

Высшее образование

БАКАЛАВРИАТ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В двух томах

Под редакцией профессора А. А. ИЩЕНКО

Том 1

Рекомендовано

Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химико-технологическим направлениям

Регистрационный номер рецензии 390 от 20 ноября 2008 г. ФГУ «ФИРО»

3-е издание, стереотипное



Москва

Издательский центр «Академия»

2014

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73
А64

Авторы:

Ю. М. Глубоков (гл. 5, 6), *В. А. Головачёва* (гл. 3), *В. И. Дворкин* (гл. 2),
Ю. А. Ефимова (гл. 4), *А. А. Ищенко* (предисловие, введение), *А. И. Каменев* (гл. 7),
И. Ю. Ловчиновский (гл. 7), *А. П. Рысев* (гл. 7), *В. А. Соломонов* (гл. 1, 4),
Г. Н. Туркельтауб (гл. 6), *Л. И. Федорина* (гл. 3)

Рецензенты:

заслуженный деятель науки Российской Федерации, зав. сектором химического анализа
Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
профессор, д-р хим. наук *Н. Н. Басаргин*;
зав. кафедрой общей и неорганической химии Российского государственного
университета нефти и газа им. И. М. Губкина, чл.-корр. РАН *А. Г. Дедов*

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1 :
А64 учеб. для студ. учреждений высш. образования / [Ю. М. Глубоков и др.] ;
под ред. А. А. Ищенко. — 3-е изд., стер. — М. : Издательский центр
«Академия», 2014. — 352 с. — (Сер. Бакалавриат).

ISBN 978-5-4468-1315-5

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным стандартом по направлению подготовки «Химическая и биотехнология» (квалификация «бакалавр»).

В двух томах учебника представлены важнейшие разделы современной аналитической химии. В первом томе изложены теоретические основы аналитической химии, рассмотрены химические методы анализа, включая гравиметрические и титриметрические, методы разделения и концентрирования, а также хроматографические и электрохимические методы анализа. Особое внимание уделено вопросам статистической обработки результатов анализа, метрологическим характеристикам методов.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по химико-технологическим направлениям. Может быть полезен аспирантам, преподавателям и научным работникам.

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

ISBN 978-5-4468-1315-5 (т.1)
ISBN 978-5-4468-1314-8

© Коллектив авторов, 2010
© Коллектив авторов, 2012, с изменениями
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2012
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий учебник представляет курс аналитической химии для студентов бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям и специальностям: химическая технология и биотехнология, энерго- и ресурсосберегающие процессы химической технологии, нефтехимия, материаловедение и технология материалов, металлургия и машиностроение.

Очевидно, что учебные издания по курсу аналитической химии должны обеспечивать информацией о сложившихся методах аналитической науки и, кроме того, они должны учитывать перспективы и требования времени, в котором будет работать сегодняшний студент после окончания вуза. Известна шутка, что прогнозы делать трудно, особенно прогнозы, касающиеся будущего. Далеко не все прогнозы развития науки сбываются; в то же время появляются принципиально новые факты, которые невозможно было предвидеть. И тем не менее нужно смотреть вперед, нужно попытаться оценить перспективы развития науки на ближайшие годы.

Перспективными направлениями развития аналитической химии на ближайшее десятилетие, по прогнозам Ю.А. Золотова (*Золотов Ю.А. Перспективы развития аналитической химии // Успехи аналитической химии. — М.: Наука, 2007*), являются:

- развитие и совершенствование спектроскопических, масс-спектрометрических, хроматографических и электрохимических методов анализа, методов анализа поверхности, методов и средств распределительного (локального), непрерывного (в потоке), дистанционного и неразрушающего анализа;
- создание принципиально новых средств химического анализа, основанных на использовании наноматериалов и нанотехнологий, в том числе непрерывно действующих химических сенсоров;
- миниатюризация анализа, в том числе разработка универсальных аналитических приборов и простых анализаторов на микрочипах, с использованием микрофлюидных и других систем;
- интенсивное развитие методов и средств внелабораторного химического анализа; создание эффективных и простых в использовании инструментальных средств оперативного обнаружения взрывчатых веществ и наркотиков;
- использование достижений математики и теории информации для перехода от обычного покомпонентного анализа к оценке обобщенных показателей, к распознаванию образов; развитие «электронного носа» и «электронного языка»; дальнейшая разработка приемов многопараметрического градуирования;
- расширение исследований по совершенствованию анализа биомедицинских объектов, в частности с целью медицинской диагностики, идентифика-

ции личности, фармакокинетики, для решения фундаментальных задач молекулярной биологии.

Содержание учебника во многом определяется желанием не только изложить традиционные методы аналитической химии, но и представить основы тех методов, которые могут быть использованы при решении прогнозируемых перспективных аналитических задач. Материал учебника изложен в соответствии с утвержденными программами обучения студентов по химико-технологическим специальностям. Представлены как химические, так и физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа. Значительное внимание уделяется вопросам статистической обработки результатов и метрологическим аспектам анализа, разработке основных химических и физических принципов, составляющих основу используемых методов аналитической химии. Без этих знаний осознанный выбор адекватного метода и правильная интерпретация результатов анализа трудно осуществимы.

Авторы хотели бы дать ряд рекомендаций студентам по работе с учебником:

- прежде чем изучать материал главы, познакомьтесь с контрольными заданиями; это поможет вам более осознанно воспринимать информацию;
- особое внимание обращайтесь на те понятия и определения, которые выделены курсивом;
- попытайтесь самостоятельно решить предлагаемые примеры;
- добивайтесь полного понимания изложенного материала;
- не оставляйте невыясненных теоретических положений; задавайте преподавателю вопросы, даже, на ваш взгляд, элементарные.

Предлагаемый учебник создан коллективом авторов — сотрудников Московской государственной академии тонкой химической технологии (МИТХТ) им. М. В. Ломоносова, имеющих многолетний опыт преподавания и научной работы в области аналитической химии.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам учебника — профессору Н. Н. Басаргину и члену-корреспонденту РАН А. Г. Дедову.

Авторы искренне признательны академику РАН, заведующему кафедрой аналитической химии химического факультета Московского государственного университета (МГУ) им. М. В. Ломоносова Ю. А. Золотову, члену-корреспонденту РАН, заведующему кафедрой стандартизации и сертификации Московского государственного института стали и сплавов Ю. А. Карпову, профессору О. Г. Ларионову (Институт физической химии и электрохимии РАН), доктору физико-математических наук Б. К. Новосадову (Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН), профессору И. А. Ревельскому (МГУ им. М. В. Ломоносова), профессору Ю. А. Устыньюку (МГУ им. М. В. Ломоносова) и профессору М. Н. Филиппову (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН) за материалы, предоставленные для написания некоторых разделов учебника, ценные замечания и пожелания, ректору МИТХТ им. М. В. Ломоносова А. К. Фролковой, президенту МИТХТ им. М. В. Ломоносова В. С. Тимофееву, декану естественно-научного факультета МИТХТ им. М. В. Ломоносова В. Р. Флиду за внимание и поддержку.

Особая признательность авторов Г. В. Булховой, М. А. Гольдштрах и А. Ю. Феоктистовой за помощь в оформлении рукописи и поддержку при создании учебника.

Современная химия развилась благодаря аналитическим методам; всем ее важнейшим результатам предшествовали успехи в химическом анализе.

Ф. Сабадвари, А. Робинсон
«История аналитической химии»

ВВЕДЕНИЕ *

В предлагаемом учебнике для студентов учреждений высшего профессионального образования химико-технологического профиля представлен материал, позволяющий познакомиться с основными понятиями и теоретическим фундаментом аналитической науки, а также с некоторыми широко используемыми методами анализа.

К настоящему времени нет единого общепринятого определения понятия «аналитическая химия», которое бы точно характеризовало предмет, цели и задачи данной науки. Имеется множество определений; это связано с тем, что единая наука «аналитическая химия» охватывает огромный массив разнообразных видов и методов анализа. Хотя характер исследований многочисленных представителей аналитического сообщества (например, специалистов в области титриметрии, хроматографии и нейтронно-активационного анализа) различен, теоретические основы соответствующих методов и родственные связи с другими науками также различны, все они связаны единой методологией и общностью решаемых задач. Существует несколько определений, которые приняты сообществом химиков-аналитиков в настоящее время.

В 1993 г. на VIII Европейской конференции по аналитической химии было принято следующее определение: «Аналитическая химия является научной дисциплиной, развивающей и использующей концепции, методы и средства получения информации о составе и свойствах вещества в пространстве и времени». Предлагается также другое определение: «Аналитическая химия — это наука, развивающая общую методологию, методы и средства изучения химического состава вещества и разрабатывающая способы анализа различных объектов»**.

Предложенные определения аналитической химии используют понятия «метод», «методология», «методика», которые здесь употребляются не в общепhilosophическом, а в более узком смысле, в рамках аналитической науки:

- *метод* — прием, способ или принцип анализа;
- *методология* — совокупность методов, применяемых для достижения поставленной аналитической задачи;
- *методика* — документированный алгоритм (перечень операций и порядков их выполнения), реализация которого обеспечивает получение результата

* Использованы материалы: *Золотов Ю.А.* Аналитическая химия и развитие химической науки // Успехи аналитической химии. — М.: Наука, 2007. — С. 54—127; *Золотов Ю.А., Вершинин В.И.* История и методология аналитической химии. — М.: Издательский центр «Академия», 2007.

** *Золотов Ю.А.* Что есть что. О неустоявшихся дефинициях // Журн. аналит. химии. — 2005. — Т. 60. — № 10. — С. 1013.

анализа с установленными значениями характеристик: сходимости, воспроизводимости, точности и правильности, неопределенности; методика анализа является разновидностью методики выполнения измерений с сохранением традиционной для аналитических работ терминологии; например: определение кислорода в стали, анализ латуни на содержание цинка, определение оксидов азота в атмосферном воздухе и т. п.

В соответствии с предлагаемыми определениями *предметом аналитической науки* является разработка методов и методик, с помощью которых можно получить информацию о вещественных системах — качественный состав и (или) количественные соотношения составных частей исследуемого вещества, включая сведения об их локальном распределении, строении и изменении во времени.

Основная цель аналитической химии — обеспечить в зависимости от поставленной задачи точность, правильность, высокую чувствительность, экспрессность анализа. Разрабатываются методы, позволяющие анализировать микрообъекты (микрохимический анализ), проводить локальный анализ (в точке, на поверхности и т. д.), анализ без разрушения образца (недеструктивный анализ), на расстоянии от него (дистанционный анализ), непрерывный анализ (например, в потоке), а также устанавливать, в виде какого химического соединения и в составе какой фазы существует в образце определяемый компонент (фазовый анализ).

Важные тенденции развития аналитической химии — автоматизация анализов, особенно при контроле технологических процессов (автоматизированный анализ), создание портативных аналитических систем, разработка экспертных систем и анализ без использования стандартных образцов состава (безэталонный анализ), локальный анализ, включая исследование процессов, происходящих в тонких пленках и на поверхности, развитие методов, позволяющих управлять процессами, протекающими в течение сверхкоротких интервалов времени. Эти задачи предопределяют интенсивное проникновение в аналитическую химию самых современных физических и математических методов, новейших достижений высоких технологий.

Структура аналитической химии

Можно выделить три крупных направления аналитической химии:

- 1) общие теоретические основы;
- 2) разработка методов анализа;
- 3) аналитическая химия отдельных объектов.

В зависимости от цели анализа различают качественный анализ и количественный анализ. Задача *качественного анализа* — обнаружение и идентификация компонентов анализируемого образца, задача *количественного анализа* — определение концентраций или масс компонентов анализируемого образца. В зависимости от того, какие именно компоненты нужно обнаружить или определить, различают изотопный анализ, элементный анализ, структурно-групповой (в том числе функциональный) анализ, молекулярный анализ, фазовый анализ. По природе анализируемого объекта различают анализ неорганических и органических веществ.

В теоретических основах аналитической химии существенное место занимают метрология анализа, в том числе статистическая обработка результатов, а также хеометрика — применение математических и (или) статистических методов для решения химических задач, в частности извлечение информации из химических данных (анализ данных), увеличение информативности данных (планирование) и исследование сложных связей (моделирование). Эти этапы собственно и составляют цепочку научного познания: данные → информация → знание. Теория аналитической химии включает учение об отборе и подготовке аналитических проб, о составлении схемы анализа и выборе методов, о принципах и путях автоматизации анализа, а также основы народно-хозяйственного использования результатов химического анализа.

Благодаря тесным связям с достижениями физики, математики, биологии и различных областей техники (это особенно касается методов анализа) аналитическая химия превратилась в мультидисциплинарную науку.

В аналитической химии различают методы разделения, методы определения (обнаружения) и гибридные методы, сочетающие первые две группы. Методы определения подразделяют на химические методы анализа (гравиметрический анализ, титриметрия), физико-химические (например, электрохимические, фотометрические, кинетические), физические (спектральные, ядерно-физические и др.) и биологические. Иногда методы определения делят на химические, основанные на химических реакциях, физические, базирующиеся на физических явлениях, и биологические, использующие отклик организмов на изменения в окружающей среде. Практически все методы определения основаны на зависимости каких-либо доступных измерению свойств веществ от их состава. Поэтому важное направление аналитической химии — отыскание и изучение таких зависимостей с целью использования их для решения аналитических задач. При этом почти всегда необходимо найти уравнение связи между свойством и составом, разработать способы регистрации свойства (аналитического сигнала), устранить помехи со стороны других компонентов, исключить мешающее влияние различных факторов (например, флуктуации температуры, в некоторых случаях — воздействия внешней атмосферы, освещения).

Понятие «аналитический сигнал» — одно из основных в аналитической науке. *Аналитический сигнал* — физико-химическая характеристика объекта, функционально связанная с содержанием аналита и измеряемая или регистрируемая в ходе выполнения методики анализа. *Аналит* — это компонент (вещество), искомый или определяемый в анализируемой пробе. Аналитом может быть, например, химический элемент, химическое соединение, изотоп.

Величину аналитического сигнала переводят в единицы, характеризующие количество или концентрацию компонентов. Измеряемыми свойствами могут быть, например, масса, объем, светопоглощение. Регистрируют, например, изменение цвета, выпадение осадка. Таким образом, аналитический сигнал измеряют или регистрируют, концентрацию или массовую долю — определяют, объект анализа (металл, породу, воду и т.д.) анализируют.

Большое внимание уделяется теории методов анализа. Теория химических и частично физико-химических методов базируется на представлениях о нескольких основных типах химических реакций, широко используемых в анализе (кислотно-основных, окислительно-восстановительных, реакциях комп-

лексообразования), и нескольких важных процессах (осаждения, растворения, экстракции). Внимание к этим вопросам обусловлено историей развития аналитической химии и практической значимостью соответствующих методов. Поскольку доля химических методов уменьшается, а доля физико-химических и физических методов растет, большое значение приобретает совершенствование теории методов двух последних групп и интегрирование теоретических аспектов отдельных методов в общую теорию аналитической химии.

Термин «физико-химические методы анализа» существует, вероятно, только в русском языке. В англоязычной литературе используют понятие «инструментальные методы анализа». Название «инструментальные», конечно, не идеальное; аналитические весы или титриметры, используемые в классических химических методах, — также инструменты. Попытаемся проанализировать смысл столь часто употребляемого нами понятия «физико-химические методы анализа». Каково происхождение термина? Происходит ли этот термин от простого объединения слов «физика» и «химия» или от названия «физическая химия»? Если это — объединение слов «физика» и «химия», то рассматриваемое понятие получается очень расплывчатым. Скорее всего, имеется в виду «физическая химия». Но тогда почему в эту группу наряду, скажем, с «законными» электрохимическими или кинетическими методами включают и чисто физические методы, такие как, например, рентгеновские? Возражения против термина «физико-химические методы анализа» высказывались неоднократно на протяжении длительного времени. В научной литературе получает распространение классификация методов анализа, включающая химические (в том числе электрохимические, кинетические, ферментные), физические и биологические методы. В этом случае к химическим методам относят все методы, основанные на взаимодействии вещества с веществом, методы, базирующиеся на химических, в том числе электрохимических, реакциях. Физические методы имеют своей основой главным образом взаимодействие вещества с излучениями, с полями. Биологические методы используют ответные реакции тканей, органов, организмов и даже популяций.

Длительное время во многих высших учебных заведениях курс делили на две части: аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Это деление трудно обосновать, поскольку физико-химические методы анализа — неотъемлемая часть аналитической химии. По предложению Научного совета Российской академии наук (РАН) по аналитической химии это деление несколько лет назад было устранено в классических университетах, и теперь там существует единый курс аналитической химии. В настоящем учебнике построение курса аналитической химии также не предполагает его разделение на эти две связанные части. Такое деление может быть сделано с учетом времени обучения студентов и особенностей их специализации.

