z}(x)) \cdot Mэ(x)}{1000}$$

Раствор неизвестной концентрации приливается к заданному объему раствора известной концентрации до момента окончания реакции в таком количестве, которое отвечает уравнению химической реакции. Этот

установленный в процессе титрования момент называется **точкой эквивалентностью**. Точку эквивалентности устанавливают:

- ✓ визуально, по окраске индикатора (хим. метод анализа);
- ✓ с помощью приборов, например по потенциалу электрода (физико-химический метод).

В зависимости от типа химической реакций методы титриметрии делятся:

1. Метод кислотно - основного титрования (метод нейтрализации)

основан на взаимодействии кислот с основаниями.

2. Методы оксидиметрии основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализируемыми веществами и титрованным раствором. Примеры: перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия.

3. Методы осаждения -определяемый элемент, взаимодействуя с титрованным раствором, может осаждаться в виде малорастворимого соединения. К ним относятся: аргентометрия, роданометрия и т.д.

4. Комплексонометрия основана на образовании малоионизирующих комплексных ионов.

### Важнейшие методы титриметрического анализа

| Метод титрования                                                                                                        | Разновидность метода | Рабочее вещество        | Z      | Стандартный раствор (установочный раствор)                                              | Z | Индикатор                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---|-----------------------------------------------------------------|
| <b>Метод нейтрализации</b> (кислотно-основное титрование)<br>$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ | ацидометрия          | HCl                     | 1      | $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - тетраборат натрия (бура) | 2 | Метилловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус, бромтимоловый синий |
|                                                                                                                         |                      | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 2      | $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – оксалат натрия                                      | 2 |                                                                 |
|                                                                                                                         |                      |                         |        | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - карбонат натрия                                              | 2 |                                                                 |
|                                                                                                                         |                      |                         |        |                                                                                         |   |                                                                 |
|                                                                                                                         | алкалиметрия         | NaOH<br>KOH             | 1<br>1 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ – бензойная кислота                                   | 1 |                                                                 |
|                                                                                                                         |                      |                         |        | $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ – янтарная кислота                           | 2 |                                                                 |
|                                                                                                                         |                      |                         |        | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – щавелевая кислота          | 2 |                                                                 |

|                                                                                                                      |                                          |                                                                                                |        |                                                                                                                                                       |        |                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Метод оксидиметрии</b><br><i>(окислительно-восстановительное титрование)</i><br>$aOx_1 + bRed_1 = cOx_2 + dRed_2$ | перманганатометрия                       | KMnO <sub>4</sub>                                                                              | 5      | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O – щавелевая кислота<br>Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – оксалат натрия | 2      | Окраска MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                                                        |
|                                                                                                                      | Дихроматометрия                          | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>                                                  | 6      | -                                                                                                                                                     |        | Редокс-индикаторы: дифениламин, ферроин и др.                                                                |
|                                                                                                                      | Иодометрия                               | I <sub>2</sub> (из фиксаля)                                                                    | 2      |                                                                                                                                                       |        | Крахмал – специфический индикатор                                                                            |
|                                                                                                                      | Иодометрия                               | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O                               | 1      | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – дихромат калия                                                                                        | 6      |                                                                                                              |
|                                                                                                                      | Броматометрия                            | KBrO <sub>3</sub>                                                                              | 6      | Титрованный раствор Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – тиосульфат натрия                                                                 | 1      | Метилловый оранжевый                                                                                         |
| <b>Комплексонометрия</b><br>$M^{n+} + mL^- = [ML_m]^{n-m}$                                                           | комплексонометрия                        | Na <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> – ЭДТА, трилон Б | 2      | ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – гептагидрат сульфата цинка<br>MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – гептагидрат сульфата магния               | 2      | Металлохромные – эриохром черный Т, мурексид и т.д.                                                          |
| <b>Метод осаждения</b><br>$mM^{n+} + nX^{m-} = M_mX_n \downarrow$                                                    | Аргентометрия (Метод Мора, метод Фаянса) | AgNO <sub>3</sub>                                                                              | 1      | KCl – хлоридкалия<br>NaCl – хлориднатрия                                                                                                              | 1      | Осадительный индикатор K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub><br>Адсорбционные индикаторы: эозин, флуоресцеин и др. |
|                                                                                                                      | Меркурометрия                            | Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                | 2      | KCl- хлоридкалия<br>NaCl- хлориднатрия                                                                                                                | 1      | Адсорбционные индикаторы: дифенилкарбазид                                                                    |
|                                                                                                                      | Тиоцианатометрия (метод Форгальда)       | KSCN<br>NH <sub>4</sub> SCN                                                                    | 1<br>1 | AgNO <sub>3</sub> – нитрат серебра (титрованные растворы)<br>Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – нитрат ртути (II)                      | 1<br>2 | Металлохромный индикатор: Fe <sup>3+</sup> в кислой среде                                                    |

## **2. ИСХОДНЫЕ И РАБОЧИЕ ТИТРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ**

В зависимости от способа приготовления титрованные растворы делятся:

1. Стандартные или точные (первичные стандарты);
2. Приблизительные или установленные (вторичные стандарты)

**Стандартные или точные растворы** - это растворы, приготовленные из навески исходного вещества, точно взятой на аналитических весах до 0,0001г.

Требования к стандартным растворам:

- быть химически чистыми;
- строго соответствовать своей химической формуле;
- вещества должны быть устойчивыми при хранении, в том числе и в растворе. К таким веществам относятся:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  и ее соли,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (бура),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Точные титрованные растворы можно приготовить из **фиксаналов**. **Фиксанал** - это запаянная стеклянная ампула, содержащая строго определенное количества вещества твердого (х.ч.) или жидкого (точно отмеренного объема) необходимого для приготовления 1 л 0,1Н раствора.

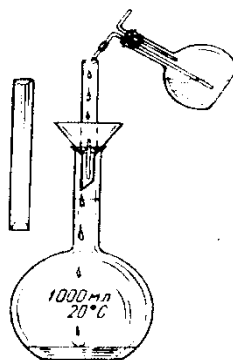


рис. 1 - Фиксанал

Фиксаналы хранятся долго, кроме раствора щелочей. Такие растворы не могут быть использованы в качестве титрованных.

**Приблизительные (установленные, рабочие)** титрованные растворы - это растворы, титр и нормальность которых устанавливают с помощью стандартных растворов методом титрования.

Исходные растворы используются для установления титра рабочего раствора, а рабочий - для установления титра анализируемого раствора.

Растворы, титр которых определяется не по навеске, а путем титрования стандартным раствором, называется **рабочим раствором с**

**установленным титром.** Например, чтобы оттитровать раствор щелочи соляной кислотой, сначала ее титруют для установления точной концентрации раствором тетрабората натрия (первичным стандартом). После этого, раствор соляной кислоты с точно известной концентрацией может быть использован в качестве титрованного рабочего раствора или вторичного стандарта или раствора с установленным титром.

### **3. СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ**

*Прямое титрование* - основано на титровании анализируемого раствора стандартным или исходным раствором до точки эквивалентности.

*Обратное титрование* или титрование по остатку - применяется в том случае, если определяемое вещество не реагирует или реагирует очень медленно со стандартным раствором. В этом случае к анализируемой пробе вещества добавляется избыток стандартного раствора и оттитровывают непрореагировавший остаток другим стандартным раствором (титруют обратно).

*Титрование по замещению* используется тогда, когда непосредственное определение вещества невозможно. Например, отсутствует титрант, нет индикатора или реакция протекает не в эквивалентных количествах. В этом случае, анализируемое вещество избытком реагирующего с ним вещества переводят в другое соединение, которое титруется стандартным раствором.

Титрование при выполнении химических анализов выполняется двумя способами:

1. *Способ отдельных навесок*, при котором взвешивают 2 - 3 близких по значению навески вещества, растворяют их в отдельных колбах произвольным количеством дистиллированной воды и титруют.

2. *Способ пипетирования* заключается в том, что навеску определяемого вещества переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде до метки, перемешивают. Затем отбирают из этого раствора пипеткой определенную часть раствора и титруют.

В любом случае титрования, последовательность действий следующая:

1. Приготовление исходного титрованного раствора - первичного стандарта;
2. Установление концентрации рабочего раствора - вторичного стандарта;
3. Измерение объемов реагирующих веществ, четкая фиксация точки эквивалентности;
4. Вычисление результатов анализа: титра, нормальности раствора и количества вещества.

Для вычисления в количественном анализе используется понятие **титр рабочего раствора по определяемому веществу** - это количество вещества, которое реагирует с 1 мл рабочего раствора.

$$T_{\text{раб. раствора/по опред. веществу}} = \frac{C1/Z(X)(\text{раб.р-ра}) \cdot M_{\text{э}}(\text{определяемого вещества})}{1000}$$

Соответственно и количества вещества можно рассчитать:

$$m = T_{\text{раб раствора / по опред. веществу}} \cdot V_{\text{мл рабочего р-ра.}}$$

Это понятие используется для ускорения расчетов при массовых анализах.

#### **4. ИНДИКАТОРЫ В ТИТРИМЕТРИИ**

Определение точки эквивалентности при титровании производится с использованием индикаторов. В зависимости от свойств индикаторов и типа реакции, индикаторы делятся на 5 групп:

1. **Кислотно-основные**, изменяют свою окраску с изменением pH раствора. К ним относятся: лакмус, метилоранж, фенолфталеин.
2. **Редокс-индикаторы** (Окислительно-восстановительные индикаторы) -изменяют свою окраску с изменением величины редокс-потенциала в растворе(крахмал, дифениламин, метиленовая синь, азокрасители).

3. **Комплексонометрические** - образуют с определяемыми ионами или веществами ярко-окрашенные комплексные соединения (эриохром черный Т, хромоген, мурексид).

4. **Адсорбционные** - индикаторы, которые адсорбируются поверхностью осадка и придают ему определенную окраску (флуоресцин, эозин).

5. **Хемилюминесцентные**, способные светиться в растворах. Они обладают очень высокой чувствительностью, равной  $10^{-4} - 10^{-9}$  г(силоксан, люминол и др).

### ПОСУДА В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

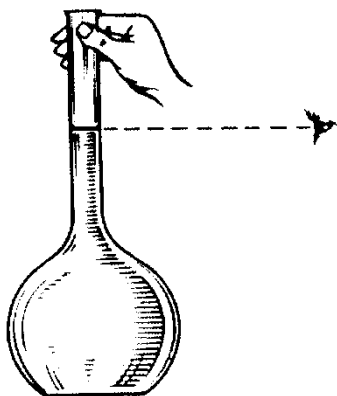


рис. 2 - Мерная колба

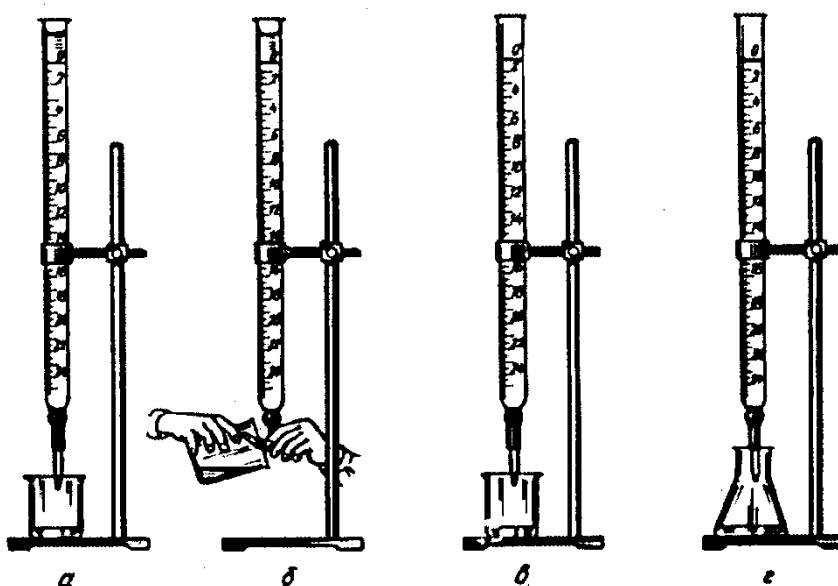
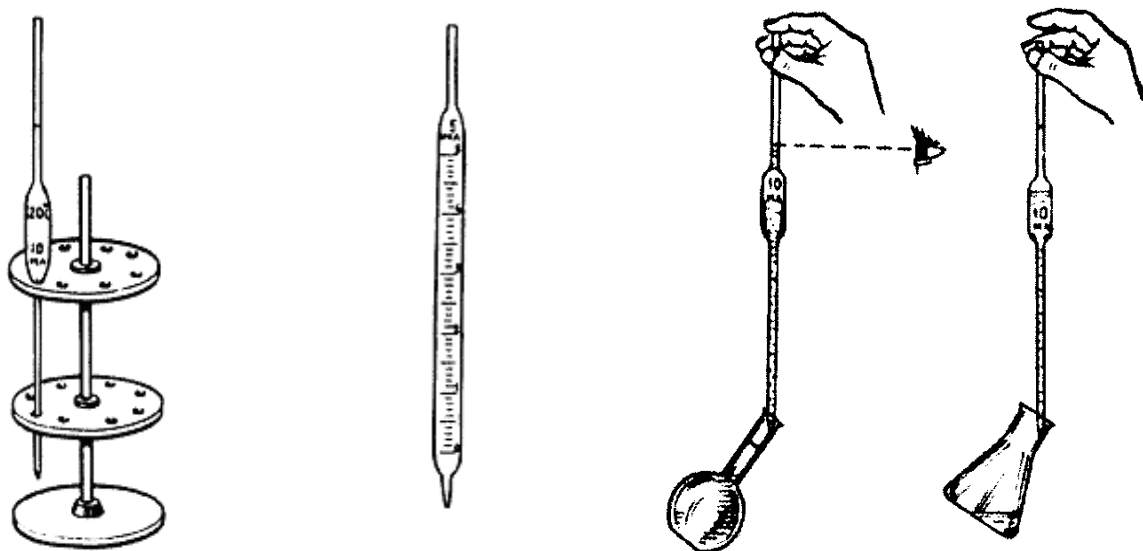


Рис. 3 - Бюретки без крана



*Рис. 4 - Пипетки Мора, коническая колба для титрования*

#### **Задания для самоконтроля:**

1. В чем отличие гравиметрического анализа от гравиметрического анализа?
2. Что такое точка эквивалентности, как ее определяют?
3. Дайте определения стандартному и стандартизированному раствору? Каковы требования, предъявляемые к исходным стандартным веществам для установки нормальной концентрации эквивалентов?
4. как выполняют определения методом пипетирования и методом отдельных навесок?
5. Почему устанавливая титр раствора, пользуются той же мерной посудой, что и при выполнении самого определения?
6. Как выражают концентрацию растворов в титриметрическом анализе? Дать определение понятий молярной концентрации эквивалента, молярной концентрации с поправочным коэффициентом, титра, титра по определяемому веществу.
7. Написать формулу для расчета молярной концентрации эквивалента рабочего раствора, если известен: а) титр раствора; б) титр раствора по определяемому веществу.

## **Лекция 7 КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)**

### **План:**

1. Сущность метода кислотно-основного титрования. Индикатора метода нейтрализации. Ионно-хромофорная теория.
2. Кривые титрования. Правило выбора индикатора.
3. Индикаторные ошибки.

### **1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ**

В основе метода нейтрализации используется реакция ионов водорода с ионами гидроксильной группы



Метод применяется для количественного определения концентрации кислот, оснований и солей, гидролизующихся в растворе с образованием ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .

В качестве рабочих растворов чаще используются растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , щелочи калия и натрия.

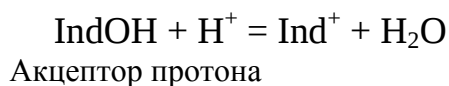
### **ИНДИКАТОРЫ МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ**

Момент окончания реакции нейтрализации не имеет каких-либо видимых внешних эффектов, поэтому для определения точки эквивалентности при титровании необходимо пользоваться индикаторами.

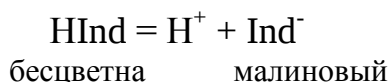
Поведение индикаторов в растворе объясняет *ионная теория В. Оствальда (1894 г)*

Согласно этой теории, индикаторы являются слабыми органическими кислотами (или слабыми основаниями), у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску.

Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют основными индикаторами. Они диссоциируют по схеме:

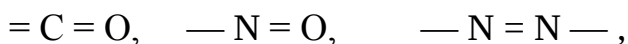


Индикаторы, проявляющие свойства отдавать свои протоны, называют *кислотными индикаторами* (HInd). Молекула индикатора играет роль донора протона. Если обозначить молекулу фенолфталеина через HInd, то он будет диссоциировать по схеме:



Если к раствору с фенолфталеином добавить щелочь, то введение  $\text{OH}^-$  ионы станут связывать катионы  $\text{H}^+$  с образованием молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Равновесие диссоциации Ind сместится вправо и накопление  $\text{Ind}^-$  вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет. Наоборот, если к раствору фенолфталеина прилить кислоту, то повышение концентрации  $\text{H}^+$  будет подавлять диссоциацию индикатора. Равновесие сместится влево и раствор обесцветится.

Согласно современной **ионно - хромофорной теории** молекулы кислотно-основных индикаторов создают хромофоры (носители цветности) - это особые группы атомов с сопряженными двойными связями, например:



При изменении среды раствора или при диссоциации хромофоры могут перегруппироваться. Перемена окраски у индикаторов является результатом изменений в их внутреннем строении. У одноцветных индикаторов - окраска изменяется в связи появлением или исчезновением хромофоров. У двуцветных индикаторов эти изменения обусловлены превращением одних хромофоров в другие. Типичным *одноцветным* индикатором является фенолфталеин. При  $\text{pH} < 8$  его молекулы не содержат хиноидной группировки и поэтому бесцветны. При действии щелочи на фенолфталеин ( $\text{pH}$  8-10) получается соль, анион которой включает хиноидную группировку и окрашен в малиновый цвет.