Краткая история развития аналитической химии

Испытания материалов проводились еще в глубокой древности, например руды исследовали с целью установления их пригодности для плавки, различные изделия — для определения содержания в них золота или серебра. Алхимики XIV—XVI вв. впервые применили взвешивание и выполнили огромный

объем экспериментальных работ по изучению свойств веществ, положив начало химическим методам анализа. В XVI—XVII вв. появились новые химические способы обнаружения веществ, основанные на реакциях в растворе; например, открытие ионов серебра Ag^+ по образованию осадка с ионами хлора Cl^- . Родоначальником научной аналитической химии считают Р. Бойля, который ввел понятие «химический анализ». До первой половины XIX в. аналитическая химия была основным разделом химии. В этот период были открыты многие химические элементы, выделены составные части некоторых природных веществ, установлены закон постоянства состава вещества и закон кратных отношений, закон сохранения массы. Т. Бергман разработал схему систематического анализа, ввел сероводород H_2S как аналитический реагент, предложил методы анализа в пламени с получением перлов. В XIX в. систематический качественный анализ усовершенствовали Г. Розе и К. Фрезениус. Этот же век ознаменовался огромными успехами в развитии количественного анализа. Был создан титриметрический метод (Ф. Декрузиль, Ж. Гей-Люссак), значительно усовершенствован гравиметрический анализ, разработаны методы анализа газов. Большое значение имело развитие методов элементного анализа органических соединений (Ю. Либих). В конце XIX в. сложилась теория аналитической химии, в основу которой было положено учение о химическом равновесии в растворах с участием ионов (В. Оствальд). К этому времени преобладающее место в аналитической химии заняли методы анализа ионов в водных растворах. В XX в. разработаны методы микроанализа органических соединений (Ф. Прегль), был предложен полярографический метод (Я. Гейровский, 1922). Появилось много физико-химических и физических методов, например масс-спектрометрический, рентгеновский, ядерно-физические. Большое значение имело открытие хроматографии (М. С. Цвет, 1903) и создание разных его вариантов, в частности распределительной хроматографии (А. Мартин и Р. Синг, 1941).

В России и СССР большое значение для развития аналитической химии имели работы Н. А. Меншуткина (его учебник по аналитической химии выдержал 16 изданий). М. А. Ильинский и особенно Л. А. Чугаев ввели в практику органические аналитические реагенты (конец XIX — начало XX вв.), Н. А. Тананаев разработал капельный метод качественного анализа (одновременно с Ф. Файглем, 1920-е гг.). В 1938 г. Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер впервые описали тонкослойную хроматографию. В 1940-е гг. были предложены плазменные источники для атомно-эмиссионного анализа. Большой вклад отечественные ученые внесли в изучение комплексообразования и его аналитического использования (И. П. Алимарин и А. К. Бабко — в теорию действия органических аналитических реагентов), в развитие методов фотометрического анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии, в аналитическую химию отдельных элементов, особенно редких и платиновых, и ряда объектов — веществ высокой чистоты, минерального сырья, металлов и сплавов.

Развитие аналитической химии в России и СССР

В XIX в. в России фактически не было химиков, которых без колебаний можно было бы назвать аналитиками. Условно к достижениям в рассматрива-

емой области относят открытие рутения К. К. Клаусом. Часто упоминаемое обнаружение химиком-органиком М. А. Ильинским реакции кобальта(II) с нитрозоафталами — достижение довольно скромное. В преподавании существенную роль сыграл переводившийся на многие языки учебник Н. А. Меншуткина (тоже, кстати, химика-органика) «Аналитическая химия», первые издания которого выходили начиная с 1871 г., еще до известной книги В. Оствальда «Теоретические основания аналитической химии». Зато XX в. оказался существенно более урожайным. Его начало ознаменовалось созданием М. С. Цветом хроматографического метода. Годом рождения хроматографии признан 1903, и в 2003 г. столетие метода было широко отмечено. Безусловно, это — крупнейший вклад в мировую науку.

Если рассматривать достижения не в хронологическом порядке, а по направлениям, то следует еще раз напомнить, что в СССР была опубликована первая работа по тонкослойной хроматографии (Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер, 1938). Близким к хроматографии является капиллярный изотохофорез, разработанный Б. П. Константиновым и О. В. Ошурковой в 1970-е гг. Начиная с 1980-х гг. Л. Н. Москвин и его коллеги развивают оригинальный хромато-мембранный метод.

Значителен вклад в спектроскопические методы анализа. Хотя за открытие комбинационного рассеяния света, лежащего в основе соответствующего метода, Нобелевскую премию получил индийский физик Ч. Раман, известно, что независимо это явление обнаружили Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг*. Теперь спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская) имеет большое значение для химического анализа. В мире общепризнана основополагающая роль Б. В. Львова в создании электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Повсеместно распространенный атомно-абсорбционный метод определения ртути — метод холодного пара — предложен в Одессе Н. С. Полуэктовым, Р. А. Виткун и Ю. В. Зелюковой. Н. С. Полуэктов внес также вклад в развитие пламенной фотометрии. Советские ученые многое сделали в области спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, особенно в части исследования химических процессов в растворах (А. К. Бабко, Н. П. Комарь, В. А. Назаренко и многие другие) и определения ионов металлов. Для определения ионов металлов предложено большое число органических реагентов, некоторые из которых получили широкое распространение (торон, арсеназо III и т. д.; это работы В. И. Кузнецова, С. Б. Саввина, А. М. Лукина и др.).

Необходимо отметить вклад отечественных ученых в развитие масс-спектрометрии. Б. А. Мамырин (Физико-технический институт АН СССР) разработал так называемый масс-рефлектрон, взятый на вооружение многими фирмами, производящими масс-спектрометры. Группа Л. Н. Галль из Специального конструкторского бюро аналитического приборостроения Академии наук (АН) СССР создала метод ионизации электрораспылением (электроспрей)**.

* Об истории открытия комбинационного рассеяния света см.: Гинзбург В. Л., Фабелинский И. Л. // Вестник РАН. — 2003. — Т. 73. — № 3. — С. 215—227.

** Подробнее о методе ионизации электрораспылением и о Нобелевской премии, которую получил американский ученый Дж. Фенн, см.: Золотов Ю. А. Вклад Петербурга // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58. — № 5. — С. 453.

В 1920—1930-е гг. Н.А.Тананаев одновременно с Ф.Файглем (Австрия) разработал капельный метод химического анализа.

Из работ по электрохимическим методам заслуживают упоминания исследования в области ионселективных электродов (уравнение Б. П. Никольского, халькогенидные электроды, «электронный язык» — Ю. Г. Власов и др.) и вольтамперометрии, особенно инверсионной (А. Г. Стромберг, Х. З. Брайнина).

Огромными достижениями в развитии методов разделения и концентрирования являются работы выдающегося ученого России Ю.А.Золотова и его научной школы. Методы разделения, используемые в аналитической химии и лабораторной радиохимии, как правило, одни и те же; технические приемы — в основном тоже. Очевидный пример — экстракция; в сообществе специалистов по этому методу много аналитиков и много радиохимиков. Почти то же можно сказать о соосаждении или ионном обмене. Подтверждением сходства является и то, что многие химики работали и работают одновременно в областях аналитического и радиохимического разделения; особенно это относится к разработке методов разделения элементов (из отечественных химиков, например, Б. Ф. Мясоедов, Б. Я. Спиваков, Л. Н. Москвин, В. В. Якшин). В. Г. Хлопин, классик-радиохимик, многое сделал и как химик-аналитик. Среди специалистов признаны также достижения отечественных химиков в области жидкость-жидкостной экстракции.

В результате исследований, выполненных в последние два десятилетия XX в. рядом групп в разных странах, были поняты общие принципы построения систем искусственного интеллекта (последние в настоящее время называют экспертными системами), а также разработаны соответствующие алгоритмы, которые прошли испытания на большом числе задач. Формирование концепции и выработка методологического подхода в этой новой области в целом завершились в 1990-е гг. в основном благодаря вкладу российских ученых — Л. А. Грибова и его ученика М. Е. Эляшберга с сотр.

Предмет исследования аналитической химии

Важную роль играет развитие теории отбора проб анализируемых материалов. Обычно вопросы пробоотбора решают совместно со специалистами по изучаемым веществам, например с геологами, металловедом. Аналитическая химия разрабатывает способы разложения проб — растворение, сплавление, спекание и многие другие, которые должны обеспечивать полное «вскрытие» образца, а также не допускать потерь определяемых компонентов и поступления загрязнений извне. В задачу аналитической химии входит развитие техники таких общих операций анализа, как измерение объема, фильтрование, прокаливание.

Одна из задач аналитической химии — определение направлений развития аналитического приборостроения, создание новых схем и конструкций приборов (что чаще всего служит завершающей стадией разработки метода анализа), а также синтез новых аналитических реактивов. Для количественного анализа очень важны метрологические характеристики методов и приборов. В связи с этим аналитическая химия изучает проблемы градуировки, изготовления и

использования образцов сравнения (в том числе стандартных образцов) и других средств обеспечения правильности анализа.

Существенное место занимает обработка результатов анализа. Для оптимизации условий анализа используют теорию информации, математическую теорию полезности, теорию распознавания образов и другие разделы математики. Методы математической статистики применяют для обработки результатов. Теорию искусственного интеллекта используют для управления приборами, для учета помех, градуировки, планирования эксперимента, идентификации молекул сложных органических соединений.

Аналитическая химия определяет общий подход к выбору путей и методов анализа, разрабатывает способы сопоставления методов, изучает условия их взаимозаменяемости и сочетания, принципы и пути автоматизации анализа. Для практического использования анализа необходима разработка представлений о результате анализа как показателе качества продукции, необходимо учение об экспрессном контроле технологических процессов, создание экономичных методов. Большое значение для аналитиков, работающих в различных отраслях народного хозяйства, имеет унификация и стандартизация методов.

Методы анализа

В зависимости от массы или объема анализируемого образца методы разделения и определения подразделяют на макро-, микро- и ультрамикрометоды.

К разделению смесей обычно прибегают в тех случаях, когда методы прямого определения или обнаружения не позволяют получить правильный результат из-за мешающего влияния других компонентов образца. Особенно важно так называемое относительное концентрирование — отделение малых количеств определяемых компонентов от значительно больших количеств основных компонентов пробы. Разделение смесей может базироваться на различии в термодинамических характеристиках компонентов или кинетических параметрах. Для разделения применяют главным образом хроматографию, экстракцию, осаждение, дистилляцию, а также электрохимические методы, например электроосаждение.

Методы определения — основная группа методов аналитической химии. В основе методов количественного анализа лежит зависимость какого-либо измеряемого свойства, чаще всего физического, от состава образца. Эта зависимость должна описываться определенным и известным образом. Быстро развиваются гибридные методы анализа, объединяющие разделение и определение. Например, газовая хроматография с различными детекторами — важнейший метод анализа сложных смесей органических соединений. Для анализа труднолетучих и термически нестойких соединений более удобна высокоэффективная жидкостная хроматография. Для анализа необходимы разнообразные методы, поскольку каждый из них имеет свои достоинства и ограничения. Так, чрезвычайно чувствительные радиоактивационные и масс-спектроскопические методы требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры. Простые, доступные и очень чувствительные кинетические методы не всегда обеспечивают нужную воспроизводимость результатов. При оценке и сопоставлении

методов, при выборе их для решения конкретных задач принимают во внимание многие факторы: метрологические параметры, сферу возможного использования, наличие аппаратуры, квалификацию аналитика, традиции и др. Важнейшие среди этих факторов такие метрологические параметры, как предел обнаружения или диапазон концентраций (количеств), в котором метод дает надежные результаты, и точность метода, т.е. правильность и воспроизводимость результатов. В ряде случаев большое значение имеют «многокомпонентные» методы, позволяющие определять сразу большое число компонентов, например атомно-эмиссионный и рентгеновский спектральный анализ, хроматография. Роль таких методов возрастает. При прочих равных условиях предпочитают методы прямого анализа, т.е. не связанного с химической подготовкой пробы, однако иногда такая подготовка необходима. Например, предварительное концентрирование исследуемого компонента позволяет определять меньшие его концентрации, устранять трудности, связанные с неомогенным распределением компонента в пробе и отсутствием образцов сравнения.

Особое место занимают методы локального анализа. Существенную роль среди них играют рентгеноспектральный микроанализ (электронный зонд), масс-спектрометрия вторичных ионов, спектроскопия оже-электронов и другие физические методы. Они имеют большое значение, в частности, при анализе поверхностных слоев твердых материалов или включений в горных породах. Специфическую группу составляют методы элементного анализа органических соединений. Обычно органическое вещество тем или иным способом разлагают, а его компоненты в виде простейших неорганических соединений (CO_2 , H_2O , NH_3 и др.) определяют обычными методами.

Применение газовой хроматографии позволило автоматизировать элементный анализ; для этого выпускают СНН-анализаторы и другие приборы-автоматы. Анализ органических соединений по функциональным группам (функциональный анализ) выполняют различными химическими, электрохимическими, спектральными (спектроскопия ядерного магнитного резонанса и инфракрасная спектроскопия) или хроматографическими методами. При фазовом анализе, т.е. при определении химических соединений, образующих отдельные фазы, последние предварительно выделяют, например, с помощью избирательного растворителя, а затем полученные растворы анализируют обычными методами; весьма перспективны физические методы фазового анализа без предварительного разделения фаз.

Практическое значение аналитической химии

Химический анализ обеспечивает контроль большого числа технологических процессов и качества продукции во многих отраслях промышленности, играет огромную роль при поиске и разведке полезных ископаемых в горнодобывающей промышленности.

С помощью химического анализа контролируют чистоту окружающей среды (воды и воздуха). Достижения аналитической химии используют в различных отраслях науки и техники: атомной энергетике, электронике, океанологии, биологии, медицине, криминалистике, археологии, космических исследованиях. Велико народно-хозяйственное значение химического анализа. Так,

точное определение легирующих добавок в металлургии позволяет экономить ценные металлы. Переход на непрерывный автоматический анализ в медицинских и агрохимических лабораториях дает возможность резко увеличить скорость анализов (крови, мочи, вытяжек из почв и т.д.) и уменьшить численность сотрудников лабораторий.

В современной аналитической химии можно выделить несколько прикладных направлений, которые могут оказать определяющее влияние на здоровье и качество жизни человека. Это прежде всего экоаналитический контроль, проблема химической безопасности, химический анализ пищевых продуктов, медицинская диагностика с использованием новейших аналитических методов, экспрессное обнаружение взрывчатых веществ, криминалистика, анализ атомных материалов, анализ нефти и нефтепродуктов, анализ наноматериалов. Конечно, это далеко не полный список проблем, которые ставит современное общество перед аналитической наукой.

Экоаналитический контроль. Обычно аналитический контроль объектов окружающей среды (*экоаналитический контроль*) базируется на сопоставлении результатов химического анализа с нормируемыми концентрациями контролируемых веществ. В нашей стране это прежде всего предельно допустимые концентрации (ПДК), устанавливаемые гигиенистами для вод различного типа, воздуха и других объектов. Считается, что если на нормируемое вещество установлена ПДК, то должна быть методика определения этого вещества на уровне концентраций хотя бы в 2—5 раз ниже ПДК. В настоящее время в России для вод разного типа нормируется концентрация приблизительно полутора тысяч веществ; это, как уже сказано, означает, что в распоряжении контрольных служб имеется как минимум такое же число надежных методик, и все они в нужный момент и в нужном месте могут быть задействованы. Реальное положение, однако, несколько иное. В основном контролируют ограниченное число показателей, во всяком случае не более нескольких десятков; даже на эти компоненты методики не всегда идеальны, подчас они устарели. Разработка хороших методик на все нормируемые вещества — дело действительно трудное и дорогостоящее. Регулярная проверка, например, пресной поверхностной воды на несколько сотен определяемых компонентов даже при наличии полноценных методик — задача и вовсе нереальная. В контролируемом объекте присутствуют и ненормируемые компоненты, причем обычно неизвестно, что это за компоненты; среди них могут быть столь же нежелательные, как и нормируемые, однако они при существующей системе не будут обнаружены. Следует еще принять во внимание вероятные неточности в установлении ПДК и возможность неаддитивного поведения компонентов в смеси (синергетический эффект). Есть и другие обстоятельства, в целом приводящие к заключению, что путь покомпонентного контроля объектов окружающей среды на нормируемые компоненты не является перспективным. Рациональнее систематический ход анализа, включающий на первых стадиях использование обобщенных суммарных показателей, тестов, служащих для выбора проб, которые нуждаются в более детальном исследовании. Наиболее общими являются биотесты; их во многих случаях и применяют, а некоторые введены в нормативные документы. Однако биотесты часто длительны, не позволяют вести контроль оперативно. Поэтому разработка экспрессных биотестов — важная задача исследователей. Широко известны другие обобщен-

ные показатели: химическое потребление кислорода, биохимическое потребление кислорода, общий углерод, растворенный органический углерод, растворенный кислород и др. В последнее время предложено определять общий азот, органический азот, органический хлор, органический фосфор, органическую серу. Для этого созданы новые методы и приборы. Существенное значение имеет также продуманный выбор методов определения для массового контроля отобранных проб. Вовсе необязательно применять, например, дорогостоящую хромато-масс-спектрометрию для контроля компонентов, чья невысокая токсичность требует определения относительно высоких концентраций (высокие ПДК). Этот метод нужен лишь для определения самых опасных веществ с очень низкими ПДК.