К *двуцветным* индикаторам относится лакмус, метилоранж.

На окраску индикатора влияет присутствие в соединениях других группировок - ауксохромов. К ним относятся — OH; — NH<sub>2</sub>; — O—CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-. В отличие от хромоформ, ауксохромы сами не сообщают окраску индикатору, но они обладают свойством усиливать действие хромофоров.

Каждый индикатор изменяет окраску только в определенном, характерном для него интервале значений pH. Этот интервал значений pH, в пределах которого индикатор меняет свою окраску, называется **интервалом или областью перехода окраски индикатора**. Величина pH, до которой титруют раствор с данным индикатором, называется **показателем титрования (pT)**. Он вычисляется по формуле:

$$pT = -\lg K_{\text{ионизации}}$$

| Название индикатора | pH области перехода | pT  |
|---------------------|---------------------|-----|
| фенолфталеин        | 8,0 - 10,0          | 9,0 |
| метилоранж          | 3,1 - 4,4           | 4,0 |
| метилкрасный        | 4,4 - 6,2           | 5,5 |
| лакмус              | 5,0 - 8,0           | 7,0 |

## 2. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ. ПРАВИЛО ВЫБОРА ИНДИКАТОРА

Для правильного выбора индикатора в каждом случае титрования используют:

1. Метод кривых титрования
2. Метод вычисления индикаторных ошибок.

**Метод кривых титрования** основан на том, что в системе координат на оси абсцисс откладывают кол-во мл раствора, который приливается, а на оси ординат - pH, изменяющийся в процессе титрования.

Рассмотрим примеры кривых титрования.

### ***I. Титрование сильной кислоты сильной щелочью.***

Проследим изменение pH при титровании 0,1н HCl и 0,1н NaOH.

1. Допустим, для титрования взяли 20 мл 0,1н HCl. Т.к. каждая молекула HCl при диссоциации дает один ион  $H^+$ , общая концентрация ионов HCl будет 0,1 или  $10^{-1}$  г - ион. Следовательно,  $pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-1} = -(-1) = 1$ .
2. Когда 90% HCl будет оттитровано, ионов  $H^+$  остается 0,1, от первоначального кол-ва, т.е.  $0,1 \cdot 0,1 = 0,01$  или  $10^{-2}$  г-ион  $pH = 10^{-2} = 2$
3. При нейтрализации 99,9 % HCl. концентрация ионов  $H^+ = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,001$  или  $10^{-3}$  г-ион.  $pH = -\lg 10^{-3} = 3$
4. При нейтрализации 99,9 % HCl  $pH = 4$
5. При нейтрализации 100 % HCl  $pH = 7$
6. Добавили избыток NaOH, в растворе будет  $OH^-$  ионы. Следовательно,  $pOH = 4$ ,  $pH = 14 - 4 = 10$ .

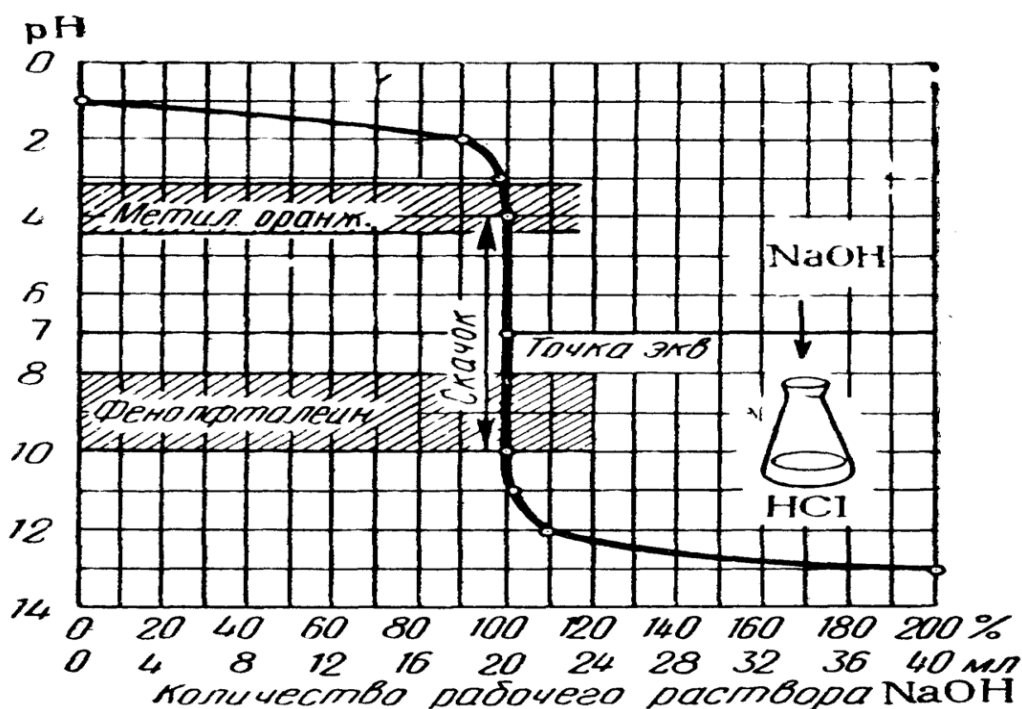


Рис. 66. Кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью

Точка эквивалентности совпадает с линией нейтральности. Скачок pH на кривой имеет большой интервал от pH 4 до 10.

Следовательно, в данном случае титрования можно использовать те индикаторы,  $pT$  которых находится в пределах скачка  $pH$  на кривой титрования: лакмус ( $pT=7$ ), фенолфталеин ( $pT=9$ ), метилоранж ( $pT=4$ ), метилкрасный ( $pT=5,5$ ).

**II. Титрование слабой кислоты сильной щелочью.** Слабая кислота -  $CH_3COOH$ ; сильная щелочь -  $NaOH$ . Процесс осложняется тем, что образующаяся в результате титрования соль, подвергается гидролизу и это влияет на определение  $pH$  в точках эквивалентности.

Условия титрования такие же как в предыдущем титровании. В начале титрования  $pH=3$ . Заканчивается титрование при  $pH=10$ . Точка эквивалентности находится в щелочной области кривой,  $pH=8,93$  и не совпадает с линией нейтральности из-за гидролиза соли.

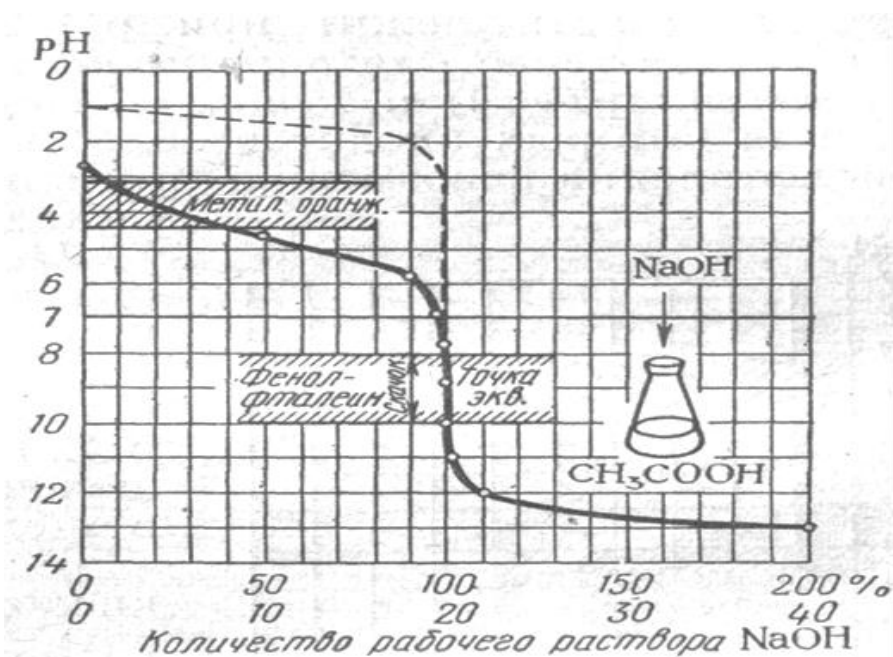


Рис. 67. Кривая титрования слабой кислоты сильной щелочью

В данном случае можно применять только такие индикаторы,  $pT$  которых лежит в пределах скачка титрования от 6 до 12. Фенолфталеин  $pT=9$ . У метилоранжа  $pT$  находится вне зоны скачка и применять данный индикатор нельзя.

### III. Титрование слабой щелочи сильной кислотой.

Сильная кислота  $\text{HCl}$ , слабая щелочь -  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

1. Начало титрования  $\text{pH}=4$

2. Конец титрования  $\text{pH}=6,2$

Точка эквивалентности при  $\text{pH}<7$

Индикатор - метилкрасный и метилоранж.



Рис. 68. Кривая титрования слабой щелочи сильной кислотой

**IV. Нейтрализация слабой кислоты слабой щелочью** не возможно, т.к. нельзя ожидать резкого изменения окраски индикаторов.

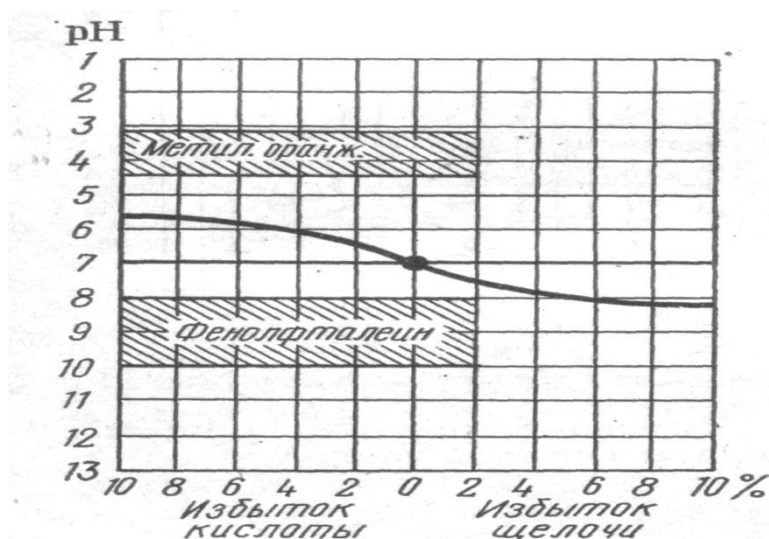


Рис. 69. Кривая нейтрализации слабой кислоты слабой щелочью

#### V. Титрование многоосновных кислот (многоосновных оснований).

Например  $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{NaOH}$ .

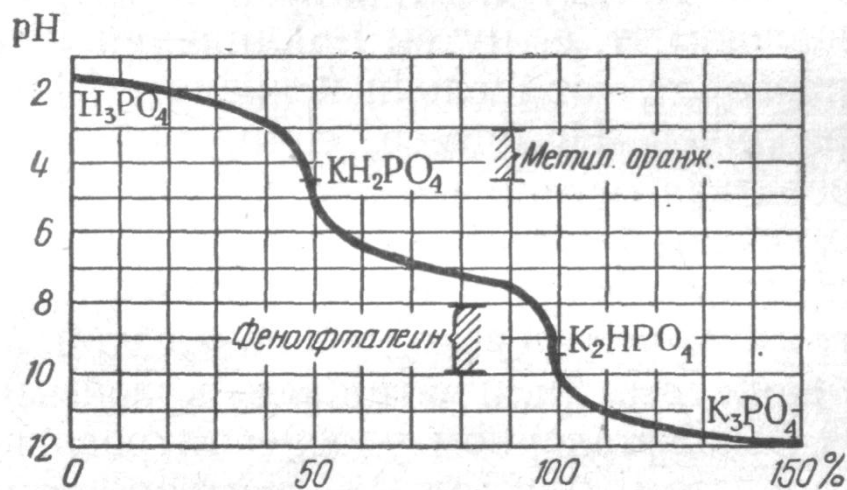
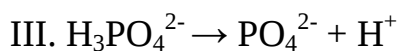
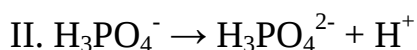
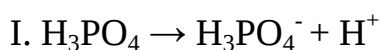


Рис. 70. Кривая титрования многоосновной кислоты

**Выбор индикатора.** Перед началом титрования необходимо рассчитать pH, при котором будет закончено титрование. Зная pH в точке эквивалентности и pH области перехода окраски индикатора, выбирают

индикатор согласно *правилу*: в методе нейтрализации вести титрование необходимо в присутствии такого индикатора, область перехода окраски которого, лежит в пределах скачка рН на кривой титрования.

Опытным путем найдено, что на 10-15 мл исследуемого раствора добавляется 1 капля индикатора, а на 20-25 мл - 2 капли. Чем больше приливается капель индикатора, тем труднее заметить изменение его окраски, т.к. оно происходит гораздо медленнее.

### **3. ИНДИКАТОРНЫЕ ОШИБКИ**

Индикаторная ошибка титрования - это погрешность, которая обусловлена несовпадением показателя титрования (рТ) данного индикатора с величиной рН в точки эквивалентности. Индикаторная ошибка получается в результате недотитровывания или перетитровывания исследуемого раствора. Различают несколько типов индикаторных ошибок:

— **Водородная ошибка** - обусловлена присутствием в растворе после титрования избытка ионов водорода.

$$H^+ \text{ ошибка} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{C_f \cdot V_1}$$

$V_2$  - общий объем в конце титрования;

$V_1$  - объем кислоты. мл.

$C_f$  - нормальность.

**Индикатор надо подобрать так, чтобы:**

1. рТ по возможности был ближе к величине рН в точке эквивалентности;
2. Ошибка не должна быть больше, чем  $\pm 0,02\%$  («-» показывает, что раствор недотитрован).

— **Гидроксильная ошибка** - обусловлена присутствием в растворе после титрования избытком ионов  $OH^-$ .

$$\text{ОН}^- \text{ ошибка} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2 \cdot 100}{C_f \cdot V_1}$$

— **Кислотная ошибка** может быть от присутствия в растворе после титрования нейтральных молекул слабой кислоты.

$$\text{НАп ошибка} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}} = 10^{pK-pT}$$

— **Основная или щелочная ошибка** обусловлена присутствием в растворе нейтральных молекул слабого основания.

$$\text{MeOH ошибка} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK}} = 10^{pK+pT-14}$$

#### Задания для самоконтроля:

1. Что представляет собой кривая титрования? Для какой цели строят кривые титрования?
2. Что такое точка эквивалентности? В какой области pH (кислой, нейтральной, щелочной) лежит точка эквивалентности при титровании раствора: а) сильной кислоты сильным основанием; б) слабой кислоты сильным основанием; в) слабого основания сильной кислотой?
3. Каким способом подбирают индикаторы при кислотно-основном титровании?
4. Дать определение «ауксохромы» и «хромофоры».
5. Каким свойствам обусловлено изменение окраски у хромофор?

## **Лекция 8 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

План:

1. Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия).
  - 1.1 Перманганатометрия.
  - 1.2 Иодометрия.
2. Комплексонометрическое титрование (комплексонометрия).
3. Осадительное титрование (метод осаждения).

### **1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ**

В основе анализа лежат окислительно-восстановительные реакции, когда концентрация окислителя определяется с помощью титрованного раствора восстановителя или наоборот.

Методы оксидиметрии используются в химических, санитарно-гигиенических, пищевых и др. видах анализа, например, анализ молока и молочных продуктов, овощей, определение окисляемости воды, содержание свободного хлора в питьевой воде, содержание сахара в крови и многое другое.

Все методы оксидиметрии классифицируются по названию рабочего раствора: перманганатометрия -  $\text{KMnO}_4$ ; хроматометрия -  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; броматометрия -  $\text{KBrO}_4$ ; иодометрия -  $\text{I}_2$ ,  $\text{KI}$ .

#### ***Индикаторы в оксидиметрии.***

В оксидиметрии можно титровать без индикатора и в присутствии индикатора. *В безиндикаторном методе меняет свою окраску сам рабочий раствор.*

Индикаторы в оксидиметрии делятся:

- специфические – раствор крахмала в иодометрии.
- необратимые – метиловый оранжевый, метиловый красный.
- редокс-индикаторы – дифениламин.

*Требования к редокс-индикаторам:* - изменение цвета должно быть заметно в присутствии небольшого количества индикатора;

- индикатор должен менять свою окраску в точке эквивалентности при незначительном избытке окислителя и восстановителя:

- интервал перехода окраски должен быть небольшим;

- индикатор должен быть устойчивым к воздействию окружающей среды (кислороду, воздуху, свету).

## **1.2 ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ**

***Рабочим раствором служит – перманганат калия.***

В процессе титрования анализируемого раствора, малиново-фиолетовая окраска раствора  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Но после достижения точки эквивалентности первая же избыточная капля раствора  $\text{KMnO}_4$  окрашивает титруемую жидкость в бледно-малиновый цвет. ***Индикатором в данном случае является сам раствор  $\text{KMnO}_4$ .***

*Особенности метода:*

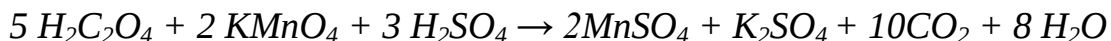
1. В перманганатометрии используют реакции, протекающие в кислой среде, т.к. образующийся ион  $\text{Mn}^{2+}$  бесцветен и одна лишь капля  $\text{KMnO}_4$  указывает на конец титрования.