Проблема химической безопасности. При этом нужны как многофункциональные высококлассные лабораторные средства анализа, так и мобильные, портативные, недорогие массовые средства экспресс-контроля. Пожалуй, последние даже в большей степени. С точки зрения обеспечения химической безопасности анализ «на месте», вероятно, важнее доброкачественного, но длительного исследования в лаборатории. Чтобы оценить содержание метана в угольных шахтах, воздух из шахт в лабораторию не доставляют. Военные химики разрабатывают главным образом полевые методы и средства индикации отравляющих веществ. За процессами в химическом реакторе, который в принципе может взорваться, лучше следить непрерывно с помощью системы датчиков, чем периодически отбирать и направлять пробы в лабораторию. Современная аналитическая химия способна все это обеспечить, она может предоставить или создать подобные средства контроля. Скажем, карманные газоанализаторы разработаны и продаются многими фирмами разных стран. Разработаны и еще более простые и дешевые химические тест-средства анализа. Обычные аналитические приборы — фотометры, люминометры, хроматографы или даже хромато-масс-спектрометры — имеются в вариантах, которые можно перевозить и переносить. Есть неплохие разработки химических сенсоров, делаются попытки составить из них целые системы типа «электронного носа» или «электронного языка». На протяжении ряда последних лет в США регулярно созываются конференции по «полевому анализу», выходит журнал «Field Analytical Chemistry». В нашей стране полевые средства анализа тоже имеются, но их пока мало. Потребность же в них огромная. Можно привести только один пример. Сейчас много занимаются определением несимметричного диметилгидразина («гептила») в районах падения первых ступеней ракет и местах аварий. Конечно, нужно было бы такой анализ проводить на месте, например в лесах Алтайского края, но это сделать трудно. Приходится отбирать пробы, обрабатывать их и доставлять в лабораторию. С точки зрения профессионального аналитика, наиболее сложная задача, с которой приходится сталкиваться, решая проблемы химической безопасности, — это так называемый анализ неизвестного. Такие задачи возникают, например, в аварийных ситуациях, в случае гибели людей или животных под действием каких-либо, предположительно химических, факторов. В последнем случае нужно понять, что послужило действующим началом. Наибольший опыт в этой области накоплен, видимо, криминалистами.

Дистанционный контроль атмосферного воздуха. В течение длительного времени ведутся разработки дистанционных методов и соответствующих устройств

для контроля атмосферного воздуха. Имеются в виду не распределенные автоматизированные «точечные» датчики и анализаторы, передающие результаты на общий пульт, а оптические системы с лучом, проходящим через «открытый» воздух на расстояния до нескольких сотен метров. Такие системы желательны для контроля воздуха над предприятиями, вплоть до непрерывного наблюдения за заводскими трубами, на аэродромах или городских улицах, особенно вдоль магистралей. В качестве основных контролируемых компонентов можно рассматривать SO_2 , NO_2 , CO , O_3 . В принципе, для этой цели пригодны разные оптические методы: дифференциальная абсорбционная спектроскопия, лазерная спектроскопия с диодными лазерами, инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия с фурье-преобразованием и некоторые другие. Известность приобрели устройства на основе лидаров. Практическая реализация таких методов встречает ряд трудностей: помехи за счет рассеяния света в результате действия атмосферных факторов; присутствие «неожидаемых веществ»; кроме того, устройства нередко оказываются довольно сложными и дорогими. Надежность получаемых количественных результатов оказывается невысокой из-за проблем градуирования приборов. Тем не менее исследования и испытания продолжаются. Более того, разработаны национальные и международные программы, нацеленные на создание эффективных систем; одна из программ (Remote Optical Sensing Evaluation — ROSE) была принята в рамках Европейского союза. В соответствии с этой программой для определения различных веществ в воздухе подобраны разные методы и приборы. Например, для определения сероводорода был использован прибор, основанный на дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой области. Анализ можно проводить лучом общей длиной от 30 до 100 м с весьма низким пределом обнаружения.

Химический анализ пищевых продуктов. Еще лет 30—40 тому назад анализом и контролем пищевых продуктов занимался узкий круг специалистов по проблемам питания, работники санитарно-эпидемиологической службы и лишь немногие профессиональные аналитики. Теперь же продукты вошли в число объектов, наиболее важных для аналитической химии. Связано это, в частности, с изменением самих продуктов питания. Во многих из них нужно определять консерванты, ароматизаторы, красители и другие специально вводимые вещества. В продукты питания могут попасть остатки пестицидов, использовавшихся в сельскохозяйственном производстве, а иногда и тяжелые металлы из аппаратуры, тары и почвы, на которой произрастали растения, послужившие сырьем для пищевых продуктов или кормом для животных. Постоянно появляются все новые и новые продукты, достаточно вспомнить названия повсеместно продаваемых напитков. Не будем также забывать, что к пищевым продуктам относится питьевая вода, которая потребляется ежедневно и в немалом количестве, поэтому ее контроль особенно важен. Существует и проблема фальсификации продуктов питания. Есть необходимость совершенствовать, в том числе ускорять и автоматизировать, анализ пищи на основные компоненты — белки, жиры, клетчатку, витамины. Иногда и в привычных продуктах нужно проверять возможность появления микотоксинов и подобных им веществ. Да и вообще — улучшение качества жизни приводит к росту требований к качеству и безопасности пищи. Все это ставит перед аналити-

ческой химией многочисленные и весьма непростые задачи. Например, борьба с фальсификацией продуктов питания требует, помимо прочего, наличия простых средств оперативного внелабораторного обнаружения подделок, в том числе путем химического анализа на компоненты-маркеры. В идеале такую проверку мог бы делать магазин, принимая товар, или даже покупатель. В то же время определение очень низких концентраций возможных опасных примесей, по крайней мере сегодня, требует использования совершенных приборов и привлечения квалифицированных исполнителей. В самом деле, обнаружение и определение микотоксинов едва ли возможно в настоящее время без жидкостной хроматографии или иммунологических методов. Имеются и исследовательские задачи, например оценка аминокислотного состава продуктов или изучение степени сохранности витаминов при хранении и переработке. И есть намного более масштабные практические работы: определение сахаров в винограде или оценка жирности молока; примеров таких широко проводимых анализов можно привести десятки. Промежуточное положение занимают выборочные контрольные анализы при закупках крупных партий продуктов, при таможенном контроле (скажем, на остатки пестицидов или афлотоксины). В качестве примера можно упомянуть об анализе и контроле водки. Для определения нормируемых вредных компонентов (альдегидов, высших спиртов и др.) в водке в настоящее время широко стали использовать хроматографические методы; газохроматографические методики включены в государственные стандарты Российской Федерации. Для более или менее полного анализа водки, включающего, конечно, и определение ненормируемых компонентов, наиболее пригодна хромато-масс-спектрометрия, однако такие исследования проводят очень редко. Для оценки происхождения спирта, а также для надежного обнаружения фальшивок может быть использована спектрометрия ядерного магнитного резонанса, но на практике это не делается из-за сложности и дороговизны аппаратуры и необходимости иметь весьма квалифицированных исполнителей. Были трудности с изготовлением стандартных образцов водки, но сейчас задача решена. В винах определяют органические кислоты, сахара и другие соединения. В мясной продукции нередко присутствуют антибиотики и другие лекарства, которые давали животным и птице, в том числе, например, на птицефабриках. Эти лекарственные препараты нужно уметь определять, для этого используют иммунометоды, а также жидкостную хроматографию и гораздо реже хромато-масс-спектрометрию. Почти то же можно сказать о веществах, способствующих быстрому набору массы тела животных (бета-агонисты). В этом случае иммунометоды не всегда пригодны. Для определения бета-агониста рактопамина и других соединений подобного типа в Швеции разработана система Bioscog Q, основанная на использовании поверхностного плазменного резонанса, сенсорных чипов и микрофлюидных систем.

Генетически модифицированные продукты. В США еще в 1999 г. половина всей выращиваемой кукурузы была генетически модифицированной (трансгенной). Производятся и потребляются генетически модифицированные соя и томаты. Трансформируют растения путем введения нужной ДНК в отдельную клетку, которая затем служит исходной для целого организма. Путем такой модификации растениям придают устойчивость к болезням, толерантность по отношению к пестицидам и т.д.

В Европе в отличие от США трансгенные продукты полагается пометать; потребитель должен знать, какие продукты он приобретает. Соответственно должны быть созданы и узаконены методы и средства идентификации самих растений и особенно сельскохозяйственной и промышленной продукции на их основе. Контроль, в принципе, можно осуществлять обнаружением новых, синтезированных в результате трансформации растения, относительно простых химических соединений, например жирных кислот, или обнаружением новых протеинов или нуклеиновых кислот (ДНК и РНК).

В случае обнаружения нового химического соединения имеет смысл использовать более или менее обычные методы химического анализа (спектроскопию ядерного магнитного резонанса, хромато-масс-спектрометрию, жидкостную хроматографию), а также иммунологические методы, например метод ELISA (Enzyme Linked Immuno Sorbent Analysis). Этот подход годится, если обнаруживаемое соединение не присутствовало в соответствующем натуральном продукте. При использовании хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса нужна длительная пробоподготовка.

Если стоит задача найти трансгенный протеин, то можно использовать хромато-масс-спектрометрию, капиллярный электрофорез или жидкостную хроматографию. Основным ограничением здесь является невысокое содержание трансгенных протеинов, однако известны примеры такого использования; например, скоростная жидкостная хроматография была применена для обнаружения пимозина, продуцируемого генетически модифицированными организмами. Более того, этот метод фактически был рекомендован Европейским союзом.

И точно так же, как в случае простых химических соединений, для обнаружения продуцированных новых протеинов может быть использован иммунологический метод (ELISA или так называемый Western Blot). Один из методов ELISA был аттестован в Европе для контроля сырьевых продуктов и частично переработанных материалов. Однако самым распространенным методом контроля трансгенных продуктов является способ, основанный на цепной реакции полимеразы (Polymerase Chain Reaction — PCR), имеющий, однако, много недостатков. Например, в присутствии полисахаридов метод фактически не работает.

В идеале нужны очень простые и быстро осуществляемые методики, которые можно использовать непосредственно в магазине или на рынке.

Медицинская диагностика с использованием новейших аналитических методов. Биологические и биомедицинские исследования да и медицинская практика на современном уровне требуют нестандартных аналитических решений. Это, в частности, диагностика заболеваний путем обнаружения и определения их биомаркеров в крови, моче, потовых выделениях, в тканях и выдыхаемом воздухе. На фоне известных, длительное время используемых для этой цели методов анализа появляются все новые и новые.

Повышение концентрации глюкозы в крови диабетиков может быть обнаружено не только непосредственно, например биотестами (некоторые из которых, кстати говоря, требуют лишь нескольких микролитров крови), но и косвенно — по повышенному содержанию ацетона в выдыхаемом воздухе. Неинвазивный метод определения гематокрита крови основан на использовании инфракрасной спектроскопии в ближней области и приемов хемометрики.

В Калифорнии (США) создан иммунологический метод определения в крови белка PSA и соответствующее недорогое устройство для данной цели. Появление в крови этого белка, продуцируемого раковыми клетками, свидетельствует о начальной стадии рака простаты. Любопытен принцип устройства: основная деталь его — это крошечный рычажок длиной в несколько микронов, на котором находятся молекулы белка-антитела, реагирующего на белок PSA. Когда последний присоединяется к антителу, рычажок отклоняется; чем больше белка PSA в крови, тем сильнее отклонение.

Возрастающая абсолютная чувствительность методов позволяет анализировать содержимое отдельных клеток. Значение pH в клетках измеряют давно, теперь можно определять ряд компонентов, используя, например, капиллярный электрофорез или масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Примером использования высокой чувствительности последнего метода может служить недавно описанное определение кадмия и цинка в микронавеске ткани, извлекаемой биопсией из простаты (изменение содержания этих элементов позволяет лучше понять механизм канцерогенеза). Абсолютные количества кадмия и цинка в извлеченной пробе, конечно, ничтожно малы.

Аналитики Тайваня определяли марганец в мозговой ткани и формы мышьяка в крови живых(!) крыс. Была использована система on-line, включающая ячейку для микродозатора и прибор для электротермической атомной абсорбции или масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Аналитическая химия и криминалистика. По-видимому, первым примером использования аналитического метода в сфере, которую сейчас называют криминалистикой, было определение содержания золота в короне, проведенное Архимедом на основе свойства, теперь именуемого плотностью. Еще в 1844 г. К. Р. Фрезениус написал статью о роли аналитика в судебных решениях, о том, чего может ожидать от аналитика юрист. С тех пор значительно выросло и число криминалистических задач, которые необходимо решать, и число методов, обладающих многообразными возможностями для этого. Экспертно-криминалистические лаборатории выполняют огромное число исследований, и их заключения в значительной степени способствуют эффективному проведению следствия и судебного разбирательства. П. Де Бьевр ставил вопрос*: «Может быть, нам нужны юристы-химики или химики-юристы?» На этот вопрос есть ответ — не только нужны, они уже есть; во всяком случае *juridical chemists* — химики по образованию, ставшие юристами по роду службы. В российском сообществе химиков-аналитиков таким специалистом был, например, Н. М. Кузьмин, работавший во Всесоюзном научно-исследовательском институте Министерства внутренних дел СССР, Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР и МГУ им. М. В. Ломоносова. Анализы, выполняемые для целей криминалистической экспертизы, должны быть надежными. Конечно, надежность аналитического исследования важна и во многих других областях: в медицине, атомной энергетике, но результат химического анализа в криминалистике подчас определяет судьбу крупного предприятия или отдельного человека. Криминалистические лаборатории должны быть в известной мере универсальными, им приходится иметь дело с неорганическими и органическими веществами, с макро-

* *De Bievre P.* // *Accredit. Qual. Assur.* — 1997. — V. 2. — P. 167.

составом и микропримесями, с массивными объектами и микропробами. Поэтому такие лаборатории должны быть оснащены разнообразной и достаточно мощной аналитической техникой и иметь в штате опытных специалистов. Часто приходится выяснять происхождение объекта, устанавливать тождество или различие образцов, решать многие другие задачи.

Экспрессное обнаружение взрывчатых веществ. Обнаружение взрывчатых веществ во внелaborаторных условиях необходимо при контроле пассажиров и багажа в аэропортах, при таможенном контроле, обеспечении безопасности зданий и сооружений, при поиске находящихся в земле мин и в других случаях. Существует несколько общих подходов к такому обнаружению, но нас более всего интересует обнаружение паров или микрочастиц взрывчатых веществ аналитическими методами. Пока селективность этих методов уступает возможностям специально обученных собак.

Из аналитических методов для обнаружения, идентификации и, если нужно, определения следов взрывчатых веществ наиболее подходящими в настоящее время считаются спектрометрия ионных подвижностей, хемилюминесценция, газовая хроматография с электрозахватным детектором (используется также электрозахватный детектор без хроматографического разделения) и некоторые электрохимические методы.

Настольные устройства, реализующие спектрометрию ионных подвижностей, газовую хроматографию с электрозахватным детектором и хемилюминесценцию, обеспечивают очень высокую чувствительность — на уровне нескольких частей на триллион. Главной здесь становится проблема пробоотбора; основательно прорабатывается обдув человека в специальной камере, воздухоотбор над возможной миной и т.д.

Решение задачи обнаружения осложняется тем, что взрывчатые вещества весьма разнообразны по химической природе, имеют разброс в давлениях паров и т.д. Например, давление пара тринитротолуола при температуре 25 °C составляет $0,95 \cdot 10^{-3}$ Па, тринитротриазациклогексана — $0,61 \cdot 10^{-6}$ Па, а динитрата этиленгликоля — 3,73 Па.

Наиболее широко в настоящее время для реального обнаружения взрывчатых веществ используется спектрометрия ионных подвижностей. Этот метод близок к времяпролетной масс-спектрометрии. Молекулы обнаруживаемых соединений, находящиеся в паровой фазе, подвергаются химической ионизации при атмосферном давлении; например, в ионном источнике может быть изотоп ^{63}Ni , электроосажденный на фольге. Далее ионы инжектируют в виде дискретного пакета из ионного источника в зону их разделения; для инжектирования в приборе предусмотрено специальное устройство. В зоне разделения ионы подвергаются действию электрического поля, и они движутся в сторону детектора с различной скоростью, обратно пропорциональной их массе. В результате получается «спектр подвижностей» — кривая зависимости ионного тока от времени пролета. Атомы, образующие молекулы взрывчатых веществ, обладают относительно высокой электроотрицательностью, поэтому для обнаружения удобнее использовать отрицательно заряженные ионы.

Из новых и оригинальных подходов к решению проблемы экспрессного обнаружения взрывчатых веществ можно отметить следующий: синтезирован кремнийорганический полимер, реагирующий на присутствие очень малых количеств тринитротолуола и пикриновой кислоты. Из полимера изготавли-

вают очень тонкие нити и впрессовывают их в обычную бумагу. Волокна ярко светятся при ультрафиолетовом облучении. При контакте же с указанными взрывчатыми веществами свечение отсутствует. Бумагу с волокнами можно хранить на воздухе при комнатной температуре. Процедура обнаружения взрывчатых веществ очень похожа на проверку подлинности банкнот. Работу эту выполнили химики из Калифорнийского университета в г. Сан-Диего (США).

Анализ нефти и нефтепродуктов. Данное направление в последнее время приобрело актуальность, особенно в практике анализа. Необходим быстрый, простой и в то же время надежный метод определения серы, хлора, а также никеля, ванадия, железа и некоторых других элементов как в самой нефти, так и в продуктах ее переработки. Известно, что, например, сера существенно ухудшает качество моторных топлив, отравляет промышленные катализаторы и вызывает экологические проблемы, связанные с выделением диоксида серы в атмосферный воздух. В случае автомобильного транспорта сера, присутствующая в бензине и моторных маслах, служит причиной повышенной коррозии деталей двигателя и отравления каталитических конвертеров — дожигателей выхлопных газов. Очень опасно наличие заметных количеств серы в авиационном топливе. Поэтому содержание серы во всех этих объектах необходимо тщательно контролировать. Для этой цели весьма удобен рентгенофлуоресцентный анализ, идеальный для определения относительно тяжелых (с высокими атомными массами) элементов в матрице из легких элементов начала Периодической системы. В случае серы и хлора на фоне углеводородов, не говоря уже о тяжелых металлах, мы имеем как раз такой случай.