2. Применяют  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде только в присутствии серной кислоты. Соляная и азотная кислота искажают процесс окисления-восстановления.

3. Реакция с  $\text{KMnO}_4$  идет медленно. Поэтому процесс титрования ведут в горячих растворах.

4. Реакция в процессе титрования ускоряется за счет образующихся ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , играющего роль катализатора процесса. А так как этих ионов в начале титрования нет, то добавляют  $\text{KMnO}_4$  медленно по каплям.

*Исходным веществом (стандартным раствором)* в перманганатометрии является щавелевая кислота и ее соли. Расчет ведется по уравнению:

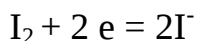


Для определения концентрации окислителя используют *метод обратного титрования*: к анализируемому раствору окислителя приливают избыток вспомогательного раствора восстановителя с известным титром, затем остаток восстановителя оттитровывают раствором  $\text{KMnO}_4$  и делают расчет.

*Применение метода.* Перманганатометрия широко используется в аналитической практике для определения  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в продуктах питания, воде, почве.

## **1.2 ИОДОМЕТРИЯ**

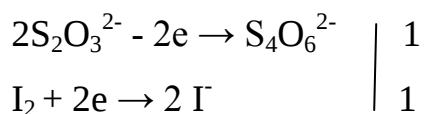
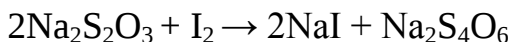
Иодометрия основана на двух реакциях: окисления иодид-иона до свободного йода:  $2\text{I}^- - 2\text{e} = \text{I}_2$  и восстановления его до иодид-иона:



В качестве индикатора в иодометрии используют крахмал. Свободный  $\text{I}_2$  окрашивает крахмал в синий цвет. Если к раствору восстановителя прибавить крахмал и титровать раствором йода, то после точки эквивалентности избыточная капля йода вызовет не исчезающую синюю окраску. И наоборот, если к раствору йода в присутствии крахмала постепенно приливать восстановитель, то точку эквивалентности определяют по обесцвечиванию синей окраски. Чтобы избежать ошибки при титровании, крахмал добавляют к раствору в конце титрования, когда почти весь йод оттитрован, т.к. крахмал обладает свойством частично восстанавливать некоторые окислители.

### Йодометрическое определение восстановителей

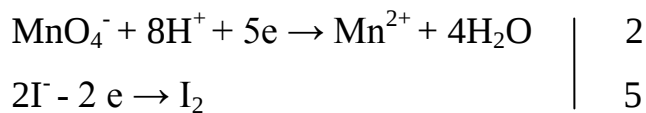
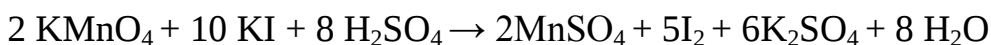
Определение основано на следующих реакциях:



Молекула  $\text{I}_2$  отнимает по одному электрону у двух ионов тиосульфата натрия и окисляет их до тетраионат иона -  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ . Соли йода восстанавливаются до иодид-иона. Зная концентрацию раствора йода и затраченные на титрование объемы, вычисляют количество тиосульфата натрия в анализируемом растворе. Этим способом определяют содержание других восстановителей: мышьяковистой, сернистой и сероводородной кислот и их солей и др.

### Йодометрическое определение окислителей

К исследуемому раствору прибавляют избыток  $\text{KI}$ , из которого окислитель выделяет строго эквивалентное количество свободного йода. Данное количество йода оттитровывают раствором восстановителя в присутствии крахмала и вычисляют содержание окислителя: Например, к раствору  $\text{KMnO}_4$  (сильному окислителю) добавляют  $\text{KI}$ :



Перманганат калия окисляет йодид-ионы до эквивалентного йода. Йод можно оттитровать восстановителем – тиосульфатом натрия и вычислить концентрацию  $\text{KMnO}_4$ . Этот метод используют для определения окислителей: активного хлора, брома в природных водах, меди в ее солях, рудах, сплавах и т.п.

Таким образом, в йодометрии для прямого определения восстановителей применяют рабочий раствор йода, а для определения окислителей – рабочий раствор тиосульфата натрия.

В данном методе используют заместительное титрование, т.к. при этом вещества, не взаимодействующие с рабочим раствором тиосульфата натрия, замещают эквивалентным количеством йода, который и титруют.

*Преимущества йодометрии* – большая точность, за счет высокой чувствительности крахмала. *Ограничения йодометрии* – выполняют только на холоду, т.к. при нагревании раствора, йод улетучивается, и синяя окраска крахмала исчезает. Нельзя титровать йодом сильнощелочные растворы, взаимодействуя со щелочами, йод образует соединения не действующие на крахмал.

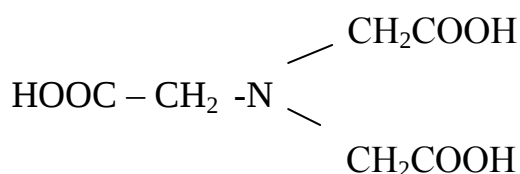
## 2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

Сущность комплексонометрического титрования заключается в применении органических реактивов (комплексонов), которые с определяемыми ионами образуют малодиссоциирующие вещества.

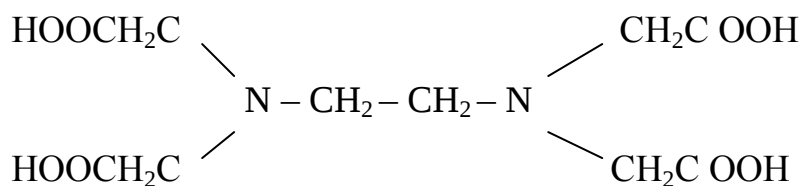
**Комплексоны** – это органические вещества, производные аминополикарбоновых кислот –  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ .

### Классификация комплексонов

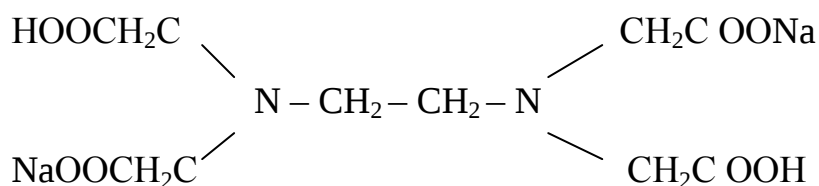
**Комплексон I** – нитрилуксусная кислота



**Комплексон II** – этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУ)

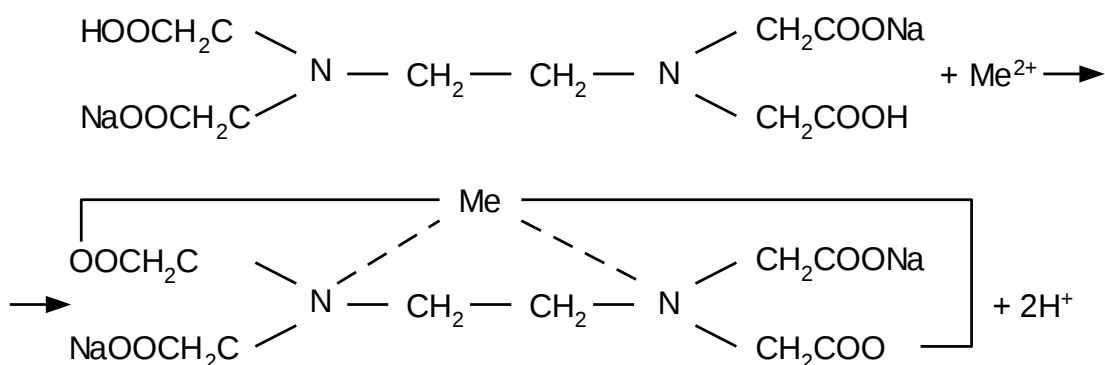


**Комплексон III** – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б) –  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$



В аналитической практике наиболее часто применяется комплексон III. По химической природе – это соединение является не только органической кислотой, но и комплексообразующим веществом по причине присутствия в составе молекулы аминогруппы с тремя связями.

Комплексон III образует координационные связи с различными катионами, в результате получают внутрикомплексные соединения – хелаты. Реакция протекает по схеме:



— - обычная химическая связь, - - - - - координационная связь.

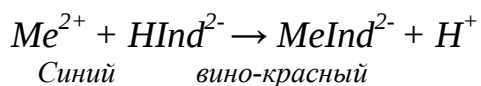
### **Индикаторы в комплексонометрии**

Точку эквивалентности в комплексонометрии определяют 2 способами:

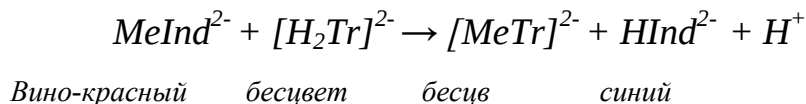
1. Используя кислотно-основные индикаторы (pH-индикаторы) – метилоранжевый, фенолфталеин.
2. Используя металл-индикаторы – хромоген черный, мурексид.

*Металл-индикаторы* – это органические красители, образующие с катионами окрашенные комплексные соединения.

**Хромоген черный Т** -  $HInd^{2-}$ . В щелочной среде имеет синюю окраску. С катионами двухвалентных металлов он образует комплексы вино-красного цвета:



При последующем титровании трилоном Б эти комплексоны разрушаются: ионы металла связываются трилоном Б в более прочные комплексы, а анионы индикатора переходят в раствор, сообщая ему синюю окраску:



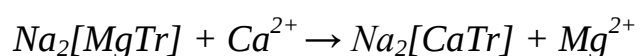
Наиболее четко изменение окраски протекает в щелочной среде (pH 8-10). Поэтому к титруемому раствору добавляют аммиачно-буферную смесь, которая нейтрализует выделяющиеся при реакции ионы водорода.

**Мурексид.** Аммонийная соль пурпурной кислоты. Комплексоны металлов с мурексидом окрашиваются в красный цвет, а при титровании катионы связываются с трилоном Б, анионы индикатора освобождаются и сообщают раствору сине-фиолетовую окраску.

### **Методы комплексонометрии**

✓ *Метод прямого титрования.* Применяется в том случае, если известен индикатор с резким изменением окраски в точке эквивалентности.

- ✓ *Метод обратного титрования.* Используется тогда когда нет подходящего индикатора или комплексонат образуется слишком медленно. В этом случае, добавляют избыток комплексона к анализируемому раствору. Нагревают для ускорения реакции, охлаждают и избыток комплексона оттитровывают стандартным раствором.
- ✓ *Метод замещения.* Основан на способности иона магния образовывать с комплексоном 3 менее устойчивые комплексонаты, чем у других катионов. При смешивании Mg-комплекса с катионами анализируемого вещества, равновесие сместится в сторону нового более прочного соединения:



Образовавшийся в результате ион магния оттитровывается раствором трилона Б.

- ✓ *Метод алкалиметрического титрования.* В результате реакции катионов с трилоном Б выделяется строго эквивалентное количество ионов водорода. Выделившийся ион водорода титруется в присутствии индикатора кислотно-основного титрования.

В качестве стандартных растворов в комплексонометрии используются растворы  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CaCl_2$  и др.

*Применение комплексонометрии.* Метод широко применяется для определения катионов щелочно-земельных металлов (кальция, магния, бария), а также для определения ионов  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $CN^-$ ,  $PO_4^{3-}$  и др. более 80 ионов. Метод широко используется для определения жесткости воды.

### **3. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД ОСАЖДЕНИЯ)**

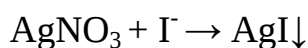
Метод осаждения основан на реакциях, в которых анализируемое вещество с титрованным раствором образует малорастворимое соединение (осадок). Применяемые в этом методе реакции должны удовлетворять следующим требованиям:

- 1) Осадок должен выпадать быстро и быть практически нерастворимым;
- 2) Процесс титрования не должен искажаться явлением адсорбирования осадком из раствора различных примесей;
- 3) Точка эквивалентности должна легко фиксироваться;

### Методы осадительного титрования

#### Аргентометрия (Способ Мора)

Метод основан на определении галогенид-ионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) действием рабочего раствора нитрата серебра, который с галогенид-ионами образует нерастворимые соединения:



Если вещество анализируется на содержание галогенид-ионов – *рабочим раствором служит нитрат серебра*, если вещество анализируется на содержание в нем серебра – *рабочим раствором будет хлористый натрий*. В качестве *индикатора* используется *хромат калия*  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , который в точке эквивалентности образует с нитратом серебра осадок красно-бурого цвета  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

*Ограничения метода:* 1. Аргентометрию можно проводить только в нейтральной или слабощелочной среде (pH 7-10). Т.к. в кислых средах нитрат серебра с хроматом калия осадка не образует, т.к. хромат серебра растворим в кислотах, а в щелочных растворах серебро переходит в оксид.

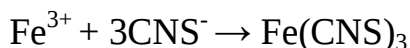
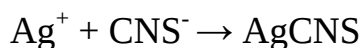
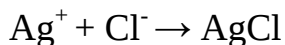
2. Метод не применим для анализа растворов, содержащих в своем составе ионы аммония ( $\text{NH}_4^+$ ), в присутствии которых серебро образует растворимую комплексную соль.

3. Метод не применим для анализа растворов, содержащих ионы, образующие с хромат-ионами нерастворимые соединения:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

4. Титрование проводится при комнатной температуре, т.к. растворимость хромата серебра с увеличением температуры растет, а чувствительность индикатора хромата калия падает.

### **Роданометрия (Способ Форгальда)**

Метод основан на следующих реакциях:



К порции анализируемого раствора прибавляют точно отмеренный объем титрованного рабочего раствора нитрата серебра, которое должно быть добавлено в избытке для полного осаждения ионов хлора. После окончания реакции, оставшееся избыточное количество нитрата серебра оттитровывается раствором роданида аммония в кислой среде в присутствии индикатора – железоаммонийных квасцов –  $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Метод позволяет определять хлорид-ионы в кислой и щелочной средах. Способ Форгальда используют для определения содержания серебра в сплавах после их обработки азотной кислотой.

*Ограничения метода:* 1. Метод не применим в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и др., которые с роданид-ионом образует осадки.

2. Определения нельзя вести в присутствии окислителей ( $\text{MnO}_4^-$ ), т.к. они разрушают роданид-ион.

### **Задания для самоконтроля:**

1. Перечислить наиболее распространенные окислительно-восстановительные методы титриметрического анализа. Какие титранты (рабочие растворы) и индикаторы применяют в каждом из этих методов?

2. Окислительно-восстановительное титрование. Какие условия (температура, pH, скорость прибавления титранта) необходимо соблюдать при титровании оксалата натрия раствором  $\text{KMnO}_4$  и почему?

3. Как приготовить рабочий раствор  $\text{KMnO}_4$  и установить его молярную концентрацию эквивалента? Почему молярная концентрация эквивалента  $\text{KMnO}_4$  может измениться с течением времени?

4. Окислительно-восстановительное титрование. Почему при титровании оксалата натрия или щавелевой кислоты перманганатом калия первые капли титранта обеспечиваются медленно?

5. В чем сущность метода иодометрии: основные уравнения реакции, рабочие растворы, индикаторы.

6. В чем сущность метода комплексонометрии: основные уравнения реакции, рабочие растворы, индикаторы?

7. Комплексонометрия. Дать определение комплексонам. Приведите примеры (формулы) наиболее распространенных комплексонов.

8. Комплексонометрия. Напишите механизм образования комплексона III внутрикомплексного соединения с двухзарядным катионом.

## **Лекция 9 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ). ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

План лекции:

1. Общая характеристика физико-химических методов анализа
2. Классификация оптических методов анализа
3. Цвет и спектр (основные понятия)
4. Основной закон светопоглощения

### **1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

Физико-химические методы анализа основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Поскольку физические свойства веществ измеряются с помощью приборов, то эти методы называют также инструментальными.

**Классификация физико-химических методов анализа.** Она основана на учете измеряемых физических и физико-химических свойств вещества.

*Оптические методы* основаны на измерении оптических свойств веществ (колориметрия, фотометрия, спектрометрия).

*Хроматографические методы* основаны на использовании способности различных веществ к избирательной сорбции.

*Электрохимические методы* основаны на измерении электрохимических свойств системы (потенциометрия, кулонометрия).

*Радиометрические методы* основаны на измерении радиоактивных свойств веществ.

*Термические методы* основаны на измерении тепловых эффектов соответствующих процессов.

*Масс-спектрометрические методы* основаны на изучении ионизированных фрагментов («осколков») веществ.

**Достоинства и недостатки методов:**

**Достоинства:** а) низкий предел обнаружения ( $1 - 10^{-9}$  мкг) и малая концентрация определяемого вещества.

б) высокая чувствительность.

в) высокая селективность (избирательность). Часто можно определять составные компоненты непосредственно в анализируемых смесях, без их разделения и выделения отдельных компонентов.

г) малая продолжительность проведения анализа.

**Недостатки:** а) иногда (но не всегда) воспроизводимость результатов оказываются хуже, чем при использовании классических химических методов количественного анализа.

б) погрешности определения часто составляют  $\pm 5\%$ .

в) сложность применяемой аппаратуры, ее высокая стоимость.

## **2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств веществ (испускании, поглощении, рассеянии, отражении, преломлении, поляризации света), проявляющихся при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Классификация:

***По изучаемым объектам:*** атомный и молекулярный спектральный анализ.

***По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.*** Атомно-абсорбционный анализ — в основе метода лежит измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.

Эмиссионный спектральный анализ – в основе лежит измерение интенсивности света, излучаемого веществом при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.