Анализ радиоактивных материалов. Как известно, в начале 40-х гг. XX в. в США, СССР и Германии почти одновременно были развернуты работы по использованию атомной энергии (точнее — ядерной), в то время — исключительно для военных целей. Практически сразу возникла задача создания материалов для ядерных реакторов и атомных бомб. Конструкционные материалы для реакторов должны были отвечать исключительным, ранее никогда не встречавшимся требованиям. Так, в цирконии практически не должен был содержаться гафний. Понадобился графит с ультранизким (менее $10^{-4}\%$) содержанием элементов, сильно поглощающих нейтроны: бора, кадмия, некоторых редкоземельных элементов. Жестким требованиям (и не только по элементному, но и по изотопному составу) должен был удовлетворять уран. Получение этих и других материалов с заданными характеристиками было невозможно без соответствующих методик анализа. Поэтому в рамках урановых проектов и в СССР, и в США были созданы специальные научные подразделения, отвечающие за обеспечение аналитического контроля и, соответственно, за научно-технические решения в этой области. В СССР за химико-аналитическую часть атомного проекта отвечал А. П. Виноградов. Разработка методов анализа урана на нейтронопоглощающие и другие примеси в сильной степени стимулировала создание и совершенствование методов определения очень низких содержаний любых элементов. Такого рода работы применительно к атомно-эмиссионному анализу были обобщены в книге А. Н. Зайделя, Н. И. Калитеевского, Л. В. Липиса и М. П. Чайки «Спектральный анализ атомных материалов» (М.; Л.: Физматгиз, 1960).

Исследование продуктов деления урана выдвинуло задачу определения большого числа радиоактивных элементов в их сложных смесях (радиохимиче-

ский анализ). Под радиохимическим анализом понимали идентификацию, оценку содержания, а иногда и определение каких-либо физических характеристик радионуклидов в их смеси. Этот вид анализа родился еще в начале XX в., задолго до уранового проекта. С подобными задачами позднее столкнулись физики при расшифровке состава продуктов, полученных при облучении каких-либо элементов или соединений на циклотронах и синхрофазотронах. Решением аналогичных задач занимались и занимаются в основном радиохимии, но и аналитики тоже. В рамках радиохимического анализа возникла совершенно новая проблема — создание аналитической химии трансурановых элементов, прежде всего плутония, затем нептуния, америция и других. Временами возникавшая идея создать ториевый реактор стимулировала интерес к протактинию. Следует учесть, что анализ облученных материалов, сред с высокой радиоактивностью — нелегкая задача не только с научной точки зрения, но и с точки зрения безопасности работы: радиоактивность есть радиоактивность. Это как раз та область, где нужна максимальная автоматизация, где нужен дистанционный анализ. В этом направлении было многое сделано в разных странах. В 1940—1950-е гг. возник интерес к ультрамикрoанализу. Этим термином обозначают совокупность методик, предполагающих операции с очень малыми количествами анализируемого вещества — с пробами массой порядка нескольких микрограммов, объемом около микролитра. Внимание к ультрамикрoанализу было стимулировано задачами радиохимического анализа. Ведь количества трансурановых элементов в первые годы были ничтожно малыми! Исследования по ультрамикрoанализу успешно развивались в США (П. Кирк, А. Бенедетти-Пихлер и др.), а в послевоенные годы получили продолжение и в СССР (И. П. Алимарин, М. Н. Петрикова). Тогда в ультрамикрoанализе применяли чисто химические методы. Но уже через несколько лет ультрамикрoанализ (в этом понимании) потерял свое значение в связи с появлением более мощных физических методов.

Существенным разделом аналитических исследований в рассматриваемой нами области был (и остается) изотопный анализ. Долгое время он был лишь методом научного исследования. Его применяли физики, потом физикохимики, радиохимии, геологи (определение возраста горных пород), археологи (датировка углеродным методом). Однако при решении атомной проблемы с начала 1940-х гг. он фактически стал методом производственного контроля; особенно это относилось к определению изотопов урана (^{235}U , ^{238}U). Другая важная область изотопного анализа — контроль состава тяжелой воды.

Разделять изотопы урана (точнее — обогащать уран его активным изотопом) необходимо было в больших масштабах. В СССР для этого использовали газодиффузионный метод, потом — ультрацентрифугирование. Степень разделения изотопов надлежало тщательно контролировать. В США такие работы вели в лаборатории, которая потом стала называться Окриджской национальной лабораторией (штат Теннесси), в СССР — на Уральском электрохимическом комбинате в г. Новоуральске Свердловской области. На этом комбинате масс-спектрометрическая лаборатория для изотопного анализа гексафторида урана существует с 1948 г. Эта лаборатория не только обслуживала производство, но и сама разрабатывала масс-спектрометры. Помимо масс-спектрометрии для изотопного анализа учитывали характеристики изотопного распада, применяли атомно-эмиссионный спектральный метод, впослед-

ствии — спектроскопию ядерного магнитного резонанса. Однако масс-спектрометрия и сейчас остается основным методом изотопного анализа.

В Ленинградском государственном университете в 1948 г. в составе кафедры оптики была организована лаборатория спектрального анализа (А. Н. Зайдель), ее задачей была разработка и внедрение чувствительных методов элементного анализа высокочистых атомных материалов.

В 1960-е гг. на первый план вышли атомные материалы гражданского назначения. Это было, в частности, ядерное топливо для атомных электростанций. Государственные организации, отвечающие за атомную энергетику, с того времени выступают в роли заказчика и спонсора исследований в области аналитической химии. В США это — Министерство энергетики, в России — Федеральное агентство по атомной энергии; соответствующие органы имеются в Японии, Великобритании, Китае, Франции и других странах. Для аналитической химии открылось новое поле исследований, возникли новые задачи, требующие нестандартных подходов, например контроль состава отработанного ядерного топлива. Интересные и сложные задачи возникали и в других направлениях (обнаружение сверхнизких количеств синтезируемых транскюриевых элементов, следов ядерных взрывов).

Анализ наноматериалов. Развитие нанохимии и нанотехнологий предопределило одну из актуальных проблем современной аналитической науки — разработку методов химического анализа различных объектов, содержащих наноразмерные компоненты, и композиционных материалов на их основе — нанокompозитов. Они востребованы в различных областях химии, физики, биологии, медицины.

Нанометровый диапазон — от 1 до 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) — открывает новые свойства и подходы к изучению вещества. В этом диапазоне меняются многие физические и химические свойства, и нигде так близко не сходятся физика, химия и биология. В настоящее время здесь накоплен значительный теоретический, экспериментальный и методический материал. В связи с этим возникла необходимость рассмотрения науки о наночастицах (нанообъектах)* как некоторой междисциплинарной области, имеющей многочисленные разветвления и применения.

Нанометровые объекты описаны в литературе уже в XIX в., например коллоидные системы или гетерогенные катализаторы, включающие наночастицы на поверхности носителей. Однако только в последнее десятилетие XX в. произошло выделение таких понятий, как нанокластер, наноструктура, нанокompозит и связанных с ними явлений, в отдельную область науки. Это произошло главным образом в результате значительного прогресса в получении и исследовании нанообъектов, возникновения новых наноматериалов, нанотехнологий и наноустройств. Достигнут прогресс в методах наблюдения и изучения свойств наночастиц, обусловленный развитием туннельной и сканирующей микроскопии, рентгеновских и оптических методов с использованием оптической лазерной и радиочастотной спектроскопии.

Наноматериалы могут быть использованы, например, в микросистемах полного аналитического контроля, сенсорных устройствах, преобразователях

* См.: *Создалев И. П.* Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М.: URSS, 2005.

излучения, фотовольтаических устройствах, а также в косметологии и медицине, лакокрасочной и текстильной промышленности.

Перед аналитической наукой встали новые проблемы, связанные с особенностями анализа нанообъектов; они окончательно до настоящего времени концептуально не сформулированы.

Особенности спектрально-структурных свойств нанокompозитов — зависимость их спектра от вида функции распределения по размерам частиц, химического состава оболочки, степени кристалличности центрального ядра — позволяют управлять спектральными характеристиками материалов, полученных с применением данных нанокompозитов. Например, абсорбционные характеристики наночастиц кремния размером 10 нм и более (содержащих более 10^4 атомов кремния) в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн во многом определяются свойствами обычного кристаллического или аморфного вещества. Оптические свойства нанокластеров кремния, имеющих диаметр центрального ядра 5 нм и менее, зависят от размера наночастицы — эффект размерного квантования, оказывающий существенное влияние на оптические свойства материала. С помощью этого эффекта можно управлять абсорбционными и люминесцентными характеристиками различных материалов, например эмульсионных композитных материалов, обладающих солнцезащитными свойствами.

Космическая аналитика. Методы химического анализа давно и успешно используются в космических исследованиях, с их помощью получена важная информация о Луне, планетах, метеоритах, кометах, межпланетном пространстве. Можно вспомнить об анализе атмосферы Венеры, пород на Марсе, лунного грунта, об обнаружении молекул органических веществ в космическом пространстве. К особенностям аналитических работ в этой сфере относятся использование почти исключительно физических методов, особенно ядерно-физических, рентгеновских и масс-спектрометрических, а также осуществление анализа в автоматизированном дистанционном варианте. Именно космические исследования дали самые яркие примеры анализа на расстоянии. Ряд аналитических проблем решается и для жизнеобеспечения обитателей космических кораблей и космических станций длительного функционирования.

История у космической аналитики богатая. Что же делается сейчас? В апреле 2001 г. был запущен американский космический аппарат «Марс Одиссей», на борту которого находился российский аналитический прибор, основанный на ядерно-физическом методе. Он регистрирует нейтроны и гамма-кванты, образующиеся при бомбардировке марсианских пород космическими лучами. Цель эксперимента — установить, есть ли на Марсе вода (или точнее — лед). Спектры нейтронов и гамма-лучей зависят от того, присутствует ли в изучаемых породах водород как компонент льда. В течение 2002 г. было установлено, что лед на Марсе есть; более того, его много. Он залегает в грунте на небольшой глубине — 30—60 см от поверхности и занимает огромные площади. Затем возник вопрос: нет ли в толщах льда живых организмов. Ведь бактерии обнаружены в антарктических льдах, в воде, питающей гейзеры, на глубине 3 км при давлении 200 атм и температуре выше 90 °С. Бактерии найдены в базальтах на глубине около 1 000 м. Почему бы ни жить микроорганизмам во льдах Марса, хотя средняя температура там –60 °С? Может быть, решится, наконец, пресловутый вопрос: есть ли жизнь на Мар-

се? Ну, уж если ее нет, так, может быть, на планете присутствуют следы жизни прошлой? И вот очередная чисто аналитическая задача: попытаться найти на красной планете аминокислоты и нуклеиновые кислоты. В американских лабораториях занялись разработкой методов и устройств для такого анализа. В числе прочих был создан сенсор, основанный на рамановской спектроскопии, усиленной поверхностью, причем метод предполагал использование и старой доброй химии. Дело в том, что при разных значениях pH аминокислоты существуют, как известно, в разных формах, и эти формы дают различающиеся спектры.

Разумеется, это лишь малый участок масштабных работ по анализу космических объектов. В них участвуют специалисты разных стран, включая, конечно, Россию.

Внелaborаторный анализ. Химический анализ все чаще осуществляется там, где находится анализируемый объект, а не в стационарной лаборатории. Перемещение анализа из лаборатории — одна из основных тенденций развития химического анализа. В основе этой тенденции, с одной стороны, непрерывный рост потребностей во внелaborаторном анализе, с другой — быстрое увеличение возможностей для осуществления такого анализа.

Одна из возможностей — создание подвижных лабораторий. Так, поезд «Тройка», созданный Институтом физики атмосферы РАН и Всероссийским научно-исследовательским институтом железнодорожного транспорта, с 1996 г. используется для наблюдения за составом атмосферы в ряде регионов России. Это наблюдение включает определение O_3 , NO_x , CO , SO_2 , NH_3 , метана и других летучих углеводородов, озоноразрушающих веществ, радона. В ряде случаев определение проводится дистанционно. Поезд оборудован газоанализаторами, хроматографами, масс-спектрометром. Другим примером мобильной лаборатории может служить лаборатория на катере-катамаране («Экопатруль»), созданная в Санкт-Петербурге и предназначенная для контроля состава вод реки Невы, Ладожского озера, Финского залива. Лабораторию на автомобиле продает фирма «Agilent»; лаборатория служит цели обнаружения химических отравляющих веществ и средств биологического поражения, а также токсичных соединений техногенного происхождения. Впрочем, химические лаборатории на автомобилях для обнаружения боевых отравляющих веществ созданы давно и стоят на вооружении армий ряда стран. Имеются и другие подвижные лаборатории. В таких лабораториях используют более или менее обычные методики и аналитические приборы, т. е. практически те же, что и в стационарных лабораториях. Приборы только иногда модернизируют, чтобы сделать их устойчивыми, более надежными в условиях движения.

Намного более массовый внелaborаторный анализ обеспечивается портативными приборами. Сюда можно отнести как переносные, но не такие уж маленькие и легкие приборы типа ртутного анализатора российской фирмы «Люмэкс» массой 8—12 кг, так и мини-анализаторы, например, газов или растворенного в воде кислорода массой не более 0,5 кг и стоимостью обычно не выше 500 долларов. Приборов последнего типа создано много, размер их несколько больше размера мобильного телефона. Особенно много среди них газоанализаторов. Мини-анализаторы очень просты в использовании, работа с ними не требует квалификации. Предназначенные чаще всего для определения одного вещества в данной среде (в воздухе, воде), эти устройства не нуж-

даются в методике — она исходно «присутствует» в приборе. Чаще всего данные приборы не нуждаются и в градуировании, ибо градуировочная характеристика тоже заложена в прибор при его изготовлении. Обработка аналитических сигналов такова, что позволяет, обычно после нажатия одной кнопки, сразу получать на небольшом жидкокристаллическом дисплее искомое содержание вещества в нужных единицах, например в процентах.

Некоторые приборы такого типа могут работать в непрерывном режиме, если обратимо реагируют на изменение содержания вещества и имеют небольшое время отклика. Такие устройства — сенсоры — особенно важны, например, в условиях угольных шахт или в опасных цехах заводов. Есть приборы, аккумулирующие аналитические сигналы от определенного вещества, выступающие в роли химического дозиметра.

Однако мини-приборы — это не только мини-анализаторы с ограниченными возможностями. Созданы небольшие переносные приборы для рентгенофлуоресцентного анализа, портативные газовые и жидкостные хроматографы и некоторые другие приборы, предназначенные для многокомпонентного анализа, не говоря уже о мини-фотометрах или рефлектометрах.

Очень важны для массового внелабораторного анализа также химические и биохимические тест-средства, которые далеко не всегда включают приборы. Они еще более простые и еще более дешевы по сравнению даже с мини-анализаторами. Бумажные полоски, индикаторные трубки, таблетки, ампулы и другие тест-средства химического анализа приобретают все более широкое использование по мере их совершенствования. Основные направления этого совершенствования — повышение селективности и увеличение точности определений. Нередко хорошие экспресс-тесты включают в нормативные документы на правах допущенных, рекомендуемых или даже обязательных средств анализа. Агентство по охране окружающей среды США активно включает тест-средства, особенно иммунотесты, в свои инструкции и другие нормативные документы.

Анализ ультрамалых количеств вещества. Возможности аналитической химии по определению ультрамалых количеств веществ постоянно растут, прежде всего, за счет создания новых методов, модернизации известных, использования современных приемов и средств обработки результатов. Так, впечатляющие результаты получены в последнее время для объектов биохимии, молекулярной биологии и медицины, т. е. для биообъектов.

Известно, что заболевания предстательной железы у мужчин на ранней стадии обнаруживают при использовании так называемого PSA-теста (PSA — это антиген, специфичный для простаты, его можно обнаруживать даже в ничтожно малых количествах). Сейчас созданы способы, позволяющие определять концентрации этого антигена на 5—6 порядков более низкие, чем при использовании PSA-теста. Американские исследователи разработали метод определения 30 аттомолей (1 аттомоль = 10^{-18} моль) антигена, а если использовать еще и полимеразную цепную реакцию, то предел обнаружения снижается до 3 аттомолей. В основе метода лежит иммунологический подход, к тому же использованы магнитные микрочастицы и наночастицы золота*.

* Gore M. R., Szalai V. A., Ropp P. A. et. al // Analytical Chemistry. — 2003. — V. 75. — N 23. — P. 6586—6591.

Аттомольные количества ДНК-мишеней были определены с использованием электрокаталитического окисления нуклеоснований на золотых микроэлектродах. При изучении пептидов методом масс-спектрометрии с фурье-преобразованием и источником типа MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) высокого давления получены спектры 30 аттомоль пептида, а предел обнаружения одного из пептидов оценен в 300 зептомоль (1 зептомоль = 10^{-21} моль).

Качество химического анализа. Результаты химического анализа имеют огромное значение для государства, общества и для отдельных лиц, поэтому возникла необходимость существенно увеличить внимание к обеспечению и контролю качества такого анализа. В самом деле, не очень надежный и тем более ошибочный результат, будучи передан заказчику, может иметь весьма негативные последствия. Неверный диагноз врача, осуждение невинного, конфликт поставщика и получателя товара, неоправданная дисквалификация спортсмена-лидера, неправильная корректировка шихты при металлургической плавке, отравление водой или пищевыми продуктами, содержание токсичных компонентов в которых определено неверно, — таких примеров можно приводить сколько угодно.

Профессиональные аналитики-исследователи, многочисленные работники аналитических служб, регулярно выполняющие конкретные анализы, метрологи, сотрудники различных государственных учреждений всерьез занялись качеством химического анализа. Аббревиатура QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) получила широкое распространение и в сфере химического анализа. Этой тематике посвящено множество монографий и руководств; обширна и соответствующая нормативно-техническая документация.

Способы обеспечения качества анализа, в принципе, известны; важно, чтобы они были использованы. Одно из направлений — оценка потенциала лаборатории, например, путем анализа контрольных зашифрованных образцов. Более обстоятельная процедура предусматривает многостороннюю проверку уровня лаборатории и выдачу соответствующего документа (аккредитация).

Проверка методов и приборов включает использование стандартных образцов и иных образцов сравнения. Новые методики подвергают особенно тщательному испытанию с изменением условий; аттестуют только методики, прошедшие все стадии такой оценки. Давая на анализ различные зашифрованные образцы, проверяют квалификацию аналитика; разумеется, есть и другие пути для этого. Для обработки результатов, извлечения из данных измерений максимального объема надежной и полезной информации используют разнообразные математические методы, в основном компьютерные.

Если говорить о нормативной документации по обеспечению и контролю качества химического анализа, то прежде всего нужно указать на документы Международной организации по стандартизации (International Organization for Standardization — ISO). Таких документов немало; это, например, ISO 5725 (правильность и воспроизводимость), ISO 6143 (градуирование), ISO 11843 (возможности и ограничения детектирования). Имеются также рекомендации организации Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry, образованной в 1993 г. на Питсбургской конференции, общества Eurochem, Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и т. д.

Они относятся к проблеме единства измерений в аналитической химии, стандартным образцам, оценке метрологических характеристик методики и другим аспектам*.

Для обеспечения требований QA/QC разработаны специальные лабораторные информационные системы (Laboratory Information Management System — LIMS), обеспечивающие компьютерный сбор, хранение и обработку всей лабораторной информации согласно регулирующим документам.

Требования практики всегда стимулировали развитие аналитической химии. Так, в 1940—1970-е гг. в связи с необходимостью анализа ядерных, полупроводниковых и других материалов высокой чистоты были созданы такие чувствительные методы, как радиоактивационный анализ, искровая масс-спектрометрия, химико-спектральный анализ, вольтамперометрия, обеспечивающие определение до 10^{-8} — 10^{-7} % примесей в чистых веществах (1 часть примеси на 10—1 000 миллиардов частей основного вещества). Для развития черной металлургии, особенно в связи с переходом к скоростному конвертерному производству стали, решающее значение приобрела экспрессность анализа. Использование так называемых квантометров — фотоэлектрических приборов для многоэлементного оптического спектрального или рентгеновского анализа позволяет проводить анализ в ходе плавки за несколько минут. Необходимость анализа сложных смесей органических соединений обусловила интенсивное развитие газовой хроматографии, которая позволяет анализировать сложнейшие смеси, содержащие несколько десятков и даже сотен веществ. Аналитическая химия в значительной мере способствовала овладению энергией атомного ядра, изучению космоса и океана, развитию электроники, прогрессу биологических наук.

* Краткое введение в данную проблему см.: *Kuselman I. Application of Metrology, Chemometrics and Quality Assurance in Analytical Chemistry // Reviews in Analytical Chemistry. — 2000. — V. 19. — N. 3—4. — P. 217—234.*

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**1.1. Стадии химического анализа**

Количественный химический анализ, целью которого является определение содержания веществ в различных объектах, можно рассматривать как измерительную процедуру, характеризующуюся рядом специфических особенностей.

Количественный химический анализ является, прежде всего, многостадийным процессом. Можно выделить следующие основные стадии химического анализа (рис. 1.1):

- 1) постановка аналитической задачи;
- 2) выбор метода анализа;
- 3) выполнение анализа;
- 4) оценка качества анализа;
- 5) принятие решения по результатам анализа.

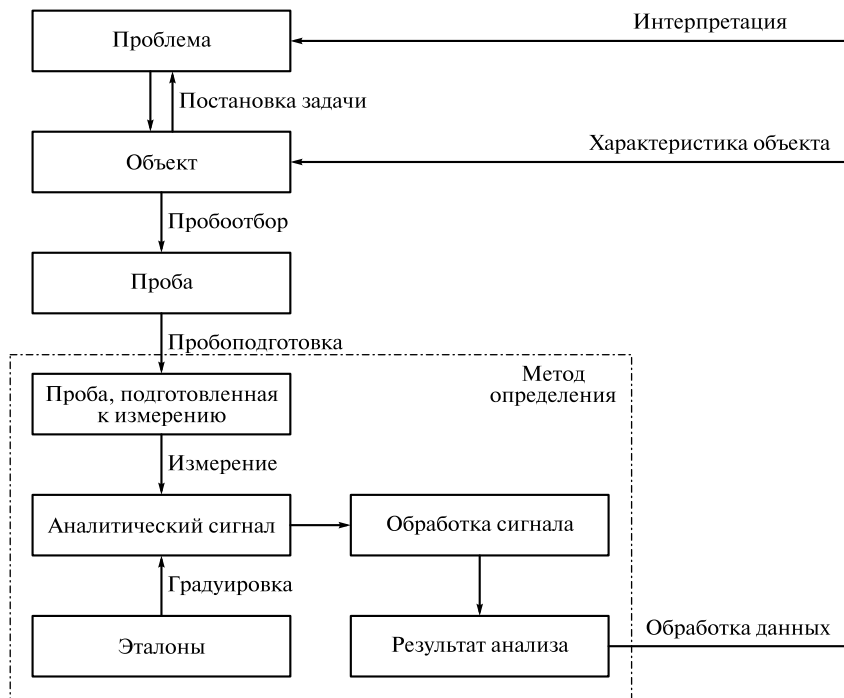


Рис. 1.1. Стадии химического анализа

Постановка аналитической задачи и выбор метода анализа

Выбор метода анализа представляет собой трудную задачу, решение которой требует учета химического состава анализируемого образца, оснащённости лаборатории приборами и оборудованием, наличия соответствующих реагентов, учета продолжительности и точности анализа. Правильный выбор метода анализа зависит от правильности постановки аналитической задачи. При постановке аналитической задачи дают характеристику объекта анализа, указывают химическую формулу определяемого компонента, возможный интервал его концентраций, требуемую точность и продолжительность анализа, излагают другую информацию, имеющую значение при проведении анализа.

В качестве примера приведем аналитическую задачу, часто предлагаемую студентам при выполнении учебного лабораторного практикума:

- объект анализа — водный раствор карбоната натрия;
- определяемый компонент — карбонат натрия Na_2CO_3 ;
- интервал концентраций карбоната натрия Na_2CO_3 в анализируемом объекте — 0,4—0,6 моль/л;
- погрешность анализа — 1,0 %;
- продолжительность анализа — 3—4 лабораторных занятия.

Требуется найти массу карбоната натрия ($m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, мг) в анализируемом растворе и рассчитать массовую концентрацию (титр) карбоната натрия ($T_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, мг/мл).

Методы анализа классифицируют на основе природы физико-химических воздействий на анализируемую пробу с целью получения информации о химическом составе. На рис. 1.2 приведена классификация методов анализа, в том числе описанных в данном учебнике. Данная классификация может быть еще более детализирована. Она носит условный характер, многие методы анализа в зависимости от способа реализации могут быть отнесены к разным группам. Например, кинетические методы анализа могут быть отнесены как к химическим, так и к физико-химическим методам.

В приведенной классификации не отражена группа биологических и биохимических методов анализа. Сущность биологических методов заключается в оценке поведения отдельных органов или целых организмов в зависимости от наличия определяемых веществ. Эти вещества вызывают морфологические или функциональные изменения в живой системе, которые могут быть зафиксированы. Так, дафнии пропускают через свое тело большие объемы воды и за счет этого концентрируют растворенные и взвешенные в воде токсиканты. За 4—6 ч препарат ДДТ (2,2,2-трихлор-1,1-бис-(*n*-хлорфенил)этан) накапливается в концентрации, в миллион раз превышающей концентрацию в окружающей среде. При этом дафнии погибают. Зависимость летального исхода от природы, концентрации и времени действия токсиканта позволяет идентифицировать пестицид и оценить его концентрацию. В США тест на выживаемость дафний в течение 2 сут принят в качестве стандартного показателя чистоты воды.

Среди методов анализа различают абсолютные и относительные. К *абсолютным методам* относят те, в которых концентрацию определяют при помощи фундаментальных физических постоянных и законов, таких как закон сохранения масс и закон химических эквивалентов в гравиметрии и титри-



Рис. 1.2. Классификация методов анализа

метрии (см. гл. 3, 4), постоянная Фарадея и законы электролиза в кулонометрии (см. гл. 7). Абсолютные методы не нуждаются в градуировке, в крайнем случае, градуировку можно выполнить один раз. В *относительных методах* параметры градуировочной функции (коэффициент чувствительности и сигнал фона) следует каждый раз определять заново экспериментально. Методы, основанные на физических явлениях, считаются, как правило, относительными и требуют градуировки.

Выбор метода анализа определяется поставленной аналитической задачей и техническими возможностями аналитической лаборатории.

Наиболее просто решается задача количественного определения одного элемента, содержащегося в приготовленном растворе. Если концентрация его очень мала, для анализа пригодны почти все физические методы, из физико-химических — спектрофотометрические, электрохимические, из химических — кинетические.

Если определяемый элемент является основным компонентом анализируемого материала, т.е. его содержание велико, можно применять гравиметрический и титриметрический методы. Существуют также методы, которыми можно определять как малые, так и большие количества, например рентгенофлуоресцентный метод.

Выбор метода зависит также от того, какое число образцов необходимо проанализировать. Если анализируют единичную пробу или небольшое число проб, нет смысла применять физические методы, лучше воспользоваться, например, гравиметрическим или спектрофотометрическим методом. В физи-

ческих методах много времени занимает предварительная градуировка аппаратуры, построение градуировочных графиков, требуются стандартные образцы состава. Поэтому применение этих методов оправдано, если необходимо анализировать большую серию проб приблизительно одинакового состава. Единичные анализы лучше выполнять с помощью химических методов.

Выбор метода осложняется, если анализируемый объект содержит много сопутствующих элементов в различных количественных соотношениях. Приходится учитывать химическую природу сопутствующих элементов, их количество и близость свойств с определяемым компонентом.

Для достижения требуемой точности большое значение имеют метрологические характеристики метода анализа: интервал определяемых концентраций, селективность, правильность, воспроизводимость и др. При этом не следует забывать, что точность результата анализа зависит не только от градуировки и способа измерения аналитического сигнала, но в значительной степени от отбора средней пробы и подготовки пробы к анализу. Вклад пробоотбора в общую погрешность анализа не выявляется обычными приемами — проведением контрольного (холостого) определения, использованием стандартных образцов и т. п. Бессмысленно бороться за высокую точность на других стадиях анализа, если заведомо известно, что погрешность пробоотбора велика.

Информацию о методах и методиках анализа аналитики получают из справочников, реферативных журналов и периодических изданий*.

Выполнение анализа

Стадия, непосредственно связанная с выполнением химического анализа, является наиболее трудоемкой и включает ряд этапов (см. рис. 1.1).

Методика анализа включает подробное описание последовательности и условий проведения всех стадий анализа. Точное следование методике позволяет получить результат анализа с минимальной погрешностью.

Одним из этапов проведения химического анализа является отбор средней (представительной) пробы. *Средняя проба* — часть анализируемого объекта, состав и свойства которой соответствуют составу и свойствам объекта в целом. Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента во всем исследуемом объекте, т. е. анализируемая проба должна быть *представительной* (см. т. 2, подразд. 20.7). Погрешность отбора пробы часто определяет общую погрешность химического анализа и, не оценив погрешность этой стадии, нельзя говорить о точности и правильности определения компонента в анализируемом объекте.

* В Российской Федерации вопросам химического анализа посвящены журналы: «Журнал аналитической химии», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», «Журнал прикладной спектроскопии», «Аналитика и контроль», Интернет-журналы «Химический анализ» и «Лабораторная практика» (<http://www.anchem.ru/journal/>). Из зарубежных журналов отметим: «Journal of Analytical Chemistry», «Analytica Chimica Acta», «Analytical and Bioanalytical Chemistry», «Chromatographia», «Trends in Analytical Chemistry», «Journal of Electroanalytical Chemistry», «Journal of Analytical Atomic Spectrometry», «International Journal of Mass Spectrometry», «Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry», «The Analyst».

Подготовка пробы к анализу включает ряд сложных операций, например, таких как высушивание пробы, разложение (вскрытие) пробы, устранение мешающего влияния сопутствующих компонентов. В зависимости от цели анализа, природы объекта и выбранного метода анализа могут быть использованы различные модификации и комбинации этих операций. При правильном проведении химического анализа роль этапа подготовки пробы настолько велика, что химик-аналитик должен каждый раз оценивать его влияние на общую погрешность анализа.

После отбора и подготовки пробы переходят к стадиям химического анализа, на которых проводят определение содержания компонента в анализируемом объекте. С этой целью измеряют аналитический сигнал.

Аналитический сигнал (Y) определяют как среднее из измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента. Это может быть сила электрического тока, электродвижущая сила системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т.д.

При определении содержания компонента измеряют аналитический сигнал. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием *градуировочной характеристики*, представляющей функциональную зависимость аналитический сигнал (Y) — содержание компонента (C): $Y = f(C)$. Градуировочная характеристика устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание при этом может быть выражено в виде абсолютного количества определяемого компонента в единицах массы, количества вещества или через соответствующие концентрации.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие *полезного аналитического сигнала*, являющегося функцией содержания определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Эти «шумы» не имеют отношения к определяемому компоненту, но накладываются на его собственный аналитический сигнал. Задача аналитика состоит в том, чтобы максимально снизить аналитический сигнал фона и, главное, сделать минимальными его колебания.

Обычно аналитический сигнал фона учитывают при проведении *контрольного (холостого) опыта*, когда через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента. Полезным сигналом при этом будет аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.

На основании зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента. Обычно при этом используют метод градуировочного графика, метод стандартов или метод добавок. Описанные в литературе другие способы определения содержания компонента являются, как правило, модификацией этих трех основных методов.

Наиболее распространен *метод градуировочного графика*. Выразим градуировочную функцию в виде следующего уравнения:

$$Y = b_0 + b_1 C. \quad (1.1)$$

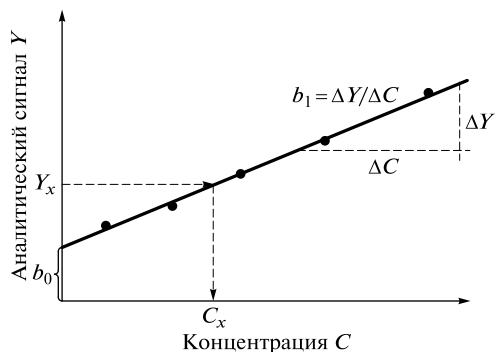


Рис. 1.3. Линейная градуировочная функция, построенная по пяти значениям концентрации C и соответствующим аналитическим сигналам Y

В координатах аналитический сигнал — содержание компонента ($Y = f(C)$) строят график с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив аналитический сигнал анализируемой пробы (Y_x), находят содержание определяемого компонента (C_x) по градуировочному графику (рис. 1.3).

Коэффициент b_0 (отрезок, отсекаемый градуировочной прямой на оси ординат) представляет сигнал фона. *Сигнал фона* — это аналитический сигнал, соответствующий нулевой концентрации определяемого компонента. Следует иметь в виду, что при обработке градуировочных данных численными методами сигнал фона, вообще говоря, всегда отличен от нуля. Если сигнал фона удастся экспериментально измерить, то его можно вычесть из всех сигналов и представить уравнение градуировки в виде $Y = b_1 C$.

Тангенс угла b_1 наклона градуировочной прямой называют *коэффициентом чувствительности*. В случае нелинейной градуировочной функции значения коэффициента чувствительности в разных точках кривой различные. В этом случае обычно используют значение, соответствующее середине диапазона определяемых концентраций.

В *методе стандартов* измеряют аналитический сигнал образца сравнения — эталонного образца ($Y_{\text{эт}}$) с известным содержанием компонента ($C_{\text{эт}}$) и аналитический сигнал анализируемой пробы:

$$Y_{\text{эт}} = SC_{\text{эт}}, \quad Y_x = SC_x,$$

где S — коэффициент пропорциональности.

Если найденное в идентичных условиях значение S заранее известно, то можно провести расчет по формуле

$$C_x = \frac{Y_x}{S}.$$

Обычно же применяют соотношение

$$\frac{Y_{\text{эт}}}{Y_x} = \frac{C_{\text{эт}}}{C_x},$$

откуда

$$C_x = \frac{Y_x C_{\text{эт}}}{Y_{\text{эт}}}. \quad (1.2)$$

Иногда используют два эталонных образца, в которых содержание компонента отличается от предполагаемого содержания в анализируемой пробе в одном случае в меньшую ($C_{\text{эт1}}$), в другом — в большую ($C_{\text{эт2}}$) сторону. Этот вариант метода стандартов называют иногда *методом ограничивающих растворов*. Содержание определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{\text{эт1}} + \frac{(C_{\text{эт2}} - C_{\text{эт1}})(Y_x - Y_{\text{эт1}})}{Y_{\text{эт2}} - Y_{\text{эт1}}}. \quad (1.3)$$

Если сигнал компонента, служащего стандартом, измерен отдельно от анализируемого образца, такой стандарт называют *внешним*. Если стандарт вносят непосредственно в пробу либо если в качестве стандарта используют один из компонентов самой пробы, то говорят о *внутреннем стандарте*. Метод внутреннего стандарта можно использовать и для проверки методик, если необходимо проконтролировать весь ход анализа от пробоподготовки до обработки результатов. В этом случае внутренний стандарт вносят в исходную пробу до начала выполнения анализа.