Пламенная фотометрия – основана на использовании газового пламени в качестве источника энергетического возбуждения излучения.

Молекулярный абсорбционный анализ – в основе лежит измерения светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества (наиболее распространен).

Люминесцентный анализ – в основе лежит измерение интенсивности излучения люминесценции, т.е. используют свечение исследуемого объекта, возникающее под действием ультрафиолетовых лучей, рентгеновских или радиоактивных лучей.

Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света – основан на измерении интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.

Нефелометрический анализ – основан на измерении рассеяния света частицами света дисперсной системы.

Рефрактометрический анализ – основан на измерении показателей светопреломления света.

Поляриметрический анализ – основан на измерении величины оптического вращения – угла вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами.

***По области используемого электромагнитного спектра.*** Различают следующие методы: спектрофотометрия в УВИ области спектра – т.е. в ближней ультрафиолетовой области – в интервале длин волн 200 - 400 нм и в видимой области – 400 – 760 нм.

Инфракрасная спектроскопия – изучающая участок электромагнитного спектра в интервале 0,76 – 1000 мкм ( $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$ ).

***По природе энергетических переходов.*** Различают:

Электронные спектры – возникают при изменении энергии электронных состояний частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул, кристаллов) в основном в УВИ области.

Колебательные спектры - возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух- и многоатомных ионов, радикалов, молекул), охватывают ИК области спектра.

Вращательные спектры – возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул, двух- и многоатомных ионов, радикалов. Охватывают дальнюю ИК и микроволновую область э/м излучения.

### 3. ЦВЕТ И СПЕКТР

*Цвет – свойство света вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным свойством отражаемого или испускаемого излучения.*

Восприятие цвета определяется особенностью зрительного ощущения, которая зависит от спектрального состава излучения, действующего на сетчатую оболочку глаза, и от чувствительности глаза к излучению с различной длиной волны.

Спектральный состав излучения, прошедшего через прозрачную поглощающую среду, изменяется вследствие того, что часть световой энергии с той или иной длиной волны поглощается средой. Поскольку различные вещества избирательно поглощают свет только определенной длины волны, то и спектральный состав света, прошедшего через разные прозрачные вещества, оказывается неодинаковым, что и воспринимается человеческим глазом как различие в цвете светопоглощающих веществ.

Цвет вещества, через который проходит луч света, обусловлен его поглощением: цвет вещества всегда является дополнительным к цвету поглощенного излучения.

Изменение цвета вещества в последовательности **желтый – оранжевый – красный – пурпурный – синий – сине-зеленый** называют

«углублением» цвета (окраски). Изменение цвета в обратном направлении – «повышение» цвета (окраски).

Так как окраска растворов связана со способностью поглощать световые излучения с определенной длиной волны то **световые излучения** делятся на :

- *монохроматические* – излучения со строго определенной длиной волны

- *немонохроматические* – излучения не с определенной длиной волны.

Длина волны монохроматического излучения измеряется в нанометрах  
 $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ .

При проведении количественного анализа оптическими методами часто имеют дело с бесцветными растворами, т.е. не поглощающими видимый солнечный свет. В таких случаях проводят фотометрическую реакцию, в результате которой получают окрашенные продукты реакции.

#### 4. **ОСНОВНОЙ ЗАКОН СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ**

В основе фотометрических определений лежит основной закон светопоглощения, характеризующий зависимость поглощения монохроматического излучения от толщины поглощающего слоя и от концентрации светопоглощающих частиц. Этот закон часто называют законом Бугера – Ламберта - Беера (Бера). *Закон открыт П. Бугером в 1729 г, в 1760 г И. Ламберт дал математическую трактовку закона, а в 1852 г. А. Беер подтвердил зависимость светопоглощения от концентрации поглощающей среды.*

Закон выражается следующим уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c \ell}$$

где  $I$  – интенсивность потока света, прошедшего через раствор;

$I_0$  – интенсивность потока света, падающего на раствор;

$E$  – коэффициент поглощения света – постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения);

$c$  – молярная концентрация окрашенного вещества в растворе;

$\ell$  – толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Физический смысл закона: ***Растворы одного и того же вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также при прочих равных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света.***

Если прологарифмировать уравнение и изменить знаки на обратные, то получим:

$$\lg(I_0 / I) = EC\ell$$

Величина  $\lg(I_0 / I)$  является важной характеристикой окрашенного раствора – **оптическая плотность**:

$$D = \lg(I_0 / I) = EC\ell$$

Следовательно, ***оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.***

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называют **прозрачностью или пропусканием раствора**:

$$T = I_0 / I = 10^{-EC\ell}$$

Пропускание – это часть потока излучения, прошедшего через раствор. Часто пропускание выражают в %. Пропускание и оптическая плотность связаны соотношением:

$$D = -\lg T \quad \text{если } T \text{ выражена в } \%, \text{ то } D = 2 - \lg T$$

Основной закон светопоглощения справедлив только для поглощения монохроматического потока с постоянной длиной волны.

#### Отклонения от закона

Линейная зависимость между оптической плотностью и толщиной слоя проявляется только в разбавленных растворах. При высоких концентрациях

( $C > 0,01$  моль/л) расстояние между частицами поглощающего вещества уменьшается и это приводит к изменению их способности поглощать излучение данной длиной волны.

Область применения закона ограничена рядом факторов:

- изменение концентрации водородных ионов (pH)
- присутствием посторонних электролитов
- разбавлением раствора
- изменением его температуры.

### **Задания для самоконтроля:**

1. Какой процесс лежит в основе эмиссионного спектрального анализа: а) энергетический переход внутренних электронов в молекуле; б) энергетический переход внешних электронов в молекуле; в) переход внешних электронов в атоме с возбужденного уровня на более низкий; г) переход внешних электронов в атоме с основного уровня на возбужденный?

2. Привести уравнение, связывающее коэффициент пропускания  $T$  и оптическую плотность. Коэффициент пропускания растворов с различными концентрациями вещества  $B$  равен: а) 78,5%; б) 98,7%. Какова оптическая плотность этих растворов?

3. Как изменится оптическая плотность и пропускание раствора при увеличении толщины светопоглощающего слоя?

**Лекция 10    АДСОРБЦИОННО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ**

План:

1. Колориметрия
2. Фотоэлектроколориметрия. Спектрофотометрия. Приборы.
3. Условия фотометрических определений.
4. Нахождение концентрации определяемого вещества.

**1.    КОЛОРИМЕТРИЯ**

Этот самый простой и самый старый метод, основан на визуальном сравнении окраски жидкостей.

В большинстве случаев в колориметрии не требуется строгая выполнимость основного закона светопоглощения.

При проведении колориметрических измерений используют несложные приборы: стеклянные колориметрические пробирки, стеклянные цилиндры с кранами, колориметры, фотометры.

Колориметрию применяют, например, при определении гемоглобина в крови, при определении окраски жидкостей в фармации, содержания примесей тяжелых металлов.

**Условия колориметрических определений:**

1. Реакция получения окрашенного раствора должна протекать с большой скоростью.
2. Полученное окрашенное соединение должно обладать достаточно интенсивной окраской и быть устойчивым и нечувствительным к свету; интенсивность окраски не должна изменяться в течение довольно длительного времени.
3. Полученное окрашенное соединение должно образовывать истинный раствор; если вещество остается в виде суспензии, методы, основанные на законе Бугера – Ламберта -Бера не применимы.

4. Интенсивность окраски должна быть пропорциональна концентрации окрашенных веществ.

Наибольшее распространение получили три метода колориметрии: метод стандартных серий, метод уравнивания окрасок и метод разбавления.

**Метод стандартных серий.** В одинаковых стеклянных колориметрических пробирках готовят серию из 10-12 стандартных растворов с различной известной, постепенно возрастающей концентрацией стандартного раствора, в каждую пробирку добавляют одинаковое количество реактива, вызывающего окраску и разбавляют растворы водой до определенного объема. Получают колориметрическую шкалу.

К анализируемому раствору добавляют тот же реактив, что и в случае для стандартного раствора, разбавляют водой до того же объема. Сравнивают окраску полученного раствора с окраской стандартных растворов шкалы. Считают, что концентрация анализируемого раствора равна концентрации того стандартного раствора, который имеет такую же интенсивность окраски.

Метод прост по выполнению, не нуждается в сложной аппаратуре, но обладает невысокой точностью (ошибка определений составляет около 5-10%), поэтому может использоваться лишь для приблизительной оценки концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе.

**Метод уравнивания окрасок.** Уравнивание интенсивности окраски двух жидкостей можно осуществить разными способами.

**Первый способ.** Интенсивность окраски анализируемого раствора определяемого окрашенного вещества визуально уравнивают с интенсивностью окраски раствора сравнения, содержащего все те же компоненты, что и анализируемый раствор, кроме определяемого вещества. К раствору сравнения постепенно добавляют известные количества определяемого вещества до тех пор, пока интенсивность окраски раствора сравнения станет равной интенсивности окраски анализируемого раствора.

При достижении равенства интенсивности окраски обоих растворов считают, что концентрация определяемого окрашенного вещества в этих растворах одинакова. Зная, количество определяемого вещества, введенного в раствор сравнения, находят концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе.

*Второй способ.* Для визуального уравнивания интенсивности окраски двух жидкостей изменяют толщину поглощающего слоя сравниваемых анализируемого и стандартного растворов до совпадения интенсивности окраски обоих растворов. При этом уже требуется выполнения закона Б-Л-Б.

Изменение толщины окрашенного слоя можно проводить, используя колориметры Дюбоска. Прибор, снабжен двумя одинаковыми прозрачными стеклянными цилиндрами, погруженными на разную высоту в одинаковые сосуды с анализируемым и стандартным растворами.

Два одинаковых световых потока от источника света проходят через растворы и стеклянные цилиндры. Интенсивность обоих световых потоков сравнивается визуально с помощью окуляра и уравнивается путем перемещения стеклянных цилиндров в сосудах с жидкостями, при котором меняется толщина поглощающего слоя.

Зная, толщину слоев и концентрацию стандартного раствора, вычисляют концентрацию анализируемого раствора:

$$C_x \cdot l_x = C_{ст.} \cdot l_{ст.} \quad C_x = C_{ст.} \cdot l_{ст.} / l_x$$

Метод уравнивания обладает невысокой точностью – погрешность составляет  $\pm 5-10\%$ .

**Метод разбавления.** Также сводится, к выравниваю интенсивности окраски анализируемого и стандартного раствора путем разбавления растворителем того или другого раствора.

При этом методе не требуется выполнимость основного закона светопоглощения. Точность определений невелика – ошибка составляет  $\pm 5-10\%$ .

## **2. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЯ. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ. ПРИБОРЫ**

**Фотоколориметрия.** Метод основан на измерении интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через анализируемый раствор, с помощью фотоэлементов в фотоколориметрах и фотоэлектроколориметрах. Световой поток от источника излучения (лампы накаливания) проходит через светофильтр, пропускающий излучение лишь в определенном интервале длин волн, через кювету с анализируемым раствором и попадает на фотоэлемент, преобразующий световую энергию в фототок, регистрируемый соответствующим прибором. Чем больше светопоглощение анализируемого раствора (т.е. чем выше его оптическая плотность), тем меньше энергия светового потока, попадающего на фотоэлемент.

**Фотоэлементы** являются приемниками лучистой энергии. Состоят из металлической прокладки на которую наносится слой полупроводника (оксид меди (1), селен, сульфид серебра). На поверхность полупроводника наносят тончайшую пленку платины, золота, серебра или меди. *Недостатки:* быстро стареют, теряют свою чувствительность; высокая утомляемость, следовательно, свет необходимо время от времени выключать; чувствительность их поверхности неодинакова, следовательно, необходимо освещать не менее  $1 \text{ см}^3$  поверхности фотоэлемента.

Наиболее распространенными являются фотоэлектроколориметры (ФЭК) с одним или с двумя фотоэлементами. ФЭК с одним фотоэлементом предусматривают измерение энергии однолучевого светового потока.

Приборы с двумя фотоэлементами измеряют энергию двух световых потоков, один из которых проходит через анализируемый раствор, а другой – через раствор сравнения («нулевой раствор»).

Относительная ошибка фотоколориметрических определений концентрации не превышает  $\pm 3\%$ .

Метод обладает сравнительно высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью, селективностью, прост по выполнению измерений, использует относительно несложную аппаратуру.

**Спектрофотометрия.** Метод основан на использовании специальных спектральных приборов – спектрофотометров (СФ), позволяющих регистрировать световые потоки в УФ, видимой и ближней ИК области спектра и обеспечивающих высокую степень монохроматичности света, проходящего через анализируемую среду.



*Рис. 1 - Спектрофотометр*

Свет от источника излучения попадает в монохроматор, в котором он разлагается в спектр. Монохроматизированный световой поток проходит через кюветное отделение, в котором устанавливаются кюветы с

анализируемым раствором и раствором сравнения («нулевым раствором»). Пройдя через кюветы с растворами, световой поток попадает на фотоэлементы приемника излучения, в котором энергия светового потока преобразуется в фототок, усиливаемый в блоке усилителя, после чего усиленный электрический сигнал регистрируется в блоке регистратора в виде спектральной кривой, либо по показанию отсчитывающего устройства.

В качестве источника излучения в спектрофотометрах используют лампы накаливания при работе в видимой области спектра и водородные либо дейтериевые лампы – при работе в УФ диапазоне.

Спектрофотометрические методы обладают, по сравнению с фотоэлектроколориметрическими, большей точностью и чувствительностью, позволяют проводить анализ многокомпонентных систем без разделения компонентов, определять вещества, не поглощающие в видимой области спектра. Относительные ошибки спектрофотометрических определений не превышают  $\pm 2\%$ .

### **3. УСЛОВИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ**

#### ***Выбор аналитической длины волны. Выбор светофильтра.***

Аналитическая длина волны – это длина волны, при которой проводят фотометрические измерения. Для выбора аналитической длины волны вначале получают спектр поглощения раствора определяемого вещества в возможно более широком спектральном диапазоне и измеряют длину волны, соответствующую максимуму самой интенсивной полосы поглощения. При этой длине волны и проводят последующие измерения. Проводить фотометрические измерения на спаде полосы поглощения не рекомендуется.

***Светофильтры.*** Свет, проходящий через окрашенный раствор, не является монохроматическим, т.е. не представляет собой света определенной длины волны. Он состоит из лучей широкой области спектра. Окрашенный раствор поглощает не все лучи спектра в одинаковой степени. Часть лучей

света поглощается раствором сильно, а другая часть – почти совсем не поглощается. Т.е. окрашенные соединения избирательно поглощают видимые лучи и в видимом спектре этих соединений наблюдаются полосы поглощения.

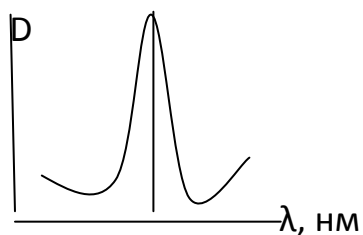
Светофильтры пропускают из сложного излучения лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором, но задерживают остальную часть его.

При помощи светофильтров удастся выделить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения в спектре исследуемого вещества.

Светофильтр должен иметь окраску, дополнительную к окраске анализируемого раствора. Ориентировочно светофильтры подбирают по схеме: **окраска раствора – окраска светофильтра**

| Окраска раствора | Окраска светофильтра  | Область длин волн, нм |
|------------------|-----------------------|-----------------------|
| Фиолетовая       | Желтая, желто-зеленая | 560-590               |
| Зелено-синяя     | Оранжевая             | 590-625               |
| Сине-зеленая     | Красная               | 625-750               |
| Зеленая          | пурпурная             | 750-800               |
| Желто-зеленая    | Фиолетовая            | 400-480               |
| Оранжевая        | Зелено-синяя          | 480-490               |
| красная          | Сине-зеленая          | 490-500               |

Более точно светофильтр подбирают опытным путем. Измеряют оптическую плотность со всеми светофильтрами. По полученным данным, строят кривую светопоглощения в координатах длина волны – светопоглощения. Выбирают тот светофильтр, который показывает максимум светопоглощения для данного раствора:



**Выбор концентрации измеряемого раствора и толщины поглощающего слоя. Выбор кювет.** Фотометрические определения целесообразнее проводить в интервале изменения оптической плотности 0,2 – 0,6, т.к. при этом систематическая ошибка наименьшая. Минимальная систематическая ошибка получается при  $D = 0,434$ . Если принять  $D = 0,434$  и  $\ell = 1$  см, то тогда концентрация должна быть равной

$$C = 0,434 / E$$

При такой концентрации кажущие отклонения от закона Б-Л-Б не должны наблюдаться. Поэтому до начала проведения анализа готовят серию эталонных растворов – раствор с точно известной концентрацией, и находят пределы изменения концентрации и оптической плотности, в которых выполняется закон. Если величина  $D = 0,434$  укладывается в этот интервал, то концентрацию анализируемого раствора подбирают так, чтобы его оптическая плотность была близка к указанной величине.

**Использование раствора сравнения (нулевого раствора).**

Нулевой раствор – раствор содержит все те же реактивы, что и стандартный раствор, кроме определяемого компонента или чистый растворитель.

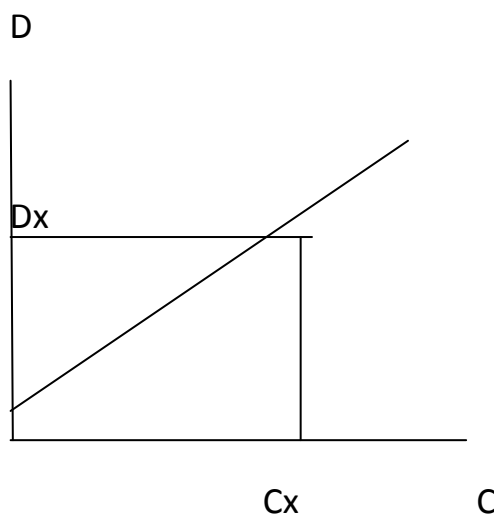
Фотометрические определения лучше проводить сразу же после приготовления растворов и достаточно быстро, так как при продолжительном нахождении в кюветном отделении кюветы с растворами нагреваются; при этом возможно появление мелких пузырьков воздуха на стенках кюветы, что искажает результаты фотометрических определений и повышает их ошибку.

**Выбор кювет.** Предварительно, выбор кювет производят визуально: при работе с сильно окрашенными растворами используют кюветы с малым расстоянием между рабочими гранями (1-5 мм), со слабо окрашенными растворами с большим расстоянием (20-50 мм). Более точно кювету

подбирают, измеряя оптическую плотность в каждой из кювет. Используют ту кювету, в которой самый концентрированный раствор имеет оптическую плотность не больше единицы. Перед работой кюветы ополаскивают дистиллированной водой, спиртом, снаружи протирают фильтровальной бумагой. Непосредственно перед измерением, кюветы ополаскивают небольшой порцией анализируемого раствора.

#### **4. НАХОЖДЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ВЕЩЕСТВА**

*Метод градуировочного графика (метод калибровочной кривой).* По результатам измерения оптической плотности стандартных (эталонных растворов) с различной точно известной концентрацией при аналитической длине волны строят градуировочный график в координатах  $D - C$ :



Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора  $D_x$  в тех же условиях, в которых измеряли оптическую плотность стандартных растворов. По найденному значению  $D_x$  находят концентрацию определяемого вещества по градуировочному графику.

Данный способ применим и тогда, когда наблюдаются кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения.

**Метод одного стандарта.** Сущность метода состоит в следующем. Готовят стандарт – раствор с точно известной концентрацией определяемого вещества  $C(ст)$  – и измеряют его оптическую плотность  $D(ст)$  при аналитической длине волны по отношению к раствору сравнения. Затем в той же кювете и в тех же условиях измеряют оптическую плотность  $D(x)$  анализируемого раствора с неизвестной концентрацией  $C(x)$  определяемого вещества. При условии выполнения основного закона светопоглощения имеем:

$$C(x) = \frac{Dx}{D_{ст}} \cdot C(ст)$$

Кроме этих способов существуют еще методы:

- ✓ определения концентрации по молярному или удельному коэффициенту погашения;
- ✓ метод добавок стандарта;
- ✓ определение концентрации нескольких веществ при их совместном присутствии.

#### **Задания для самоконтроля:**

1. Как проводится выбор оптимальных условий фотометрических определений: а) длины волны; б) толщины светопоглощающего слоя (кюветы); в) концентрации?
2. В чем сущность метода градуировочного графика?
3. Какое назначение нулевого раствора? Дать определение нулевого раствора.
4. Сущность спектрофотометрического анализа. На каком свойстве основан метод, краткий принцип метода. Ошибка метода. В чем отличие спектрофотометрии от фотоэлектromетрии?
5. Сущность работы спектрофотометров.

## **Лекция 11 РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ И ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ**

План:

1. Сущность рефрактометрического анализа. Показатель преломления.
2. Поляриметрический анализ. Удельное и молярное вращение.

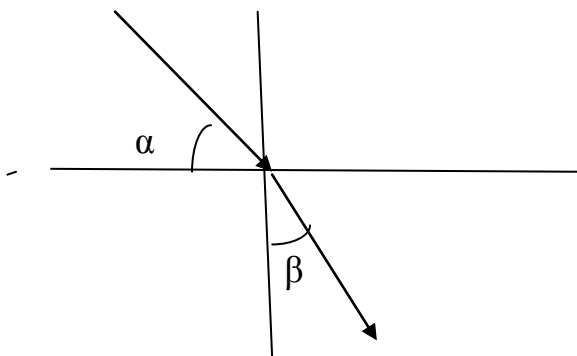
### **1. СУЩНОСТЬ РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ**

Рефрактометрический анализ основан на определении концентрации веществ по показателю преломления света.

*Преломлением (рефракцией)* называют изменения прямолинейного распространения света при переходе из одной среды в другую.

Преломление, так же как и поглощение света, является следствием взаимодействия со средой. Рассматривая свет, как проникающие электромагнитные колебания, можно считать, что под воздействием поля электромагнитных волн в атомах вещества, через которое проходит свет, возникают вынужденные колебания электронов и ядер. Следствием этих колебаний, является взаимное смещение тех и других относительно друг друга, и в результате атомы приобретают наведенные диполи. Происходит поляризация атомов и молекул вещества (диэлектрика) в электромагнитном поле света

Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе этих сред направление его меняется, т.е. луч преломляется:



Отношение синуса угла падения ( $\sin\alpha$ ) к синусу угла его преломления  $\sin(\beta)$  принято называть показателем преломления:

$$n = \sin\alpha / \sin(\beta)$$

Показатель преломления находят по отношению к воздуху, т.е. при падении света на преломляющую среду из воздуха.

Показатель преломления зависит:

- ✓ Отдельные световые лучи, входящие в состав белого света, преломляются различно. Поэтому показатель преломления зависит от длины волны падающего света: с увеличением длины волны величина показателя преломления уменьшается.
- ✓ От температуры. Для учета этого влияния при рефрактометрии проводят перерасчет по формуле:

$$n_D^t = n_D^{20} + (20^\circ - t) \cdot 0,0002$$

$n_D^{20}$  – справочные данные показателя преломления при 20° С.

- ✓ От состава веществ и концентрации.
- ✓ От давления для газов.

Рефрактометрическое определение проводят методом калибровочных графиков, по таблицам показателя преломления и рефрактометрическому фактору.

**Рефрактометрический фактор (F)** – разностное значение показателей преломления, соответствующее единице концентрации раствора вещества.

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1} = \frac{\Delta n}{\Delta C}$$

$$n_x = n_0 + F \cdot C_x$$

$$C_x = \frac{n_x - n_0}{F}$$

$n_2$  – показатель преломления раствора с большей известной концентрацией  $C_2$ ;

$n_1$  – показатель преломления раствора с меньшей известной концентрацией  $C_1$ ;

$n_x$  – показатель преломления анализируемого раствора с концентрацией  $C_x$ ;

$n_0$  – показатель преломления растворителя.

Приборы, используемые в рефрактометрии называются **рефрактометрами**. В рефрактометрах измеряют углы падения и преломления света на границе жидкость – стекло. При этом используют метод предельного угла. Если луч света с большим показателем преломления  $n_1$  (по отношению к воздуху) попадает в среду с меньшим показателем преломления  $n_2$ , зависимость между ними выражается уравнением:

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta = \text{const}$$

С увеличением угла падения постепенно увеличивается угол преломления и наступает момент, когда угол преломления достигает  $90^\circ$ , следовательно, луч света уже не входит во вторую среду, а только скользит по поверхности раздела. Это явление называется полным внутренним отражением света. Угол падения луча, при котором оно наблюдается, называют предельным углом  $\alpha_2$ . Поскольку предельному углу соответствует угол падения луча, равный  $90^\circ$ , получается, что  $\sin \alpha = 1$  и уравнение имеет вид:

$$n_2 / n_1 = 1 / \sin \alpha_2$$

Следовательно, зная показатель преломления одной среды и измерив предельный угол полного внутреннего отражения, можно определить показатель преломления другой среды.

**Применение рефрактометрии.** Для определения концентрации сахарозы в различных растворах и соках, для определения содержания

растворимых сухих веществ в различных экстрактах, соках, пастах. Рефрактометрия – это ускоренный метод определения содержания сахаров в плодах и овощах, поступающих для переработки на фабрики и консервные заводы: в винограде, яблоках, грушах, в свекле, арбузах, дынях, томатах, моркови.

Незаменим метод также при определении жирности молока, молочных продуктов, сливочного масла.

Кроме того, рефрактометрия используется при изучении строения многих органических и некоторых минеральных соединений, служит для определения их свойств и физических констант.

Используется для идентификации химических соединений технических продуктов.



Рис. 1 - Рефрактометры

## **2. ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**Поляриметрия** основана на измерении угла вращения плоскости поляризации светового луча.

Вещества, обладающие способностью вращать плоскость поляризации светового луча, называют **оптическими активными**.

Оптически активны большинство углеводов, антибиотики, глюкозиды, алкалоиды, эфирные масла.

Оптическая активность жидких веществ и растворов вызывается наличием асимметрического атома углерода в молекуле. Когда через слой оптически активных веществ, проходит поляризованный луч, одни из них вращают плоскость поляризации его против часовой стрелки, что называется левым (или минусовым) вращением. Другие вещества, вращают плоскость поляризации луча по часовой стрелки – это правое (или плюсовое) вращение.

Оптически активные вещества характеризуются величинами удельного и молярного вращения:

**Удельное вращение для чистого жидкого вещества:**

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\beta}{\rho \cdot l}$$

Для растворов 
$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\beta \cdot 100}{c \cdot l}$$

Откуда 
$$C = \frac{\beta \cdot 100}{[\alpha]_D \cdot l}$$

**Молярное вращение** 
$$[\alpha_M]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^t M$$

$\beta$  – угол вращения, град;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $l$  – длина кюветы, дм;

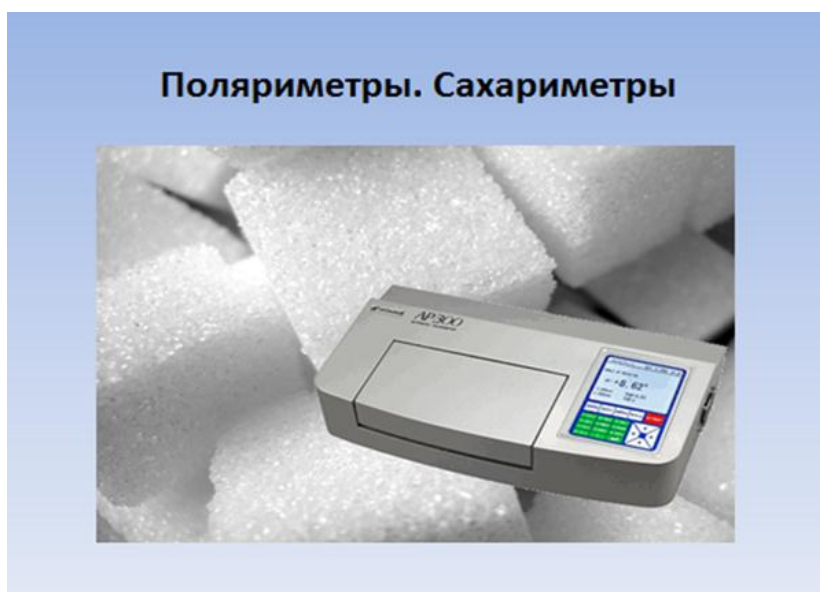
$C$  – концентрация г/100 мл;  $t$  – температура опыта;  $\lambda$  – длина волны светового луча;  $M$  – молярная масса;  $[\alpha]_D^t$  – удельное вращение для линий Д в спектре натрия (справочная величина).

Величина удельного вращения зависит от природы растворенного вещества, длины волны поляризованного света и температуры. Поэтому

величину удельного вращения относят обычно к 20°C и желтой монохроматической линии натрия Д, обозначая  $[\alpha]_D^{20}$ .

**Аппаратура в поляриметрии.** Основными частями всех поляриметров является поляризатор (источник поляризованных лучей) и анализатор – прибор для исследования этих лучей. Схема поляриметра основана на том, что луч от источника света проходит последовательно через систему двух призм – неподвижного поляризатора и вращаемого анализатора, угол вращения которого отсчитывают в градусах с помощью особого приспособления. Перед работой производится установка прибора в нулевое положение. Проверяют поляриметр по дистиллированной воде.

Разновидностью поляриметра является сахариметр, который снабжен шкалой, показывающей не угол вращения поляризованного света, а массовую долю (%) сахарозы в растворе.



Поляриметрический анализ широко используется для определения качества сахарной свеклы как сырья в сахарной промышленности, а также для контроля технологических процессов заводского получения сахара.

Поляриметрия имеет большое значение и для теоретических исследований в области органической химии. По величине и направлению

вращения плоскости поляризации света судят о химическом строении и пространственной конфигурации органических соединений, а также о механизме некоторых реакций.

### **Задания для самоконтроля:**

1. Какое свойство лежит в основе рефрактометрического анализа?
2. Как происходит преломление света? Напишите формулу расчета показателя преломления света.
3. От каких факторов зависит показатель преломления света?
4. Сущность работы рефрактометров.
5. Какие вещества называются оптическими активными?
6. Каким свойством вызвана оптическая активность веществ?
7. Что происходит с веществами когда через них проходит поляризованный луч?
8. Принцип работы поляриметра.

## **Лекция 12 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

План:

1. Классификация электрохимических методов анализа
2. Потенциометрический анализ
3. Электроды в потенциометрии
4. Кулонометрический анализ
5. Инверсионная вольтамперометрия

### **1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

Электрохимические методы анализа основаны на электродных реакциях и на переносе электричества через растворы.

**Классификация электрохимических методов:**

*Классификация, основанная на учете природы источника электрической энергии в системе.*

➤ **Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала.** Источником электрической энергии служит сама электрохимическая система, представляющая собой гальванический элемент. К таким методам относятся потенциометрические методы. ЭДС и электродные потенциалы в такой системе зависят от содержания определяемого вещества в растворе.

➤ **Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала.** К таким методам относятся: *кондуктометрический анализ* – основан на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации;

*вольтамперометрический анализ* – основан на измерении тока как функции приложенной известной разности потенциалов и концентрации раствора;

*кулонометрический анализ* – основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации;

*электрогравиметрический анализ* – основан на измерении массы продукта электрохимической реакции.

***Классификация по способу применения электрохимических методов.***

➤ ***Прямые методы*** – измеряют электрохимический параметр как известную функцию концентрации раствора и по показанию соответствующего измерительного прибора находят содержание определяемого вещества в растворе.

➤ ***Косвенные методы*** – это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы.

## **2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Потенциометрия – электрохимический метод анализа, в котором концентрацию определяемого иона находят по величине электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента.

Гальванический элемент состоит из двух электродов, а ЭДС гальванического элемента представляет разность потенциалов этих электродов. Для потенциометрического анализа используют гальванические элементы, состоящие из индикаторного электрода и электродов сравнения. Потенциал первого зависит от концентрации определяемого иона в растворе, а потенциал второго не чувствителен к концентрации этого иона. Поэтому ЭДС гальванического элемента зависит только от концентрации определяемого (потенциалоопределяющего) иона в растворе.

**Электродным потенциалом** – называют разность потенциалов, которая создается полуреакциями обмена электронов на границе между металлической пластинкой и раствором.

Поскольку между металлом и раствором устанавливается равновесие, электродный потенциал является *равновесным* и к нему применимо уравнение Нернста:

$$E = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{[\text{ox}]}}{a_{[\text{red}]}} = E^0_{\text{ox/red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

$E_x$  – потенциал металлического электрода;

$E^0_{\text{ox/red}}$  – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары;

$R$  – газовая постоянная (8,314 Дж);

$T$  – абсолютная температура (298 К);

$F$  – число Фарадея (96.500 Кл);

$n$  – заряд ионов металла;

$a$  – активность;

$[\text{ox}]$ ,  $[\text{red}]$  – равновесные концентрации окисленной и восстановленной формы.

Эти уравнения лежат в основе потенциометрического анализа и справедливы только для обратимых (равновесных) окислительно-восстановительных систем.

Электродный потенциал зависит:

1. Состав и концентрации раствора.
2. От материала, из которого сделаны электроды.
3. От температуры.

В потенциометрическом анализе различают метод прямой потенциометрии и метод потенциометрического титрования.

### **Прямая потенциометрия**

Предполагает измерение электродного потенциала (точнее, ЭДС гальванического элемента), по которой можно определить концентрацию (или активность) потенциалопределяющего иона в растворе. Предварительно, пользуясь растворами с известной концентрацией, калибруют (настраивают) электрод, т.е. опытным путем определяют зависимость его потенциала от концентрации потенциалопределяющего иона.

Метод широко используется для определения концентрации водородных ионов или pH растворов. С помощью ионоселективных электродов этим методом можно определить концентрации многих анионов и катионов:  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  и т.д. Метод используется в агрохимической службе, при контроле технологических процессов и изучении биологических систем.

Преимущества метода: 1. В процессе измерения концентрация анализируемого раствора не изменяется.

2. Для работы можно использовать малые объемы проб и разбавленные растворы.

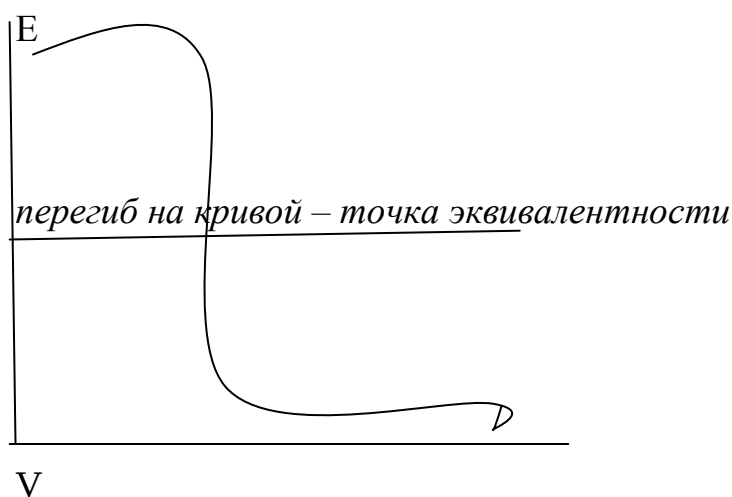
3. Полученные результаты регистрируются автоматически.