В случае если при определении малых количеств компонента нужно учесть влияние матрицы образца на аналитический сигнал, часто используют *метод добавок* — расчетный и графический.

При определении содержания *расчетным* методом добавок берут два образца раствора анализируемой пробы. В один из них вводят добавку определяемого компонента известного содержания. Измеряют аналитические сигналы обоих образцов Y_x , $Y_{x,\text{доб}}$.

Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{Y_x V_{\text{доб}} C_{\text{доб}}}{Y_{x,\text{доб}} V_{\text{доб}} + (Y_{x,\text{доб}} - Y_x) V}, \quad (1.4)$$

где Y_x , $Y_{x,\text{доб}}$ — аналитический сигнал образца анализируемого раствора и образца анализируемого раствора с известной добавкой определяемого компонента соответственно; $V_{\text{доб}}$, $C_{\text{доб}}$ — соответственно объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента; V — объем образца анализируемого раствора.

При определении содержания компонента *графическим* методом добавок берут n образцов анализируемой пробы: 1, 2, 3, ..., n . В образцы 2, 3, ..., n вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Для всех образцов измеряют аналитический сигнал и строят график в координатах аналитический сигнал — содержание определяемого компонента ($Y = f(C)$), приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в образце без добавки. Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный слева от начала координат; длина отрезка в выбранном масштабе и выбранных единицах измерения соответствует искомому содержанию (C_x) определяемого компонента (рис. 1.4).

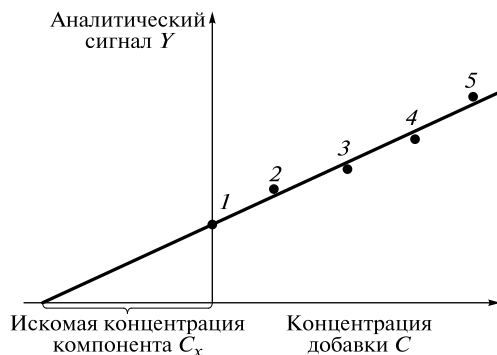


Рис. 1.4. Градуировка по методу добавок: к исходной пробе (1) добавлены четыре раствора (2—5) определяемого компонента известной концентрации

Метод добавок позволяет проводить определение и в случае изменения коэффициента чувствительности, обусловленного влиянием матрицы. Однако сигнал фона с помощью метода добавок не может быть найден. При использовании метода добавок сигнал фона должен быть определен независимо по градуировочной характеристике.

Метод стандартов и метод добавок применимы для линейной градуировочной функции. Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функции аналитический сигнал — содержание ($Y = f(C)$). В последнем случае требуется большее число экспериментальных данных, и результат определения содержания компонента бывает, как правило, менее точным.

Оценка качества анализа и принятие решения

Методика анализа требует выполнения большого числа экспериментальных операций, каждая из которых вносит свой вклад в общую погрешность анализа. Для оценки погрешности анализа наряду с проведением нескольких параллельных определений используют методы математической статистики. Результат анализа всегда содержит среднее значение физической величины и погрешность ее определения (см. подразд. 2.3).

Сотрудники аналитических лабораторий несут ответственность за то, что результаты, поставляемые ими заказчикам, являются правильными; эти результаты могут быть проверены путем сопоставления с данными, полученными другими аналитиками.

Правильность результатов должна быть достаточной для принятия верных решений. В этом и состоит причина необходимости проверки методик и оценки погрешности результатов: заказчик должен знать, на какую степень достоверности результатов он может полагаться. Поэтому погрешность следует рассчитывать общепринятыми единообразными способами и представлять в легко интерпретируемой форме.

1.2. Физические величины для выражения химического состава вещества

1.2.1. Международная система единиц

При выполнении химического анализа проводят измерение самых различных величин: массы, объема, концентрации и др. Для определения значения измеряемой величины нужно иметь прибор, устройство, позволяющее сравнивать измеряемое свойство со значением этой же величины, принятым за единицу сравнения. Например, при измерении длины прикладывают линейку к предмету и отсчитывают по делениям шкалы значение длины. Похожим образом поступают при измерении температуры — у термометра есть шкала с делениями. При измерении массы с помощью весов сравнивают массу тела с известной массой гирь. Все это примеры прямых измерений, когда значение величины получают непосредственно в ходе измерений.

В практике химического анализа широко применяют косвенные измерения, при которых значение определяемой величины вычисляют по уравнению, отражающему связь между искомой величиной и величинами, подвергаемыми прямым измерениям. Например, чтобы определить значение массовой концентрации раствора, проводят прямые измерения массы навески растворенного вещества и объема получившегося раствора. Разделив значение массы на значение объема, получают значение массовой концентрации.

В 1960 г. XI Генеральная конференция по мерам и весам приняла Международную систему единиц (Système International — SI; в русской транскрипции — СИ). Эта система единиц является обязательной для применения в нашей стране (ГОСТ 8.417—81). В основе Международной системы единиц лежат семь независимых физических величин, называемых основными (табл. 1.1).

Важная для химиков физическая величина — количество вещества (n) и ее единица — моль были введены в Международную систему единиц в 1971 г. Эта величина служит для характеристики дискретных свойств материи.

Количество вещества позволяет учитывать число химических частиц (элементарных объектов, структурных элементов, формульных единиц) в химических превращениях. *Моль* равен количеству вещества системы, содержащей столько же условных единиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Чтобы узнать это число атомов, нужно 12 г разделить на массу атома изотопа углерода ^{12}C , выраженную в граммах:

$$\frac{12 \text{ г}}{m(^{12}\text{C})} = \frac{12 \text{ г}}{1,9926786 \cdot 10^{-23} \text{ г}} = 6,022045 \cdot 10^{23} \approx 6,022 \cdot 10^{23}.$$

Полученное число носит название *числа Авогадро* и обозначается N_A .

При использовании понятия «количество вещества» нужно обязательно указывать, о каких элементарных объектах идет речь. При определении химического состава речь идет о химических частицах. Химические частицы, как известно, изображают с помощью символов химических элементов и химических формул. При указании химических частиц их формулы часто записывают в круглых скобках рядом с символом физической величины: $n(\text{Hg}) = 0,5$ моль; $n(\text{Hg}_2^{2+}) = 0,25$ моль; $n(\text{Fe}_{0,91}\text{S}) = 2,0$ моль.

Основные физические величины и их единицы в Международной системе единиц

| Физическая величина | | | Единица физической величины | | |
|----------------------------------|-------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|---------------|---------|
| Наименование | Размерность | Обозначение | Наименование | Обозначение | |
| | | | | международное | русское |
| <i>Основные единицы СИ</i> | | | | | |
| Длина | L | <i>l</i> | метр | m | м |
| Масса | M | <i>m</i> | килограмм | kg | кг |
| Время | T | <i>t</i> | секунда | s | с |
| Термодинамическая температура | Θ | <i>T</i> | кельвин | K | К |
| Сила электрического тока | I | <i>I</i> | ампер | A | А |
| Сила света | J | <i>J</i> | кандела | cd | кд |
| Количество вещества | N | <i>n</i> | моль | mol | моль |
| <i>Дополнительные единицы СИ</i> | | | | | |
| Плоский угол | 1 | $\alpha, \beta, \gamma, \theta, \nu, \varphi$ | радиан | rad | рад |
| Телесный угол | 1 | ω, Ω | стерадиан | sr | ср |

Химические формулы правильно передают химический состав вещества, но не обязательно соответствуют реальным структурным частицам вещества. Например, чтобы выразить химический состав твердого хлорида натрия, записывают химическую формулу NaCl. Однако реально твердый хлорид натрия представляет собой ионные кристаллы, в узлах решетки которых находятся ионы натрия и хлора.

Другой пример: химические частицы могут быть представлены в виде произведения определенного коэффициента на химическую формулу молекулы вещества: $n(1/5\text{KMnO}_4) = 0,012$ моль. Очевидно, что реально не может существовать $1/5$ часть молекулы перманганата калия.

Теперь рассмотрим физические величины, которые используют в Международной системе единиц для количественной характеристики содержания определяемого компонента в анализируемом объекте.

В ходе анализа находят массу или количество вещества определяемого компонента X в пробе. Разделив массу определяемого компонента X (m_X) на объем пробы (V), получают физическую величину, называемую *массовой концентрацией* компонента X (C_X):

$$C_X = \frac{m_X}{V}. \quad (1.5)$$

Разновидность массовой концентрации с единицей измерения грамм на миллилитр (г/мл) называют *титром* (Т).

Титр раствора (фр. *titre* — качество, характеристика) — количество растворенного вещества в граммах, содержащегося в 1 мл раствора. Например, $T = 0,001$ означает, что в 1 мл раствора содержится 0,001 г растворенного вещества.

Отношение количества вещества ($n(X)$) определяемого компонента, выраженного в молях, к объему пробы (V) дает значение физической величины, называемой *молярной концентрацией*:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V}. \quad (1.6)$$

Массовую и молярную концентрации используют, как правило, для количественной характеристики содержания компонентов в растворах.

При делении массы определяемого компонента (m_X) на массу пробы (m) и делении количества вещества определяемого компонента ($n(X)$) на сумму количеств веществ всех компонентов пробы (n_j) получают безразмерные физические величины, называемые *массовой* (W_X) и *молярной* ($x(X)$) *долями* соответственно:

$$W_X = \frac{m_X}{m}, \quad (1.7)$$

$$x(X) = \frac{n(X)}{\sum_j n_j}. \quad (1.8)$$

Молярную и массовую доли часто выражают в процентах (%), промилле (‰), миллионных долях (млн⁻¹; в англоязычной литературе — ppm) и в миллиардных долях (млрд⁻¹; в англоязычной литературе — ppb). Для этого значения доли умножают на 10², 10³, 10⁶ или 10⁹ соответственно.

Размерность физической величины отражает связь данной физической величины с величинами, принятыми в Международной системе единиц за основные. Например, размерность плотности ρ записывают следующим образом: $\dim \rho = L^{-3} \cdot M$ (\dim — сокращение от английского слова *dimension* — размерность). Почему размерность плотности имеет такой вид, можно понять, если вспомнить, что плотность вещества есть отношение массы вещества к его объему:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \dim \rho = \frac{\dim m}{\dim V} = \frac{M}{L^3} = L^{-3} \cdot M. \quad (1.9)$$

Показатель степени, в которую возведена размерность основной величины, входящая в степенной одночлен, называется *показателем размерности*. Физическую величину называют *безразмерной*, если в ее размерности показатели степеней размерности равны нулю. Так, массовая концентрация является размерной физической величиной, а массовая доля — безразмерной:

$$\dim C_X = \frac{\dim m_X}{\dim V} = \frac{M}{L^3} = L^{-3} \cdot M,$$

$$\dim W_X = \frac{\dim m_X}{\dim m} = \frac{M}{M} = M^1 \cdot M^{-1} = M^0.$$

Особенности обозначения физических величин

| Наименование | Обозначение |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| <i>Величины, зависящие от вида химических частиц определяемого компонента</i> | |
| Количество вещества | $n(X)$ |
| Молярная концентрация | $C(X) = \frac{n(X)}{V}$ |
| Мольная доля | $x(X) = \frac{n(X)}{\sum_j n_j}$ |
| Молярная масса | $M(X) = \frac{m_X}{n(X)}$ |
| <i>Величины, не зависящие от вида химических частиц определяемого компонента</i> | |
| Масса | m_X |
| Массовая концентрация | $C_x = \frac{m_X}{V}$ |
| Массовая доля | $W_x = \frac{m_X}{m}$ |

Значения физической величины — количество вещества, а также производных от нее величин, например молярной концентрации, зависят от вида рассматриваемых химических частиц. Этот факт учитывают, указывая в скобках рядом с обозначением физической величины химическую формулу частицы (табл. 1.2).

1.2.2. Закон химических эквивалентов

В начале XIX в. английский ученый Д. Дальтон (1766—1844) установил, что химические элементы соединяются между собой в определенных весовых отношениях. За единицу сравнения был выбран самый легкий элемент — водород.

Химическим эквивалентом стали называть весовое количество элемента, соединяющееся с одной, точнее — с 1,0079 весовой частью водорода или замещающее ее в соединениях.

Закон химических эквивалентов гласит, что химические элементы и их соединения взаимодействуют в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам.

По мере развития химической науки понятие химического эквивалента уточнялось. После введения в Международную систему единиц физической величины — количество вещества химический эквивалент стали определять следующим образом: *химический эквивалент* — это реальная или условная химическая частица, эквивалентная одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Это определение подчеркивает тот факт, что химическая эквивалентность элементов и их соединений на уровне макроколичеств является следствием химической эквивалентности отдельных атомов и молекул.

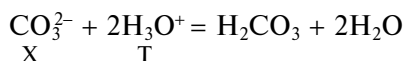
Закон химических эквивалентов широко применяют при выполнении расчетов по уравнениям химических реакций, например, в титриметрических методах анализа (см. гл. 4).

Пример 1.1. Рассмотрим титрование раствора карбоната натрия раствором хлороводородной кислоты с индикатором метиловым оранжевым.

Запишем уравнение титриметрической реакции:



или в ионной форме:



Определяемый компонент X — ионы CO_3^{2-} , титрант T — H_3O^+ .

Запишем выражения для химических эквивалентов реагирующих веществ, руководствуясь определением эквивалента:

$$X_{\text{eq}} = 1/2\text{CO}_3^{2-}, \quad T_{\text{eq}} = \text{H}_3\text{O}^+.$$

Применим закон химических эквивалентов:

$$n(X_{\text{eq}}) = n(T_{\text{eq}}). \quad (1.10)$$

Уравнение (1.6) позволяет выразить количество вещества через молярную концентрацию и объем раствора:

$$C(X_{\text{eq}})V_X = C(T_{\text{eq}})V_T. \quad (1.11)$$

Выразим количество вещества через массу и молярную массу:

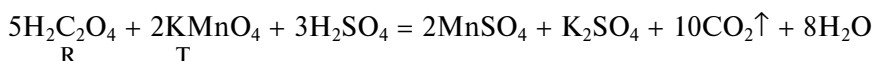
$$n(X_{\text{eq}}) = \frac{m_X}{M(X_{\text{eq}})}, \quad m_X = M(X_{\text{eq}})C(T_{\text{eq}})V_T. \quad (1.12)$$

Уравнения (1.11), (1.12) позволяют рассчитать молярную концентрацию анализируемого раствора и массу карбоната натрия в *аликвотной части* анализируемого раствора (части анализируемого раствора, отобранной для выполнения титрования).

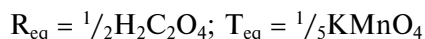
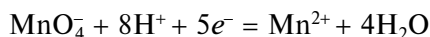
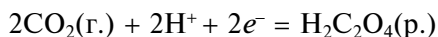
Отметим, что $C(1/2\text{CO}_3^{2-}) = C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$, $C(\text{H}_3\text{O}^+) = C(\text{HCl})$.

Пример 1.2. Рассмотрим титрование стандартного раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия в кислой среде.

Запишем уравнение титриметрической реакции:



Чтобы выразить химические эквиваленты реагирующих веществ, воспользуемся уравнениями полуреакций:



Теперь, используя закон химических эквивалентов (1.10), можно рассчитать молярную концентрацию эквивалента титранта $C(1/5\text{KMnO}_4)$.

Приведенные примеры показывают, что при использовании в расчетах закона химических эквивалентов главное — правильно записать выражения для химических эквивалентов реагирующих веществ.

Применение закона химических эквивалентов затруднительно без введения дополнительных обозначений и наименований. Ранее шла речь о том, что значения физической величины «количество вещества», а также производных от нее величин, например молярной концентрации, зависят от вида рассматриваемых химических частиц. Этот факт мы подчеркивали, записывая в скобках рядом с обозначением физической величины химическую формулу частицы (см. табл. 1.2).

При применении закона химических эквивалентов переходят от формульных единиц к эквивалентам. При этом перед химической формулой частицы записывают коэффициент, к символу химической частицы добавляют индекс «eq», а в наименования величин вводят слово «эквивалент» (табл. 1.3).