### **Потенциометрическое титрование**

Основано на том, что при титровании изменение концентрации иона сопровождается изменением потенциала на электроде, погруженном в титруемый раствор. За ходом реакции следят с помощью индикаторного электрода в паре с подходящим электродом сравнения, измеряют разность потенциалов между электродами. Около точки эквивалентности происходит скачок потенциала, фиксируемый потенциометром. В данном случае

электрод как бы сам служит индикатором и называется индикаторным электродом.

В стакан с анализируемым раствором помещают мешалку и 2 электрода. В процессе титрования контролируется величина ЭДС этого гальванического элемента. Оба электрода подключают к потенциометру для измерения ЭДС. Бюретку наполняют стандартным раствором, включают мешалку и титруют, прибавляя из бюретки по 1 мл стандартного раствора, измеряя после каждой порции величину ЭДС. Титрование заканчивается тогда, когда ЭДС достигнет максимума. Строят график зависимости электродного потенциала электрода от количества, прибавленного стандартного раствора.



Содержание определяемого элемента находят по формуле:

$$m = \frac{V_{\text{к.т.т}} \cdot C_f \cdot M_f \cdot V_0}{V \cdot 1000}$$

$V_{\text{к.т.т}}$  – объем стандартного раствора в конечной точке титрования;

$V_0$  – объем анализируемого раствора (мерная колба);

$V$  – объем анализируемого раствора, взятый для титрования;

$C_f$  – молярная концентрация эквивалента;

$M_f$  – молярная масса эквивалента.

*Преимущества метода:* 1. Более чувствителен.

2. Позволяет использовать большое количество индикаторных электродов.

3. Позволяет вести измерения в присутствии мешающих определению ионов, путем подбора стандартного раствора, взаимодействующего только с определяемым ионом.

4. Можно титровать окрашенные, мутные растворы.

5. Процесс легко автоматизировать.

6. Если в растворе компоненты смеси веществ, то на кривой титрования получается несколько скачков потенциала.

### **3. ЭЛЕКТРОДЫ В ПОТЕНЦИОМЕТРИИ**

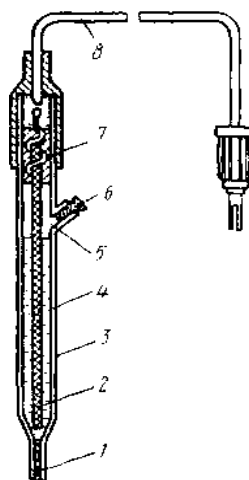
**ЭЛЕКТРОД СРАВНЕНИЯ** – электрод, потенциал которого величина постоянная, не зависящая от концентрации и активности ионов.

К электродам сравнения относятся: водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды.

Чаще других электродов сравнения используют *хлорсеребряный электрод* – он состоит из металлического серебра, на поверхность которого наносят малорастворимую соль  $\text{AgCl}$ , которая находится в равновесии с водным раствором  $\text{KCl}$ .  $\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

***Рис. 1 - Хлорсеребряный***

1,2 – асбестовая нить; 3 – стеклянный корпус; хлорида калия; 5 – отверстие для заливки пробка; 7 – хлорированная серебряная контакт электрода сравнения



***электрод***

4 – насыщенный раствор раствора  $\text{KCl}$ ; 6 – резиновая проволока; 8 – выводной

Равновесный потенциал зависит только от концентрации хлорид-ионов и при постоянной температуре имеет постоянное значение (0,2223 В).

**Водородный электрод** – состоит из платиновой пластины, покрытый мелкораздробленной платиной, насыщенной газообразным водородом и погруженным в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 1 моль/л. Потенциал водородного электрода равен 0.

**Каломельный электрод** – состоит из платиновой проволоки, которая контактирует с металлической ртутью, находящейся на дне сосуда. Над ртутью находится слой каломельной пасты и KCl (кристаллы соли и раствор). Концентрация хлорид-ионов в растворе KCl постоянная, следовательно, и потенциал электрода постоянен.

**ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ** – электродный потенциал зависит от концентрации или активности определяемого иона.

Индикатором является электрохимическая реакция. Электрод, на котором протекает эта реакция и называется индикаторным.

Индикаторные электроды делятся:

- на металлические
- ионоселективные (мембранные)

Для **металлических электродов** характерна электронная проводимость, их потенциал определяется процессами переноса электронов между раствором и металлическим электродом.

Металлические электроды делятся на активные и инертные.

✓ **Активные** электроды изготавливают из металлов серебра, меди, кадмия, свинца. Используют для определения количества собственных ионов, находящиеся в растворе или для определения анионов, образующих с этими катионами малорастворимые или комплексные соединения.

- ✓ **Инертные** электроды состоят из платины или золота. Характеризуются тем, что не участвуют в электрохимической реакции. Их электродный потенциал зависит от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм данного иона в уравнении Нернста. Такие электроды используются в потенциометрическом титровании.

### **Ионноселективные (мембранные) электроды**

Важнейшей составной частью ионноселективных электродов является полупроницаемая мембрана. Это тонкая пленка, отделяющая внутреннюю часть электрода (внутренний раствор) от анализируемого раствора. Полупроницаемая мембрана обладает свойством пропускать ионы только одного знака заряда. Во многих случаях эти мембраны проницаемы только для одного иона.

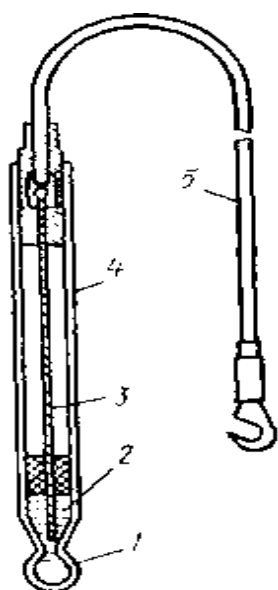
Ионноселективные электроды делятся на 3 группы:

1. Электроды с твердой мембраной
2. Электроды с жидкой мембраной
3. Специфические

- ✓ **Электроды с твердой мембраной.** Делятся на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные мембраны включают обязательно труднорастворимые соединения, содержащие определяемый ион. Гомогенные электроды – это маленький диск или таблетка из монокристаллического  $\text{LaF}_3$  или порошкообразного  $\text{Ag}_2\text{S}$  материала с ионной проводимостью. Гетерогенные представляют из себя инертную матрицу, чаще всего состоящую из  $\text{Ag}_2\text{S}$  и с внедренными в нее смесями солей:  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  для определения  $\text{Br}^-$  или  $\text{CuS}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  для определения  $\text{Cu}^{2+}$

К электродам с твердой мембраной относят: фторид-селективный, бромид-селективный и стеклянный электроды.

**Стеклянный электрод.** Широко используется для измерения рН



растворов. Имеет вид трубки с тонкостенным шариком из литиевого стекла на конце. Внутри шарика находится буферный раствор и погруженный в него металлический контакт. Стеклянный индикаторный электрод погружают шариком в анализируемый раствор. Происходит обмен ионами между раствором и поверхностью шарика, т.е. ионы лития проникают из стекла в раствор, а ионы водорода – из раствора в стекло. Поэтому на поверхности стеклянного электрода устанавливается потенциал, величина

которого определяется концентрацией водородных ионов.

Преимущества электрода: на точность определения рН не влияют присутствие окислителей или восстановителей; не действуют коллоиды и другие вещества; он позволяет работать с кислотными и щелочными растворами.

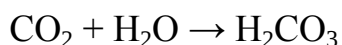
✓ **Электроды с жидкой мембраной.** Имеют пористую мембрану, поры которой заполнены раствором ионообменного активного вещества, от которого и зависит чувствительность электродов.

По конструкции электрод с жидкой мембраной похож на электрод стеклянный. Жидкие мембраны готовят, растворяя органическое ионное соединение, например кальциевую соль эфира-фосфорной кислоты  $[\text{RO}_2\text{POO}]_2\text{Ca}$ , R – радикал, содержащий от 8-16 атомов углерода. Этот раствор наносят на пористый полимерный носитель. Потенциал этого электрода зависит от концентрации кальциевой соли в растворе.

✓ **Специфические электроды.** Основаны на использовании промежуточных реакций, в результате которых из молекул анализируемых веществ образуются ионы, концентрация которых может быть определена с

помощью такого специфического электрода. Специфические электроды делятся :

✓ *газовые* – основаны на определении активности ионов, образующихся при взаимодействии молекул растворенного газа с водой.



$\underline{\text{H}^+}$  ,  $\underline{\text{OH}^-}$  - можно определить с помощью стеклянного электрода.

✓ *ферментативные* – электроды покрыты слоем фермента, вызывающего реакцию неорганического или органического вещества (субстрата) с образованием молекул или ионов. Определяемое вещество (субстрат) под действием ферментов переходит в продукты: молекулы, ионы. За концентрацией, образовавшихся частиц можно проследить с помощью ионоселективных электродов. Эти электроды обладают высокой селективностью, т.к. каждый фермент катализирует только одну реакцию.

**Подготовка и хранение электродов:** 1. Перед погружением в анализируемый раствор, электроды промывают дистиллированной водой. Избыток воды удаляется фильтровальной бумагой.

2. В случае образования пленок на электродах, пленку удаляют, промывая электроды органическими растворителями, кислотами или щелочами, а затем снова промывают электроды водой.

3. По окончании работы, электроды должны быть погружены в дистиллированную воду или в раствор соляной кислоты, с концентрацией 1 моль/л. Высыхание электрода приведет к изменению его характеристики.

#### **4. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Метод кулонометрии основан, на измерении количества электричества, израсходованного на электропревращение (восстановление или окисление) определяемого вещества. Согласно закону Фарадея, количество

прореагировавшего вещества прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролитическую ячейку:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}$$

$m$  – масса вещества, в граммах;  $Q$  – количество электричества, Кл;  $M$  – молярная масса определяемого вещества;  $F$  – число Фарадея – 96500 Кл;  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Для того чтобы по измеренному количеству электричества можно было судить о количестве определяемого вещества, необходимо, чтобы исследуемый процесс протекал со 100%-ным выходом по току. Это означает, что должны отсутствовать конкурирующие реакции и каждый фарадей электричества должен расходоваться на электропревращение 1 моль – эквивалентов определяемого вещества.

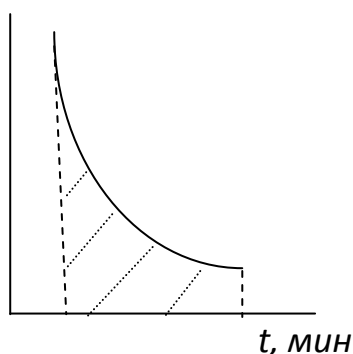
По методике выполнения различают прямую и косвенную кулонометрию. Прямые кулонометрические определения обычно проводят при постоянном потенциале рабочего электрода, кулонометрическое титрование – при постоянной силе тока.

**Прямая кулонометрия.** Метод основан на измерении количества электричества, затраченного на полное электролитическое превращение вещества. Метод пригоден, для определения только электроактивных, т.е. способных окисляться или восстанавливаться на электроде веществ. Момент окончания электродной реакции определяют зависимостью силы тока от времени:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt}$$

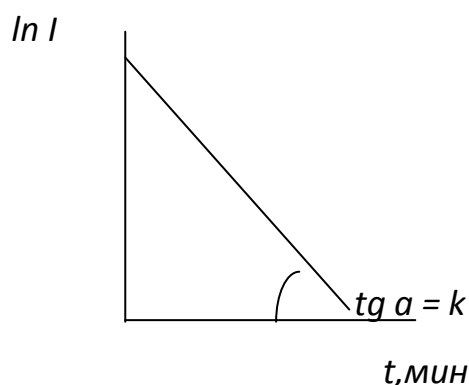
$I_t$ – сила тока в момент времени  $t$ ;  $I_0$ – сила тока, в начальный момент времени;  $K$  – константа, зависящая от площади поверхности электрода.

Общее количество электричества, затраченное на полное окисление или восстановление определяемого иона, выражается площадью, ограниченной кривой силы ток.



Для расчета площади  $I - t$  удобнее пользоваться полулогарифмической зависимостью, которая выражается прямой:

$$-\lg I = f(t)$$



Величину  $Q$  можно рассчитать в этом случае по уравнению:

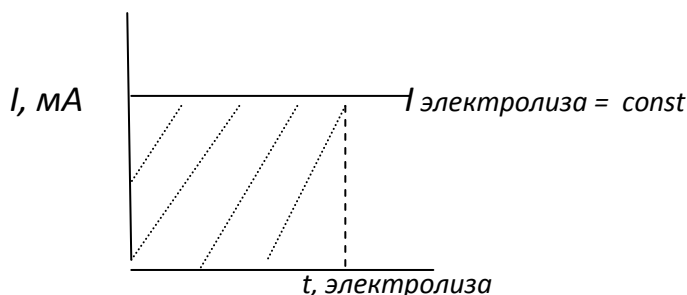
$$Q = \frac{I_0}{2,3 \operatorname{tg} \alpha}$$

$I_0$  – начальная сила тока; 2,3 – модуль перехода от натурального логарифма к десятичному;  $\operatorname{tg} \alpha$  – тангенс угла наклона прямой, измеренный непосредственно по графику.

Прямая кулонометрия – высокочувствительный и точный метод анализа. Современные приборы позволяют определять до  $10^{-9}$  г вещества. Примером применения прямой кулонометрии при постоянном потенциале является определение кислорода.

В процессе **кулонометрического титрования** электролиз проводят при постоянной силе тока и количество электричества за время электролиза  $t$  при постоянном токе  $I$  равно:  $Q = I \cdot t$

В этом случае измеряют силу тока и время электролиза:



При таком методе, определяемое вещество реагирует с титрантом, который получают в результате электрохимической реакции на электроде. Такой титрант, называют *электрогенерированным*, а электрод, на котором получают электрогенерированный титрант, называют *генераторным*. Электрогенерированный титрант можно получить, используя растворитель, например воду:



Электрогенерированные ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  можно использовать для титрования кислот или оснований.

Для фиксирования конечной точки титрования можно применять как визуальные, так и инструментальные методы. При титровании кислоты электрогенерированными ионами  $\text{OH}^-$  лучшим способом фиксирования точки эквивалентности является потенциометрический метод. Для этого в схему кулонометрической установки вводят рН-метр и изменение рН в процессе титрования контролируют рН- чувствительным стеклянным электродом.

### Достоинства кулонометрического титрования:

- не нужно стандартизировать и хранить и заранее готовить растворы.
- в процессе генерации можно получить такие титранты, которые в обычных условиях приготовить сложно (например, стандартный раствор Fe(II)), либо невозможно (например, стандартный раствор Cl<sub>2</sub>).
- регулируя силу тока в процессе кулонометрического титрования, можно добавлять титрант маленькими порциями и сделать это проще, чем прибавлять разбавленный раствор титранта из бюретки с краном.

Метод кулонометрического титрования пригоден для определения электроактивных веществ, например ионов Fe<sup>2+</sup> и электронеактивных веществ, например S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

## **5. ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ (ИВ)**

*Сущность метода.* Метод ИВ состоит из двух стадий:

- 1) Концентрирование вещества (элемента) из сравнительно большого объема раствора в небольшом объеме или на поверхности электрода при перемешивании раствора и постоянном потенциале;
- 2) Электрохимическое растворение концентрата и фиксирование изменения какой-либо электрохимической характеристики электрода: тока, потенциала или количества электричества.

Например, определение следов Cd<sup>2+</sup> <0.01 мг/дм<sup>3</sup> на стационарном ртутном электроде методом ИВ проводят по стадиям:

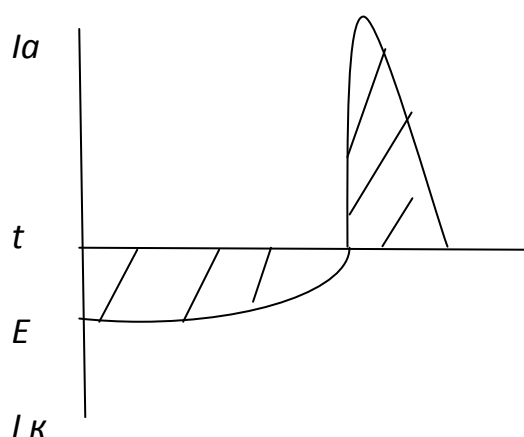
- 1) Электролиз при потенциале – 1,2В, с образованием амальгамы:



- 2) Анодное растворение концентрата при линейном изменении потенциала со скоростью W:  $E = E_0 + Wt$

E<sub>0</sub> – потенциал электрода; W – скорость изменения потенциала;

t – время



$I_a$  – анодный ток;  $I_k$  – катодный ток;  $I_n$  – ток пика

**Аналитическим сигналом** является высота анодного тока ( $I_n$ ). Эта высота пика пропорциональна концентрации определяемого иона в растворе. Потенциал анодного пика характеризует природу химического вещества.

Метод позволяет обнаруживать большинство веществ, в пределах  $10^{-5} - 10^{-6}$  мг/дм<sup>3</sup>, недостижимо в таких методах, как атомно-абсорбционный или нейтронно-активационный анализ.