Коэффициент $f_{\text{eq}}(X)$, стоящий перед химической формулой, называют *фактором эквивалентности*. В рассмотренных выше примерах фактор эквивалентности равен 1 для хлороводородной кислоты, $1/2$ для карбоната натрия и щавелевой кислоты, $1/5$ для перманганата калия:

$$f_{\text{eq}}(\text{HCl}) = 1, f_{\text{eq}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1/2, f_{\text{eq}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

Таблица 1.3

Наименования и обозначения физических величин при применении закона химических эквивалентов

| Формульная единица вещества X | | Эквивалент $X_{\text{eq}} = f_{\text{eq}}(X)X$ | |
|-------------------------------|-------------|------------------------------------------------|--------------------|
| Наименование | Обозначение | Наименование | Обозначение |
| Количество вещества | $n(X)$ | Количество вещества эквивалента | $n(X_{\text{eq}})$ |
| Молярная концентрация | $C(X)$ | Молярная концентрация эквивалента | $C(X_{\text{eq}})$ |
| Молярная масса | $M(X)$ | Молярная масса эквивалента | $M(X_{\text{eq}})$ |

Фактор эквивалентности показывает, какая доля химической частицы эквивалентна одному иону водорода в рассматриваемой кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Фактор эквивалентности, как правило, меньше единицы. Поэтому при переходе от формульных единиц к эквивалентам число частиц в системе увеличивается. При увеличении числа частиц в системе значения количества вещества эквивалента и молярной концентрации также увеличиваются. Поэтому значения количества вещества эквивалента и молярной концентрации эквивалента, как правило, больше значений количества вещества и молярной концентрации для формульных единиц. Значения же молярной массы эквивалента будут, наоборот, меньше значений молярной массы формульных единиц.

При выполнении расчетов следует пользоваться соотношениями:

$$\begin{aligned}n(X) &= n(X_{\text{eq}})f_{\text{eq}}(X), \\C(X) &= C(X_{\text{eq}})f_{\text{eq}}(X), \\M(X) &= M(X_{\text{eq}})/f_{\text{eq}}(X).\end{aligned}\tag{1.13}$$

Вместо фактора эквивалентности во многих руководствах и учебных изданиях используют так называемое эквивалентное число (Z_{β}). *Эквивалентное число* показывает, сколько эквивалентов содержится в одной формульной единице вещества. Между фактором эквивалентности и эквивалентным числом существует простая связь:

$$Z_{\beta} = \frac{1}{f_{\text{eq}}(X)}.\tag{1.14}$$

1.2.3. Оценочные и точные расчеты

Расчеты, которые приходится выполнять в аналитической практике, условно можно разделить на оценочные и точные. *Оценочные расчеты* иногда называют предварительными; к ним относят расчеты при приготовлении растворов (оценка масс навесок проб, стандартных веществ). Расчеты равновесий в растворах также являются в большинстве случаев оценочными. Для того чтобы подчеркнуть приближенный характер вычислений, в заданиях вместо слов «вычислить» или «рассчитать» часто пишут «оценить». При выполнении подобных расчетов можно использовать округленные справочные данные. В результатах оценочных (приближенных) расчетов оставляют, как правило, две значащие цифры.

К *точным расчетам* относят вычисления концентраций рабочих растворов, а также результатов анализа. Их необходимо выполнять с использованием точных (неокругленных) справочных данных, точных объемов мерной посуды, реальных масс навесок веществ и т.д. Особое внимание при точных вычислениях следует обращать на то, что в результатах расчетов необходимо оставлять только значащие цифры.

Значащими называют все достоверно известные цифры включая первую из недостоверных. Иными словами, все экспериментальные результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

При известной точности измерения определение числа значащих цифр обычно не вызывает затруднений. Так, при взвешивании на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г массу навески следует указывать с соблюдением этой погрешности; например: 1,9521 г, а не 1,95 г или 1,95210 г. При измерении большого объема с точностью до $\pm 0,1$ л правильная запись должна быть 2,5 л, но не 2 500 мл. В этом случае значение лучше представить в так называемой «нормальной» форме: $2,5 \cdot 10^3$ мл. Тогда число 0,05270, содержащее четыре значащие цифры, в «нормальной» форме следует представить как $5,270 \cdot 10^{-2}$.

При выполнении расчетов необходимо уметь правильно определять число значащих цифр, оставляемых в промежуточных и итоговых результатах вычислений. При выполнении расчетов в промежуточных результатах оставляют дополнительно одну запасную значащую цифру.

При суммировании и вычитании число значащих цифр в конечном результате определяют с учетом наименее значимого числа, т.е. числа с наименьшим числом значащих цифр. Например, необходимо сложить числа $0,0400 + 5,56 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-6}$. Преобразуем числа, представив их в «нормальной» форме и приводя показатели степени к наибольшему. Тогда слагаемые следует представить таким образом: $4,00 \cdot 10^{-2} + 0,556 \cdot 10^{-2} + 0,0001 \cdot 10^{-2}$ (пренебрежимо малое значение). Сумму следует выразить как $4,56 \cdot 10^{-2}$, поскольку наибольшую недоуверенность (наименьшую значимость) имеет число $4,00 \cdot 10^{-2}$ (неопределенность, погрешность $\pm 0,01 \cdot 10^{-2}$).

При умножении и делении число значащих цифр произведения или частного определяется множителем с наименьшим числом значащих цифр. Это число называют «ключевым». Если в операции встречается несколько таких чисел, то «ключевым» является наименьшее число без учета положения запятой, например:

$$\frac{42,14 \cdot 0,3244 \cdot 0,026000}{1,2345} = 0,2879105 = 0,2879.$$

«Ключевым» является число 0,3244, так как $3\ 244 < 4\ 214$. Результаты вычислений следует записать в виде числа с четырьмя значащими цифрами, т.е. 0,2879.

Однако определение значащих цифр по «ключевому» числу иногда приводит к ошибочным результатам. Например, необходимо определить результат вычисления:

$$\frac{276 \cdot 9,9}{2497,3} = 1,09 \text{ (или } 1,1).$$

Если руководствоваться числом значащих цифр в наименее значимом числе, то результат вычисления следует представить как 1,1, поскольку с наименьшей точностью известно число 9,9 (оно может быть записано как $9,9 \pm 0,1$, т.е. с точностью приблизительно 1%). Результат 1,1, однако, не является правильным, так как для него вычисление будет проведено с точностью приблизительно 10% ($1,1 \pm 0,1$). Однако такая точность ниже, чем у «ключевого» числа 9,9, почти на порядок. Поэтому в данном случае будет правильным включение в результат вычислений еще одной значащей цифры и его запись как 1,09.

Такая запись показывает, что результат известен с точностью $1,09 \pm 0,01$ (т.е. приблизительно 1%), а это более верная оценка, чем при записи ответа как 1,1.

Таким образом, более строгий подход к определению значащих цифр произведения или частного основан на сравнении относительных погрешностей сомножителей и результата операций.

Наряду с экспериментально установленными значениями физических величин (объема раствора, массы навески и др.) при расчетах широко используют справочные данные. Из справочников берут значения таких величин, как молярные массы, плотности, константы равновесия, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы и др.

Пример 1.3. Оцените объем раствора серной кислоты плотностью $1,10 \text{ кг/дм}^3$ и массовой долей серной кислоты 14,7%, который необходимо взять для приготовления 700 мл раствора серной кислоты концентрацией 0,10 моль/л.

Дано:

$$\rho_1 = 1,10 \text{ кг/дм}^3$$

$$W_1 = 14,7\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

$$V_2 = 700 \text{ мл}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,00 \text{ г/моль}$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_2 = 0,10 \text{ моль/л}$$

Найти: V_1 — ?

Решение. В растворе объемом 700 мл (V_2), который необходимо приготовить, должно содержаться такое же количество вещества серной кислоты, что и в исходном растворе серной кислоты объемом V_1 . Обозначим это количество вещества $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и выразим его через величины, характеризующие оба раствора:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V}, \text{ следовательно } n(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_2 V_2;$$

$$M(X) = \frac{m_X}{n(X)},$$

отсюда

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}.$$

Учитывая, что

$$W_X = \frac{m_X}{m}, \quad \rho = \frac{m}{V},$$

выражаем m_X :

$$m_X = W_X \rho V$$

или

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = W_1 \rho_1 V_1,$$

следовательно:

$$C_2 V_2 = \frac{V_1 \rho_1 W_1}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)},$$

тогда

$$V_1 = \frac{C_2 V_2 M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho_1 W_1} = \frac{0,10 \text{ моль/л} \cdot 700 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 98,00 \text{ г/моль}}{1,10 \cdot 10^3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3 \cdot 14,7 \cdot 10^{-2}} = 42,4 \cong 42 \text{ мл.}$$

Ответ: 42 мл.

Пример 1.4. Оцените массу навески карбоната натрия, которую необходимо взять для приготовления раствора концентрацией 0,050 моль/л и объемом 250 мл.

Дано:

$$V = 250 \text{ мл}$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,050 \text{ моль/л}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99 \text{ г/моль}$$

Найти: $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ — ?

Решение. Расчет проводим по формуле

$$\begin{aligned} m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= n(\text{Na}_2\text{CO}_3) M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= C(\text{Na}_2\text{CO}_3) V M(\text{Na}_2\text{CO}_3). \end{aligned}$$

После подстановки значений получим

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,050 \text{ моль/л} \cdot 250 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot 105,99 \text{ г/моль} \cong 1,3 \text{ г.}$$

Ответ: 1,3 г.

Пример 1.5. Навеску декагидрата тетрабората натрия массой 3,7595 г растворили в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. Рассчитайте молярную концентрацию тетрабората $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, молярную концентрацию эквивалента тетрабората $C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ и титр тетрабората $T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ в полученном растворе.

Дано:

$$m_n = 3,7595 \text{ г}$$

$$V_k = 200,0 \text{ мл}$$

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 201,37 \text{ г/моль}$$

Найти: $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ — ?

$C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ — ?

$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ — ?

Решение. Используя уравнения

$$C(X) = \frac{n(X)}{V}, \quad M(X) = \frac{m_X}{n(X)},$$

можно получить выражение для расчета $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$:

$$\begin{aligned} C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) &= \\ &= \frac{m_n}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) V_k}. \end{aligned}$$

При этом мы учли, что $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$. После подстановки численных данных получим

$$C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = \frac{3,7595 \text{ г}}{381,37 \text{ г/моль} \cdot 200,0 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 0,04929 \text{ моль/л.}$$

Из выражения (1.13) следует, что

$$C(X_{\text{eq}}) = C(X) / f_{\text{eq}}(X) = \frac{0,04929}{1/2} = 0,00858 \text{ моль/л.}$$

По определению имеем

$$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}}{V_{\text{к}}},$$
$$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m_{\text{н}} M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}.$$

Для расчета титра получим следующую формулу:

$$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{m_{\text{н}} M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) V_{\text{к}}}.$$

Подставим числовые данные:

$$T_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7} = \frac{3,7595 \text{ г} \cdot 201,37 \text{ г/моль}}{381,37 \text{ г/моль} \cdot 200,0 \text{ мл}} = 0,009924 \text{ г/мл}.$$

Ответ: 0,009924 г/мл.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Оцените объем раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 95,7 %, необходимый для приготовления 500 мл 1,0 М раствора этой кислоты. (*Ответ:* 28 мл.)

2. Оцените объем раствора серной кислоты ($\rho = 1,835 \text{ кг/дм}^3$), который необходимо взять для приготовления 1,0 л раствора этой кислоты с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,20 моль/л. (*Ответ:* 5,6 мл.)

3. Имеется раствор хлороводородной кислоты концентрацией 0,160 моль/л и объемом 1 200 мл. Оцените объем (мл) раствора хлороводородной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ кг/дм}^3$), который необходимо добавить к исходному раствору, чтобы получить раствор концентрацией HCl 0,200 моль/л. (*Ответ:* 3,9 мл.)

4. К раствору хлороводородной кислоты ($\rho = 1,10 \text{ кг/дм}^3$) объемом 75 мл прибавили 825 мл дистиллированной воды. Оцените концентрацию (моль/л) полученного раствора. (*Ответ:* 0,51 моль/л.)

5. Сколько миллилитров раствора серной кислоты ($W = 95,7 \%$) необходимо взять для приготовления раствора с массовой долей серной кислоты 25,2 % объемом 0,50 л? (*Ответ:* 85 мл.)

6. Сколько миллилитров раствора азотной кислоты плотностью 1,10 кг/дм^3 следует взять для приготовления 1,00 л 0,10000 М раствора? (*Ответ:* 32,6 мл.)

7. Сколько миллилитров раствора серной кислоты плотностью 1,10 кг/дм^3 необходимо взять для приготовления 600 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,050 моль/л? (*Ответ:* 9,1 мл.)

8. Оцените объем раствора хлороводородной кислоты концентрацией 0,125 моль/л и объем воды, которые необходимо взять для приготовления 500 мл раствора кислоты концентрацией 0,100 моль/л. (*Ответ:* 100 мл кислоты и 400 мл воды.)

9. Оцените объем раствора хлорной кислоты концентрацией 0,35 моль/л, который необходимо прибавить к раствору этой кислоты концентрацией 0,080 моль/л и объемом 500 мл, чтобы получить раствор концентрацией 0,10 моль/л. (*Ответ:* 40 мл.)

10. До какого объема следует разбавить 0,50 л 0,20 М раствора азотной кислоты, чтобы получить раствор с титром азотной кислоты, равным 0,0063 г/мл? (*Ответ:* до 1,00 л.)

11. Оцените, сколько миллилитров 1,0 М раствора гидроксида натрия необходимо добавить к 1,00 л 0,10 М раствора гидроксида натрия, чтобы получить 0,20 М раствор. (Ответ: 125 мл.)

12. Оцените, сколько миллилитров 1,0 М раствора уксусной кислоты необходимо добавить к 500 мл 0,12 М раствора уксусной кислоты, чтобы получить 0,20 М раствор. (Ответ: 50,0 мл.)

13. Сколько миллилитров серной кислоты молярной концентрацией 2,0 моль/л необходимо добавить к 500 мл 0,050 М раствора, чтобы получить раствор серной кислоты концентрацией $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,20$ моль/л? (Ответ: 13,2 мл.)

14. Оцените массу (г) навески химически чистого карбоната натрия, необходимой для приготовления 500 мл раствора концентрацией $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,200$ моль/л; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ г/моль. (Ответ: 5,3 г.)

15. Оцените массу (г) навески декагидрата тетрабората натрия, необходимой для приготовления раствора концентрацией $C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,050$ моль/л объемом 500 мл; $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,38$ г/моль. (Ответ: 4,8 г.)

16. Сколько граммов химически чистого карбоната калия K_2CO_3 необходимо взять для приготовления раствора концентрацией $C(1/2\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,10$ моль/л объемом 250 мл; $M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,206$ г/моль. (Ответ: 1,73 г.)

17. Оцените массу (г) навески карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимой для приготовления раствора концентрацией $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,055$ моль/л объемом 500 мл; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286,14$ г/моль. (Ответ: 3,9 г.)

18. Оцените массу (г) навески гидрокарбоната калия KHCO_3 , необходимой для приготовления раствора концентрацией $C(\text{HCO}_3^-) = 0,10$ моль/л объемом 500 мл; $M(\text{KHCO}_3) = 100,115$ г/моль. (Ответ: 5,0 г.)

19. Оцените массу (г) навески карбоната лития Li_2CO_3 , необходимой для приготовления раствора концентрацией $C(1/2\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0,20$ моль/л объемом 250 мл; $M(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 79,89$ г/моль. (Ответ: 2,0 г.)

20. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента в растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, полученном растворением навески дегидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 9,5575 г в мерной колбе вместимостью 500,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,38$ г/моль. (Ответ: $C(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,05012$ моль/л; $C(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,1002$ моль/л.)

21. Вычислите концентрацию $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в растворе, полученном растворением химически чистого карбоната натрия массой 2,5518 г в мерной колбе вместимостью 250,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ г/моль. (Ответ: 0,1926 моль/л.)

22. Вычислите концентрацию $C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в растворе, полученном растворением навески $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 6,1748 г в мерной колбе вместимостью 500,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ г/моль; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286,14$ г/моль. (Ответ: 0,08632 моль/л.)

23. Вычислите концентрацию $C(\text{CO}_3^{2-})$ в растворе, полученном растворением навески карбоната калия K_2CO_3 массой 1,5865 г в мерной колбе вместимостью 200,0 мл; $M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,206$ г/моль. (Ответ: 0,1148 моль/л.)

24. Вычислите концентрацию $C(1/2\text{CO}_3^{2-})$ в растворе, полученном растворением навески карбоната лития Li_2CO_3 массой 1,2125 г в мерной колбе вместимостью 250,0 мл; $M(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 79,891$ г/моль. (Ответ: 0,1214 моль/л.)

25. Вычислите концентрацию $C(1/2\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$ в растворе, полученном растворением навески декагидрата тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 5,1585 г в мерной колбе вместимостью 250,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,38$ г/моль. (Ответ: 0,1082 моль/л.)

26. Вычислите концентрацию $C(\text{Li}^+)$ в растворе, полученном растворением навески карбоната лития Li_2CO_3 массой 1,0000 г в мерной колбе вместимостью 250,0 мл; $M(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 79,891$ г/моль. (Ответ: 0,1001 моль/л.)

27. Вычислите концентрацию $C(\text{Na}^+)$ в растворе, полученном растворением химически чистого карбоната натрия массой 5,3540 г в мерной колбе вместимостью 500,0 мл; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0$ г/моль. (Ответ: 0,2020 моль/л.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Золотов Ю.А. Аналитическая химия : проблемы и достижения / Ю.А. Золотов. — М. : Наука, 1992.

Золотов Ю.А. История и методология аналитической химии / Ю.А. Золотов, В.И. Вершинин. — М. : Издательский центр «Академия», 2007.

Основы аналитической химии : в 2 т. / под ред. Ю.А. Золотова. — М. : Издательский центр «Академия», 2010.

Отто М. Современные методы аналитической химии / М.Отто. — М. : Техносфера, 2006.

Сабадвари Ф. История аналитической химии / Ф. Сабадвари, А. Робинсон. — М. : Мир, 1984.