**Приборы** – вольтампероанализаторы или полярографы. Аппаратура достаточно проста и содержит источник поляризуемого напряжения, измеритель тока и электрохимическую ячейку, а также датчик. Фиксируемыми параметрами являются потенциал ( $E$ ) и сила тока ( $I$ ).

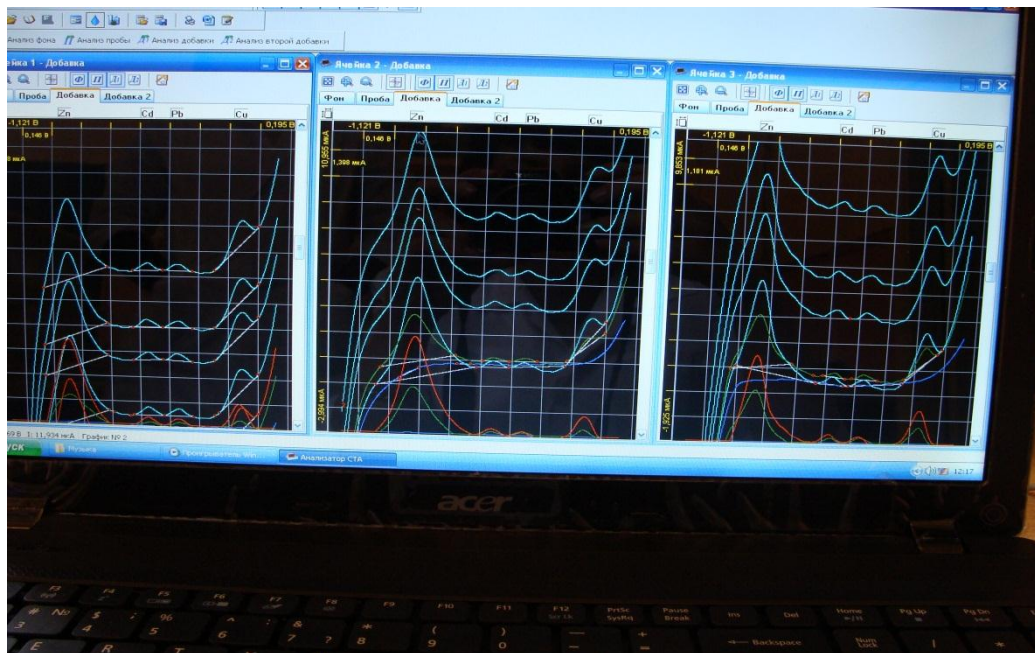
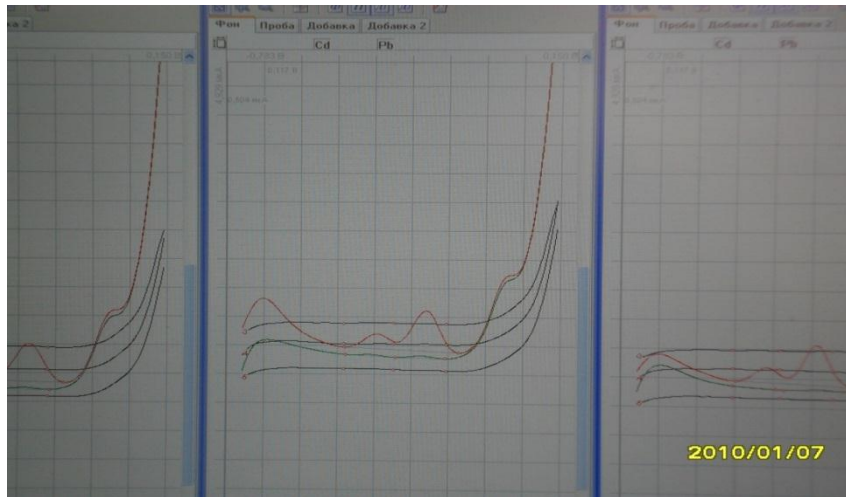
В простейшем случае электрохимическая ячейка представляет собой систему из двух электродов, опущенных в раствор электролита (фона) с анализируемой пробой. Индикаторный электрод предназначен для концентрирования определяемого вещества, а электрод сравнения служит для подачи на индикаторный электрод напряжения. **Выбор индикаторного**(рабочего) электрода зависит от природы металла, т.е. области потенциалов и его восстановления и окисления.



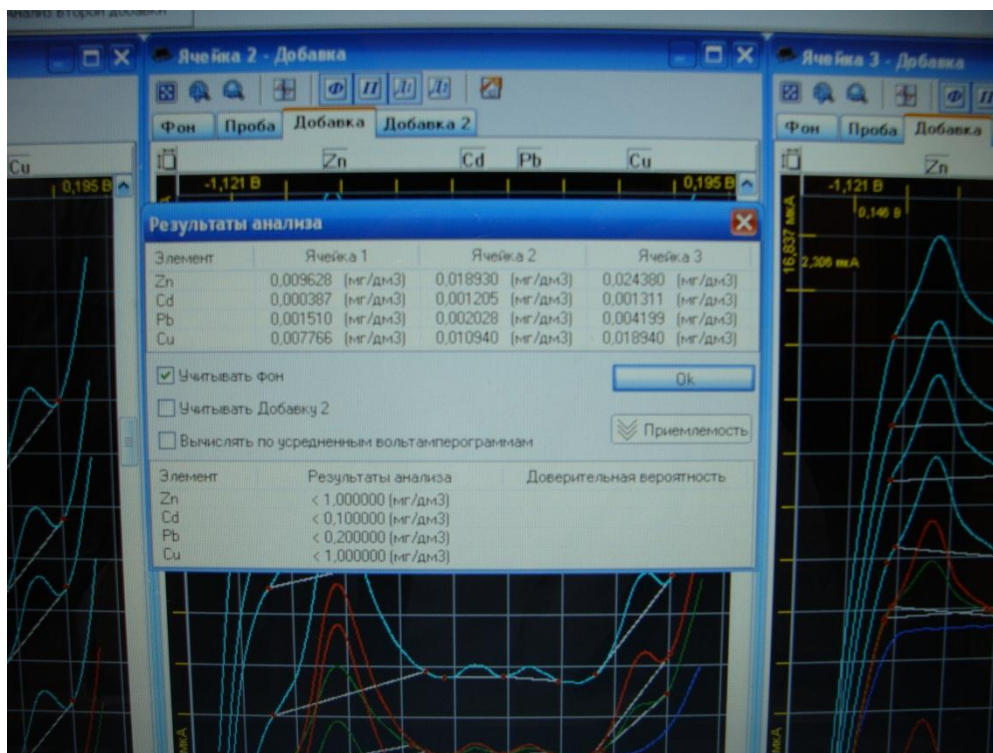
*Рис 1 - Вольампероанализатор – СТА*

*Ртутные электроды* (рабочая область потенциалов  $+0,4 \dots 1,6\text{V}$ ) пригодны для определения металлов электроотрицательнее ртути. При потенциале  $>0,4\text{V}$  начинает одновременно растворяться ртуть, что приводит к резкому увеличению анодного тока и порче электрода. *Графитовые электроды* имеют более широкую область рабочих потенциалов ( $+1,2 \dots -1,4\text{V}$ ) и пригодны для определения металлов благороднее ртути, например As, Ag, Hg, Au, платиновые металлы, а также, более электроотрицательных (Pb, Cd).

Определение концентрации определяемого компонента *проводят методом добавок*: вначале снимают вольтамперограммы анализируемой пробы без добавок, затем проводят анализ (снимают вольтамперограммы) образец + добавка.



*Рис. 2 - Вид вольтамперограммы с добавкой (высота пика с добавкой увеличивается примерно в 2 раза)*



*Применение ИВ.* Вольтамперометрические методики широко используются в аккредитованных испытательных пищевых лабораториях Госстандарта России, Ветеринарной службе, службах Санэпиднадзора, Минздрава, на станциях химизации, в лабораториях Минприроды, Госкомгидрометцентра, Минрыбхоза и др.

С помощью ИВ можно проводить исследования на содержание тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Ca, Mo, As и др) в почве, воде, пищевых продуктах, кормах, воздухе, напитках, рыбе, мясе, косметике, посуде и хозяйственных товарах, детских игрушках, средствах гигиены, бензинах. Биологически активных добавках (БАД); можно определять витамины С, В, Е в БАДах, овощах, фруктах; определение тетрациклина, левомицитина в таблетках, яйцах, мясе и продуктах переработки; определять фенол в природных водах.

**Задания для самоконтроля:**

1. Какая из перечисленных зависимостей лежит в основе прямых потенциометрических определений: а) зависимость силы тока от потенциала; б) зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации потенциалоопределяющего иона; в) зависимость потенциала электрода от концентрации индифферентного электролита?

2. Какие электроды называют индикаторными и какие – электродами сравнения? Указать наиболее распространенные электроды сравнения и индикаторные электроды.

3. Какой из указанных электродов относится к типу мембранных электродов: а) водородный электрод; б) стеклянный электрод; в) хингидронный электрод; г) сурьмяный электрод. Опишите строение данного электрода.

4. В чем сущность потенциометрического измерения рН раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения рН?

5. Какие электроды используют в вольтамперометрии? Каковы их особенности?

6. Назвать области применения, достоинства и недостатки вольтамперометрического анализа.

7. Сущность метода кулонометрии. Сформулировать основные законы электролиза.

8. В чем сущность методов прямой кулонометрии и кулонометрического титрования?

## **Лекция 13 ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

План:

1. Сущность хроматографии. Классификация методов хроматографии
2. Жидкостная адсорбционная хроматография
3. Ионно-обменная хроматография
4. Распределительная хроматография. Хроматография на бумаге
5. Тонкослойная хроматография
6. Другие виды распределительной хроматографии

### **1. СУЩНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИИ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ХРОМАТОГРАФИИ**

**Хроматография** основана на избирательной способности некоторых твердых веществ адсорбировать различные компоненты.

Само это явление называется **сорбцией**, т.е. способность твердых веществ адсорбировать различные компоненты. **Адсорбция** – поглощение поверхностью. **Абсорбция** – поглощение по всему объему. **Хемосорбция** – поглощение, сопровождающееся химическими превращениями. **Сорбент** – вещество, которое поглощает, **сорбтив** – поглощаемое вещество.

Хроматография – область науки, изучающая процессы, основанные на перемещение зоны вещества вдоль слоя сорбента в потоке подвижной фазы ПФ и связанные с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов.

Подвижная фаза ПФ (газ или жидкость) в процессе хроматографирования перемещается вдоль неподвижной фазы (НФ). НФ – твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе, которое называется **носителем**.

Разделение веществ с помощью хроматографии основано на различном сродстве разделяемых веществ к ПФ и НФ. Поскольку компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при

перемещении смеси вдоль сорбента происходит разделение: одни компоненты задерживаются вначале пути, другие продвинулись дальше и т.д.

#### Условия хроматографического анализа:

- 1) Наличие подвижной и неподвижной фазы (сорбента);
- 2) Многократное повторение актов сорбции и десорбции разделяемых компонентов, перемещающихся вместе с ПФ вдоль НФ;
- 3) Равновесие сорбция  $\leftrightarrow$  десорбция должно устанавливаться достаточно быстро.

**Классификация хроматографических методов.** Известно несколько подходов к классификации методов хроматографии с использованием различных признаков:

- **По средам**, в которых проводится разделение – жидкостная, газожидкостная, газовая.
- **По механизму разделения** – молекулярная или адсорбционная, ионообменная, осадочная, комплексообразовательная, окислительно-восстановительная.
- **По форме проведения процесса** – колоночная, капиллярная, хроматография на бумаге и в тонком слое.
- **По способу проведения процесса** – фронтальная, вытеснительная, проявительная (элюентная).

#### **Классификация методов по цели проведения:**

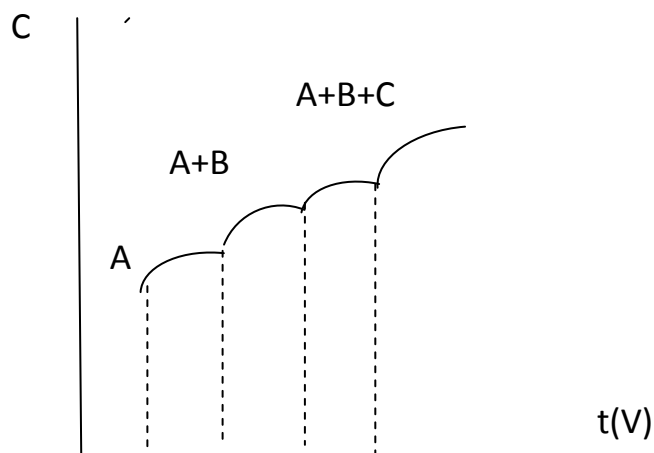
- ✓ аналитическая хроматография – установление качественного и количественного состава смесей;
- ✓ неаналитическая хроматография – исследование физико-химических характеристик сорбентов – давления пара, теплоты растворения, коэффициентов активности;
- ✓ препаратная хроматография - получение веществ в чистом и особо чистом виде;

✓ промышленная хроматография - получение индивидуальных веществ, например, лекарственных препаратов в больших количествах.

По способу получения хроматограмм различают внутренний, фронтальный, вытеснительный, элюентный анализы.

**Внутренняя хроматография** - пробу в виде раствора или газа пропускают через колонку, при этом компоненты смеси (например, А, В, С, D) распределяются вдоль сорбента, образуя зоны. Сорбент с зонами называют *внутренней хроматограммой*. Если вещества окрашены, то внутренняя хроматограмма позволяет судить о качественном составе смеси.

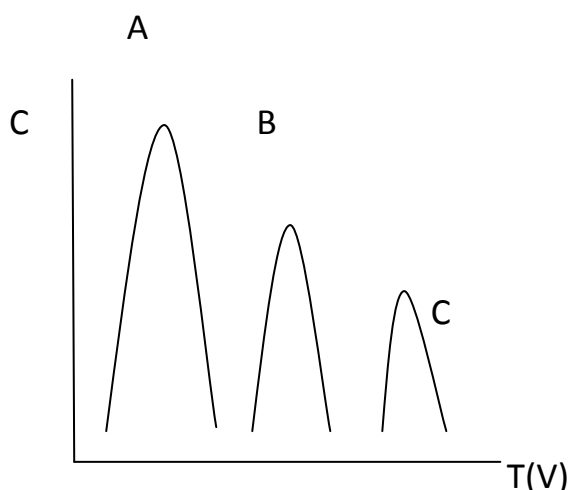
**Фронтальная хроматография** заключается в том, что сначала колонку промывают растворителем, а затем непрерывно пропускают раствор смеси веществ А, В, С. На выходе из колонки собирают раствор, называемый *элюатом*. Первым выйдет наименее сорбируемый компонент, затем смесь этого компонента и вещества с несколько большей сорбируемостью. Таким способом, получается выделить лишь один компонент – он выйдет первым.



**При вытеснительном анализе** в колонку вводят порцию раствора, содержащего вещества А и В, которые поглощаются сорбентом. Затем эти компоненты вытесняются более сорбирующим веществом D, т.е. компоненты вытесняются в соответствии с избирательной сорбируемостью. Сначала, из колонки вытекает фракция, содержащая менее сорбируемый компонент В, а

затем – компонент А, следовательно, при вытеснительном анализе получают в чистом виде вещества двухкомпонентной смеси.

При элюентном анализе в колонку вводят порцию исследуемого раствора, содержащего несколько компонентов А, В, С и непрерывный поток растворителя. В полученной хроматограмме положение компонента соответствует их сорбируемости, например  $A > B > C$ , т.е. нижняя зона хроматограммы содержит чистое вещество С. Затем колонку промывают чистым растворителем и компоненты смеси перемещаются вдоль нее, вытесняя друг друга. Фракции фильтрата содержат сначала компонент С, затем В, и компонент А.



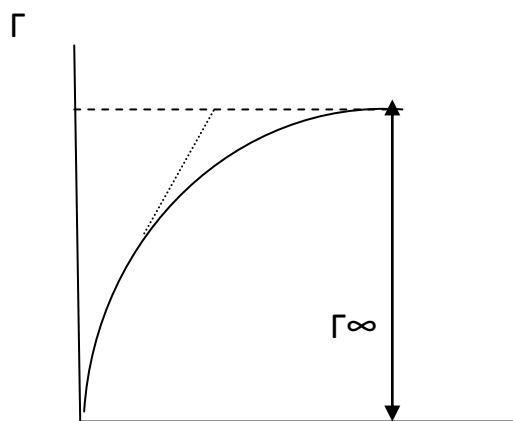
Фиксируя аналитический сигнал, на выходе получают элюэтную хроматограмму, которая состоит из ряда пиков, каждый из которых соответствует отдельным компонентам смеси.

## **2. ЖИДКОСТНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Метод основан, на различии адсорбционных свойств компонентов, растворенных в жидкой фазе.

Михаил Семенович Цвейг (основатель хроматографического анализа) установил **закон адсорбционного замещения**: *вещества, растворенные в определенной жидкости, образуют определенный адсорбционный ряд:  $A > B > C$ , выражающий относительное адсорбционное сродство его членов к адсорбенту. Каждый из членов адсорбционного ряда, обладая большим адсорбционным сродством, чем последующий, вытесняет его из соединения и в свою очередь вытесняется предыдущим.*

В жидкостной адсорбционной хроматографии разделение смесей веществ определяется многократным повторением элементарных актов адсорбции и десорбции и различиями в сорбируемости анализируемых веществ. Зависимость массы адсорбированного вещества от его концентрации в растворе при неизменной температуре графически выражается *изотермой адсорбции*: она показывает, что с ростом концентрации вещества ( $C$ ) адсорбция ( $\Gamma$ ) растет только до определенного предела.



Предельная адсорбция вещества наступает тогда, когда на поверхности адсорбента образуется насыщенный мономолекулярный слой. Но кроме адсорбции, на адсорбенте происходит и десорбция — возврат молекул в окружающую среду. Поэтому между поверхностью твердого адсорбента и жидкой фазой устанавливается подвижное равновесие.

Преимущество метода: высокочувствительный, высокоселективный, экспрессный метод разделения и анализа многокомпонентных смесей в растворах.

### **3. ИОННО-ОБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Метод основан, на способности сорбентов не только поглощать, но и обменивать свои ионы на ионы, находящиеся в жидкой или газообразной фазе.

*Сорбенты, способные к обмену своих ионов на ионы электролита из раствора называются **ионитами**.*

В качестве ионитов используются: - алюмосиликаты (природные - цеолиты и искусственные – пермутиты);

- синтетические смолы, например, фенолформальдегидные смолы.

Свойства ионитов: 1. Практически нерастворимы в воде.

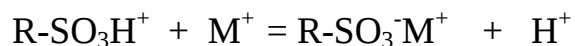
2. Обладают ограниченной набухаемостью.

3. Обмен ионов сорбента и раствора электролита происходит в строго эквивалентных отношениях.

Иониты, обменивающиеся катионами раствора называются **катионитами (катионнообменниками)**, а иониты, обменивающиеся анионами раствора – **анионитами (анионнообменниками)**.

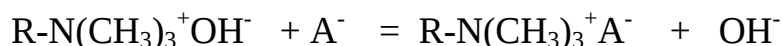
Катиониты содержат активные ионогенные группы кислотного характера:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ;  $-\text{COOH}$ ;  $-\text{OH}$ . Химические формулы катионитов -  $\text{RSO}_3\text{H}$  и  $\text{RH}$  (для ионитов в H-форме); или  $\text{RSO}_3\text{Na}$  и  $\text{RNa}$  (для ионитов в Na-форме). R – полимерная матрица.

***Катиониты обменивают свои ионы по схеме:***



Аниониты содержат активные ионогенные группы основного характера:  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ;  $=\text{NH}_2$ ;  $=\text{NH}^+$ . Химическая формула –  $\text{RNH}_3\text{OH}$  или  $\text{ROH}$  (для ионитов в  $\text{OH}$ -форме) и  $\text{RNH}_2\text{Cl}$  и  $\text{RCl}$  (для ионитов в  $\text{Cl}$  форме).

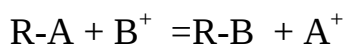
**Анионнообменная реакция:**



Катиониты делятся на сильнокислотные (КУ-1; КУ-2) и слабокислотные (КБ-2; КБ-4). Аниониты делятся на сильнощелочные (АВ-17) и слабощелочные (АИ-1).

### Количественные характеристики ионитов.

**Константа ионного обмена ( $K_a$ )** – характеризует относительную сорбируемость ионов. Для реакции ионного обмена:



константа описывается уравнением:

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = K_a \frac{[\text{B}^+]}{[\text{A}^+]}$$

Эта константа позволяет прогнозировать направление реакции и полноту ионного обмена.

**Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ)** – это количества эквивалентов ионов, обмениваемых 1 грамм ионита. Емкости ионообменных смол лежат в пределах 1 – 10 ммоль-экв/г.

**Коэффициент распределения ( $D$ )** – есть отношение концентрации вещества в ионите к концентрации иона в растворе.

$$D = \frac{C_{\text{неподв.}}}{C_{\text{сподвижн.}}}$$

Чем больше  $D$  тем сильнее ион удерживается ионитом.

Применение ионообменной хроматографии: 1) разделение сложных смесей (аминокислот, редкоземельных металлов); 2) для обессоливания воды (умягчение воды); 3) для очистки химических реактивов; 4) для извлечения цветных металлов; 5) для очистки соков, молока, витаминов.

#### **4. Распределительная хроматография. Бумажная хроматография**

В основе лежит различное распределение компонентов анализируемой смеси между двумя жидкими фазами. При перемещении жидкой ПФ вдоль жидкой НФ хроматографируемые вещества непрерывно перемещаются между обеими жидкими фазами.

*Подвижной фазой* служит органический растворитель (или смесь растворителей). *Неподвижной фазой* обычно служит вода, адсорбированная на твердом носителе (силикагель, целлюлоза, крахмал, бумага).

Распределительная хроматография выполняется на бумаге или в тонком слое сорбента.

### **БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

Метод основан, на различии в распределении разделяемых компонентов между водой, адсорбированной волокнами бумаги.

*Хроматографическая бумага* состоит из  $\alpha$  – целлюлозы с небольшим содержанием  $\beta$  – целлюлозы. Бумага имеет длинные, специальным образом ориентированные волокна, направление которых совпадает с направлением движения растворителя. Бумага однородна по плотности, что обуславливает определенную скорость движения растворителя. ПФ (растворитель) перемещается вдоль листа бумаги под действием капиллярных сил.

В зависимости от движения растворителя различают:

**Восходящую хроматографию** – хроматографическую пластинку помещают вертикально в камеру так, чтобы слой ПФ на дне камеры смачивал нижнюю часть пластинки. ПФ перемещается снизу вверх.

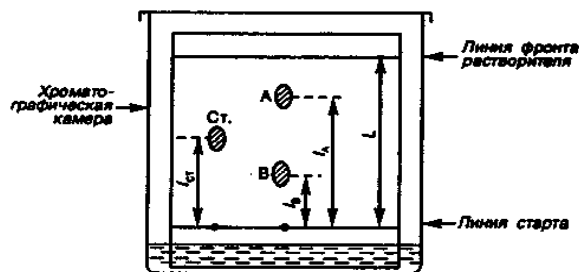


Рис. 1 - Хроматографическая пластинка

**Нисходящую хроматографию** – ПФ подается сверху и перемещается вниз по пластинке.

**Горизонтальная хроматография** – пластинка помещается горизонтально.

После окончания анализа, проводят расшифровку хроматограмм. Если пятна на хроматограмме окрашены, то после высушивания пластинок определяют расстояние от линии старта до центра каждого пятна и вычисляют коэффициент подвижности. Если пятна не окрашены, то необходимо провести детектирование этих пятен, для чего проводят химическую обработку.

Для характеристики разделяемых компонентов в системе, вводят **коэффициент подвижности  $R_f$** :

$$R_f = L / l_i$$

$L, l_i$  – путь, пройденный компонентом и растворителем.

Обычно коэффициент подвижности лежит в пределах 0 – 1. Оптимальное значение 0,3 – 0,7. Условия хроматографирования подбирают так, чтобы  $R_f$  отличалась от 0 и 1. Коэффициент подвижности зависит от:

- природы вещества;
- природы растворителя;
- температуры;
- техники проведения эксперимента.

Метод бумажной хроматографии универсален, применяется для селективного определения органических и неорганических соединений. В пищевой промышленности этот метод используется для контроля технологических процессов и качества готовой продукции.

## **5. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ (ТСХ)**

Разделение компонентов в ТСХ происходит при перемещении ПФ через нанесенный на пластинку тонкий слой сорбента. Разделение происходит быстро, как правило, в течение 30 мин. В качестве проявляющих реактивов применяются более агрессивные жидкости и растворы, чем в хроматографии на бумаге.

**Сорбенты в ТСХ.** Важнейшей характеристикой сорбента является его активность, т.е. способность сорбировать (удерживать) компоненты разделяемой смеси. Активность сорбента зависит от:

- природы активных центров и их концентрации на поверхности сорбента;
- от степени дисперсности частиц сорбента;
- от размеров поверхности сорбента;
- от природы ПФ, взаимодействующей с сорбентом.

В качестве сорбентов чаще всего применяют диоксид кремния – силикагель  $\text{SiO}_2$  и оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также активированный уголь, сахарозу, карбонат кальция, целлюлозу, тальк, полиамидные смолы и т.д.

Тонкий слой сорбента должен быть равномерным и однородным по толщине. Различают пластинки с незакрепленным и закрепленным слоем сорбента. Пластинки *с незакрепленным слоем* готовят, тщательно выравнивая слой наносимого сухого порошкообразного сорбента на сухой поверхности пластинки (например, при помощи валика). Такие пластинки готовят легко и быстро, однако на них трудно получить хорошие воспроизводимые результаты хроматографирования из-за сложности приготовления однородного слоя равномерной толщины.

Для получения пластинок *с закрепленным слоем* размешивают суспензию порошкообразного сорбента в воде или в органической жидкости, добавляют закрепляющий материал (гипс, крахмал), наносят полученную смесь на строго горизонтальную поверхность пластинки. Высушивают, а затем нагревают при  $\approx 110-120^\circ\text{C}$  в течение  $\approx 30$  мин.

На практике используют хроматографические пластинки, полученные в заводских условиях. Такие пластинки можно хранить продолжительное время, они просты в использовании, позволяют получать воспроизводимые результаты.

**Растворители.** Выбор растворителя в методе ТСХ определяется природой сорбента и свойствами анализируемой смеси. При выборе растворителя учитывают их элюирующую способность, т.е. способность вытеснять соединения, сорбированные на НФ. Она зависит от сочетания свойств растворителя и НФ. Существуют *элюотропные ряды*, в которых растворители расположены в порядке возрастания их полярности. Например ряд растворителей *по Шталю*: гексан – гептан – циклогексан – четыреххлористый углерод – бензол – хлороформ – диэтиловый эфир – этилацетат – ацетон – этанол – метанол – вода.

Систему растворителей подбирают, смешивая два растворителя из начала и конца элюотропного ряда. Меняя растворители и их количества, можно получать ПФ с приблизительно желаемыми свойствами.

Техника ТСХ в общих чертах такая же, как и в методе бумажной хроматографии.

В методе ТСХ используют одномерную, двумерную, многократную, ступенчатую хроматографию.

При *одномерной (однократной)* хроматографии анализ проводят, не изменяя направления движения ПФ. *Двумерную* хроматографию применяют для анализа белков, аминокислот и т.д. Вначале проводят предварительное разделение смеси, используя первую ПФ1. На хроматограмме получают пятна смеси нескольких не разделившихся компонентов. Затем через эти пятна проводят новую линию старта и снова хроматографируют уже со второй ПФ2, стремясь разделить пятна смесей на пятна отдельных компонентов. В *многократной (повторной)* хроматографии процесс проводят несколько раз последовательно с *одной и той же* ПФ до тех пор, пока не получить желаемое разделение пятен компонентов смеси. В случае *ступенчатой* хроматографии процесс проводят с одной и той же пластинкой последовательно, используя каждый раз *новую* ПФ.

При расшифровке хроматограмм в методе тонкослойной хроматографии используют химическую и термическую обработку, а также облучение УФ светом.

ТСХ относится к микрохимическим методам анализа и позволяет работать с минимальными объемами исследуемой пробы. ТСХ характеризуется достаточно высокой эффективностью и низкими пределами обнаружения.

## 6. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

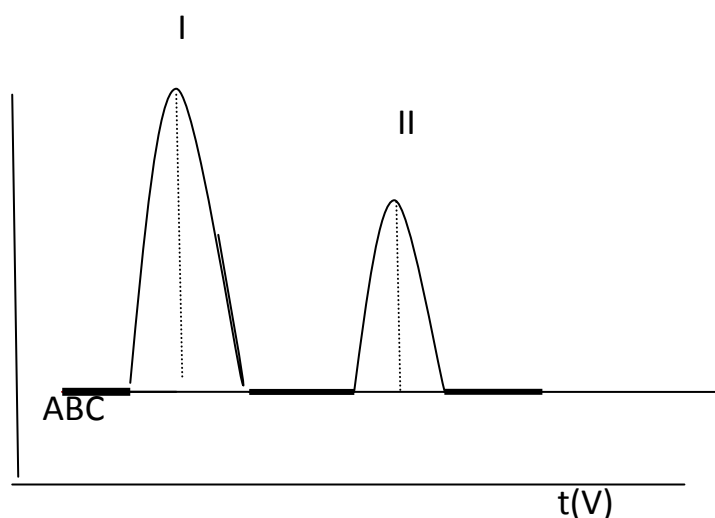
### РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод основан на пропускании анализируемой смеси газов или паров летучих веществ через колонку, наполненную твердым пористым инертным носителем (диатомовый кирпич и т.д.), который пропитан нелетучей жидкостью (НФ).

При этом разделении компонентов смеси связано с различной их растворимостью в НФ (вазелиновое масло, триэтиленгликоль, бензилдифенил и т.п.), а не сорбируемостью.

С помощью дозатора анализируемую пробу вводят в колонку, где вся она поглощается на узком участке. Через колонку пропускают непрерывный поток газа-носителя ( $N$ ,  $He$ ,  $H$ ), не взаимодействующего с НФ и компонентами смеси. При пропускании газа-носителя через колонку, компоненты смеси из-за различной растворимости и удерживаемости НФ перемещаются на разные расстояния и образуют отдельные зоны. Компоненты вместе с газом-носителем один за другим выходят из колонки.

Выходящий из колонки газовый поток поступает в термохимический



детектор, регистрирующий физико-химические характеристики компонентов и передающий сигналы на записывающее устройство. На ленте прибора вычерчивается хроматограмма: до тех пор, пока из колонки выходит чистый

газ-носитель, на хроматограмме вычерчивается прямая (нулевая линия), наиболее летучему компоненту соответствует пик 1, второму компоненту – пик 2 и т.д.

Предварительно через хроматограф пропускают стандартные смеси газа-носителя, измеряют высоту полученных пиков и строят градуировочную кривую в координатах: высота пика – концентрация. Затем, через хроматографическую колонку пропускают анализируемую смесь, измеряют высоту пика и по градуировочной кривой находят содержание определяемого компонента.

Метод используется в промышленности для анализа смесей углеводородов (получаемых при переработке нефти), аминов, жирных кислот, хлорорганических и др. пестицидов.

Метод отличается высокой чувствительностью и позволяет определять следы некоторых компонентов смеси.

## **КАПИЛЛЯРНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАГРАФИЯ**

Представляет собой вариант хроматографии. В этом методе НФ наносят непосредственно на внутренние стенки хроматографической колонки – капиллярной трубки. Материал капиллярной трубки должен быть прочным, легко вытягиваться в капилляр постоянного сечения, не иметь химической или каталитической активности. Чаще всего капиллярные колонки изготавливают из стекла, нержавеющей стали, некоторых полимеров. Длина капиллярных колонок достигает нескольких десятков метров.

Метод применяется для хроматографического разделения биологически активных веществ, фармацевтических препаратов и некоторых неорганических соединений.

## ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ

Гели были впервые применены для разделения жидких смесей в 1959 г. В гель-хроматографии подвижной и неподвижной фазами служит одна и та же жидкость, т.е. растворитель. Часть жидкости, протекающая вдоль зерен геля (твердого носителя), выполняет роль ПФ и переносит компоненты смеси вдоль колонки. Другая часть жидкости проникает в поры зерен геля и играет роль НФ.

Разделение смеси веществ происходит вследствие того, что размеры молекул этих веществ различны и зерна геля с порами определенного диаметра пропускают только молекулы, диаметр которых меньше. При пропускании анализируемой смеси более мелкие молекулы проникают в поры и поэтому движутся вдоль зерен геля медленнее, чем крупные молекулы, не проникающие в поры.

Гель-хроматография дает возможность разделять смеси в зависимости от размера и молекулярной массы молекул веществ (ситовый анализ).

Если затем промывать слой геля чистым растворителем, то крупные молекулы движутся по колонке со скоростью этого растворителя, а мелкие молекулы вымываются из пор геля позже. Таким образом, компоненты вымываются из колонки в порядке уменьшения их молекулярной массы.

Гель-хроматография – сравнительно простой и быстрый метод. Метод выполняется как в колоночном так и в тонкослойном варианте.

Главное применение метода – это разделение смесей высокомолекулярных соединений.

### Задания для самоконтроля:

1. В чем сущность хроматографического разделения по методу: а) газоадсорбционной хроматографии; б) газожидкостной хроматографии; в) распределительной жидкостной хроматографии; г) осадочной

хроматографии; д) тонкослойной хроматографии; е) ионообменной хроматографии?

2. В чем сущность ионообменной хроматографии? Области применения, достоинства и недостатки метода?

3. Какие виды ионитов существуют в ионообменной хроматографии? Приведите реакции катионного и анионного обмена.

4. Опишите технику выполнения распределительной хроматографии в тонком слое.

5. Как происходит выбор растворителя в методе тонкослойно хроматографии? Приведите примеры наиболее часто используемых растворителей.

6. Сорбенты в методе тонкослойной хроматографии. Требования к сорбентам. Способы нанесения сорбентов.

7. Способы получения хроматограмм в хроматографической анализе.

8. В чем сущность капиллярной газожидкостной хроматографии?

**Использованные источники:**

1. Большова Т.А. Основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 2002.
2. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии: задачи и вопросы. - М.: Высшая школа, 2004.
3. Коренман Я.И. Методы количественного анализа. – М.: Высшая школа, 1989.
4. Коренман Я.И. Практикум по аналитической химии. Хроматографические методы анализа: учебное пособие. – Воронеж, 2000.
5. Кусакина Н.А., Бокова Т.И., Юсупова Г.П. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа». – Изд-во: НГАУ (Новосибирский государственный аграрный университет), 2010.
6. Лебухов В.И., Окара А.И., Павлюченкова Л.П. Физико-химические методы исследования. – Изд-во: «Лань», 2012
7. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия (Аналитика) в 2-х книгах. - М.: Высшая школа, 2001.
8. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – СПб: «Лань», 2009.