Соломонов В.А. Методические указания по проведению расчетов в химическом анализе с применением Международной системы единиц / В.А. Соломонов. — М. : МИТХТ, 1987.

Стоцкий Л.Р. Физические величины и их единицы : справ. книга для учителя / Л.Р. Стоцкий. — М. : Просвещение, 1984.

2.1. Основные понятия

Химический анализ представляет собой специфическую разновидность измерений. В соответствии с третьей аксиомой метрологии (см. гл. 21) результат измерения есть случайная величина, и к совокупности результатов измерений, выполненных в процессе химического анализа, можно применять методы математической статистики. Эти методы и лежат в основе большинства расчетов, проводимых при обработке результатов анализа.

Далее приведены некоторые сведения из математической статистики, необходимые для дальнейшего рассмотрения метрологии и методов обеспечения качества химического анализа.

При измерениях мы всегда имеем дело с некоторой совокупностью результатов измерений. В случае химического анализа это результаты нескольких параллельных (т. е. полученных в одних и тех же условиях) измерений одной и той же величины X :

$$X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N, \quad (2.1)$$

где N — число измерений.

В математической статистике эту совокупность называют *выборкой*, полагая, что существует генеральная совокупность, из которой эта выборка получена, это — *основной постулат математической статистики*.

Генеральная совокупность представляет собой воображаемую совокупность, состоящую из бесконечно большого числа результатов измерений X (мы не будем рассматривать конечные генеральные совокупности), описываемых *функцией распределения*:

$$\Phi(X) \equiv P(\xi < X), \quad (2.2)$$

где ξ — случайная величина, соответствующая генеральной совокупности; P — вероятность.

Значение функции распределения в какой-либо точке X_0 , таким образом, равно вероятности того, что случайная величина принимает значение, меньшее X_0 . Очень важна также *функция плотности распределения*:

$$\varphi(X) = \frac{d(\Phi(X))}{dX}. \quad (2.3)$$

В рамках основного постулата математической статистики выборка получается путем последовательного извлечения результатов из генеральной совокупности случайным образом. Можно сказать также, что генеральная совокупность, соответствующая выборке (т. е. результатам параллельных измере-

ний), получилась бы, если бы мы выполнили бесконечное число измерений той же величины в тех же условиях. Другими словами, выборка бесконечно приближается к генеральной совокупности с ростом числа измерений при неизменности условий, в которых эти измерения выполняются. Далее вместо термина «генеральная совокупность» часто используется просто термин «совокупность», а вместо «генеральная совокупность, имеющая нормальное распределение» — «нормальная совокупность».

Вообще математическая статистика — наука о том, как получать сведения о свойствах генеральных совокупностей по выборкам из них. Конечно, при использовании математической статистики в аналитической химии предполагается, что свойства совокупности описывают свойства объекта и метода анализа (так, в отсутствие систематических погрешностей математическое ожидание совокупности есть истинное значение концентрации).

Сама математическая статистика не может ответить на вопрос о связи параметров совокупности (и соответственно результатов обработки данных измерений методами математической статистики) с измеряемыми величинами. Действительно, при обработке результатов измерений предполагается, что они определяются собственно измеряемой величиной, а также систематическими и случайными погрешностями измерений. Полная проверка этих предположений только посредством манипуляций с результатами измерений невозможна. Поясним это на примере.

Предположим, необходимо измерить концентрацию стронция в магниевом сплаве, для этого выбран атомно-абсорбционный метод с пламенной атомизацией (см. подразд. 8.4.3) после растворения пробы в кислоте. Проведя несколько измерений, получим выборку, состоящую из результатов анализа, обрабатывая которые можно рассчитать искомую концентрацию. Методы математической статистики позволяют исследовать форму распределения результатов анализа и найти его параметры (например, среднее значение и стандартное отклонение), рассчитать доверительный интервал для найденного среднего значения. Однако вопрос о связи найденного среднего значения с истинной концентрацией стронция в сплаве при этом решен не будет. Мы обязаны предположить (на основе теоретических знаний, предшествующего опыта, специальных экспериментов и т. д.), что, во-первых, концентрация стронция в пробе и результаты атомно-абсорбционного анализа действительно связаны между собой, и, во-вторых, процедура анализа не вносит существенных систематических погрешностей (в нашем примере это скорее всего не так — кальция, обычно содержащийся в магниевых сплавах, искажает результаты определения стронция). Проверка этих предположений только статистической обработкой результатов измерения концентрации стронция в сплаве без привлечения априорной информации, в частности без знания физических законов и без проведения специально поставленных опытов, невозможна.

Оценка параметров

Основными задачами математической статистики являются оценка параметров и проверка гипотез. Наиболее важные (для аналитической химии) из этих задач рассмотрены далее.

Оценивают, как правило, параметры, характеризующие генеральную совокупность. Поскольку генеральная совокупность — воображаемое множество, можно сказать, что по результатам измерений (выборке) оценивают параметры некоторой выбранной нами модели. Однако модель выражает наши представления об «истине», т. е. о свойствах генеральных совокупностей, а реально мы имеем дело с выборками, в силу их конечности отражающими свойства этих совокупностей лишь в той или иной степени. Поэтому мы можем находить лишь *оценки* параметров, т. е. рассчитывать параметры выборки (выборок), более или менее точно отражающие соответствующие параметры генеральной совокупности (совокупностей).

Далее даны некоторые оценки параметров (характеристики) выборок.

Способы представления и характеристики (статистические показатели) выборок

В простейшем случае мы имеем результаты нескольких измерений одной и той же величины ($X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N$), которые согласно основному постулату математической статистики можно рассматривать как случайную выборку из воображаемой совокупности. Результаты измерений X_i называют также *вариантами*; их часто располагают по возрастанию или по убыванию значений X_i ; в этом случае говорят об *упорядоченной выборке*. Далее, когда говорят об упорядоченной выборке, имеют в виду расположенную по возрастанию значений X_i выборку:

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_i \leq \dots \leq X_N. \quad (2.4)$$

Для представления распределения выборок (эмпирических распределений) используют два основных способа.

Эмпирическая функция распределения (полигон частот) строится следующим образом: для каждого X_i подсчитывают число выборочных значений $m_i(X)$, меньших X_i . Ступенчатая функция

$$F_n(X) = \frac{m_i(X)}{N}$$

и есть эмпирическая функция распределения выборки (рис. 2.1). При $N \rightarrow \infty$ эмпирическая функция распределения почти наверное сходится к функции распределения $\Phi(X)$ генеральной совокупности.

Более наглядным и чаще используемым способом графического представления выборки значений X_i является *гистограмма*, или столбчатая диаграмма. Для ее построения диапазон, в котором расположены значения X_i , разбивают на одинаковые интервалы или классы (равномерное разбиение). При этом число интервалов $J \sim \sqrt{N}$ при $N < 70$. При $N > 70$ оптимальное число интервалов растет медленнее, чем \sqrt{N} , и изменяется в пределах от 9 до 11 для $N < 1000$.

Пусть n_j — число результатов измерений X_i , попавших в каждый j -й интервал (*групповые частоты*). При построении гистограммы над каждым j -м интервалом рисуют прямоугольник, высота которого равна отношению соответ-

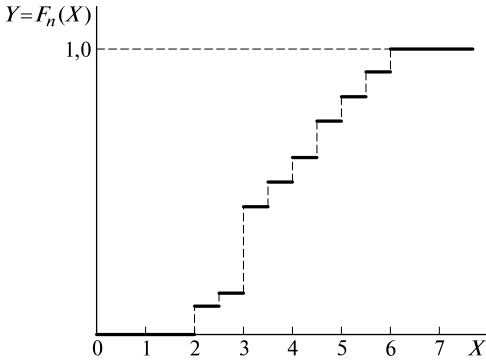


Рис. 2.1. Пример эмпирической функции распределения

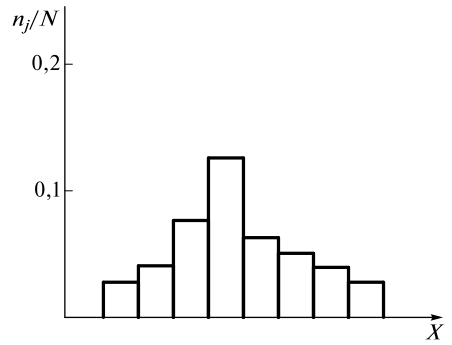


Рис. 2.2. Пример гистограммы

ствующей групповой частоты n_j к общему числу измерений N . Пример гистограммы показан на рис. 2.2.

При $N \rightarrow \infty$ огибающая гистограммы почти наверное переходит в функцию плотности распределения генеральной совокупности $\varphi(X)$. По виду гистограммы (число максимумов, асимметрия и т.д.) легко судить о многих характеристиках выборочного распределения. Эмпирическая функция распределения и гистограмма наглядны лишь при достаточно большом числе измерений $N > 40$.

Менее наглядным, но зато количественным способом характеристики выборок является расчет *характеристик (статистических показателей)*, которые выступают оценками тех или иных параметров генеральной совокупности. Рассмотрим основные статистические показатели.

1. *Среднее арифметическое* \bar{X} (часто называемое средним значением или просто — средним):

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i. \quad (2.5)$$

Среднее арифметическое является несмещенной оценкой математического ожидания генеральной совокупности.

2. *Медиана, или срединное значение*, для упорядоченной последовательности (2.1) — это:

- при нечетных N — срединный член последовательности, т.е. такое значение X_j , число членов справа и слева от которого одинаково;
- при четных N — среднее арифметическое двух срединных членов последовательности, справа и слева от которых лежит одинаковое число членов.

Это — также оценка математического ожидания совокупности. Медиана малочувствительна к наличию грубых промахов. Медиану часто используют вместо среднего арифметического для характеристики малых выборок ($N \leq 8$).

3. *Стандартное отклонение* s выборки, рассчитываемое по формуле:

$$s = +\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \equiv +\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N X_i^2 - N\bar{X}^2}{N-1}}, \quad (2.6)$$

где $(N-1) = f$ — число степеней свободы.

Величина s^2 называется *дисперсией*.

Стандартное отклонение есть мера рассеяния (разброса) результатов измерений. Это — оценка соответствующего параметра σ совокупности (см. далее). На практике часто используют *относительное стандартное отклонение* s_r , представляющее собой отношение стандартного отклонения выборки к ее среднему значению:

$$s_r = s/\bar{X}. \quad (2.7)$$

4. *Размах* R выборки (2.4) равен

$$R = X_N - X_1, \quad (2.8)$$

т. е. разность максимального и минимального результатов измерений в выборке.

Размах используется вместо стандартного отклонения для характеристики разброса результатов измерений при малых ($N \leq 8$) выборках, для которых использование стандартного отклонения менее эффективно.

5. *Асимметрия* ρ , рассчитываемая по формуле:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^3}{Ns^3}. \quad (2.9)$$

Эта характеристика отражает асимметрию распределения и равна нулю для симметричных распределений. Для распределений, вытянутых (имеющих «хвост») в сторону больших значений, $\rho > 0$; для распределений, имеющих «хвост» в сторону малых значений, $\rho < 0$. Положительная асимметрия $\rho > 0$ в задачах, связанных с измерениями, встречается чаще. Так, положительную асимметрию имеют распределения результатов измерения концентраций веществ, близких к пределу обнаружения метода анализа.

6. *Эксцесс* ε рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^4}{Ns^4} - 3. \quad (2.10)$$

Эксцесс близок к нулю для выборок из генеральной совокупности с нормальным распределением. Положительный эксцесс соответствует более островеершинному, чем нормальное, распределению, отрицательный — наоборот.

Другие характеристики выборок используются редко.

Наиболее важные функции распределения

Далее речь пойдет о функциях распределения генеральных совокупностей. Функции распределения генеральных совокупностей, как и любые другие функции, бывают непрерывными и дискретными. Рассмотрим наиболее важные для обработки результатов химического анализа функции распределения.

Нормальное распределение. При описании результатов измерений методами математической статистики чаще всего используют *нормальное распреде-*

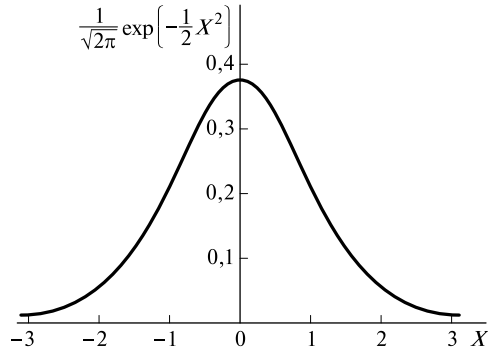


Рис. 2.3. График плотности нормально распределенной случайной величины при $\mu = 0$ и $\sigma = 1$

ление (*распределение Гаусса*). Это — непрерывное распределение. Случайная величина считается *распределенной нормально*, если плотность ее распределения описывается формулой

$$h(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(X - \mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (2.11)$$

где μ (математическое ожидание), σ (стандартное отклонение) — параметры распределения.

Если случайная величина X имеет нормальное распределение с параметрами μ , σ , записывают $X \in N(\mu, \sigma)$, когда из контекста понятно, какая величина рассматривается. График функции (2.11) представляет собой колоколообразную кривую, причем точка со значением $X = \mu$ есть точка максимума, через которую проходит ось симметрии, параметр σ — расстояние от этой оси до точек перегиба. На рис. 2.3 показан график плотности нормального распределения при $\mu = 0$ и $\sigma = 1$. При уменьшении параметра σ распределение становится более узким, а при увеличении — более широким.

Рассчитывать значение функции (2.11) для каждого конкретного сочетания параметров μ и σ неудобно. На практике исходят из нормированного и центрированного нормального распределения $X \in N(0, 1)$ с параметрами $\mu = 0$, $\sigma = 1$. Плотность такого распределения:

$$\varphi(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} X^2\right) \quad (2.12)$$

и соответствующее распределение (гауссов интеграл ошибок):

$$\Phi(X) = \int_{-\infty}^X \varphi(t) dt \quad (2.13)$$

табулированы, а также могут быть рассчитаны для любого значения X с помощью компьютерных программ. Плотность нормального распределения с параметрами μ , σ легко найти из соотношения

$$N(X, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma} N\left(\frac{X - \mu}{\sigma}; 0, 1\right). \quad (2.14)$$

Согласно *центральной предельной теореме*: если случайную величину можно представить как сумму большого числа независимых друг от друга слагаемых, каждое из которых вносит в сумму незначительный вклад, то распределение этой суммы близко к нормальному. Случайные погрешности измерений обычно определяются большим числом факторов, каждый из которых незначителен по величине; эта ситуация как раз и рассматривается центральной предельной теоремой, и, следовательно, случайные погрешности измерений в большинстве случаев имеют приблизительно нормальное распределение.

Кроме того, нормальное и связанные с ним распределения обладают целым рядом уникальных свойств, что позволяет использовать их для решения многих статистических задач.

Равномерное распределение. Случайная величина X имеет равномерное распределение на отрезке (a, b) , если плотность распределения постоянна на этом отрезке и равна нулю во всех остальных точках числовой оси. График плотности равномерно распределенной случайной величины показан на рис. 2.4.

Интегральная функция такого распределения имеет вид

$$\varphi(X) = \begin{cases} 0, & X \leq a, \\ \frac{X - a}{b - a}, & a < X < b, \\ 1, & X \geq b. \end{cases} \quad (2.15)$$

Дисперсия равномерно распределенной случайной величины равна

$$\sigma^2 = \frac{(b - a)^2}{12}.$$

Равномерное распределение на некотором отрезке часто приписывают погрешностям, относительно распределения которых нет никакой информации (например, многие виды систематических погрешностей).

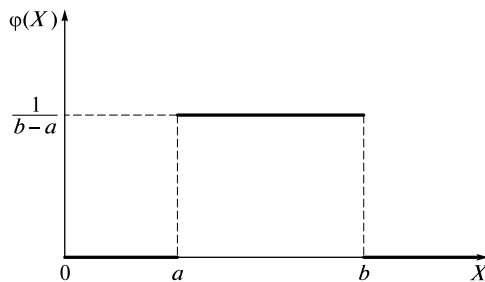


Рис. 2.4. График плотности равномерно распределенной случайной величины

Некоторые функции распределения, связанные с нормальным распределением

Существует еще несколько непрерывных распределений, связанных с нормальным распределением, играющих важную роль при решении задач математической статистики (нахождение доверительных интервалов, проверка гипотез). Чаще всего используют распределение Пирсона (χ^2 -распределение), распределение Стьюдента (t -распределение) и распределение Фишера (F -распределение).

Распределение Пирсона (χ^2 -распределение) с n степенями свободы. Распределение Пирсона есть распределение χ_n^2 случайной величины, представляющей собой сумму квадратов n взаимно независимых случайных величин $\xi_1^2, \xi_2^2, \dots, \xi_n^2$, одинаково нормально распределенных с параметрами $(0, 1)$. Таким образом, χ_n^2 -распределение можно рассматривать как совокупность распределений, каждое из которых соответствует какому-либо числу степеней свободы n .

Функция распределения для χ^2 расположена в первом квадранте и стремится к нормальному распределению при $n \rightarrow \infty$. Интеграл этой функции, взятый от χ_p^2 до ∞ , есть вероятность P того, что значение χ_n^2 попадет в интервал от χ_p^2 до ∞ ; эту вероятность выражают либо в долях, либо в процентах. При проверке гипотез (см. подразд. 2.2) обычно задают значение P , а соответствующие числу степеней свободы n значения χ_n^2 находят из справочных таблиц (прил. 1) или рассчитывают с помощью компьютерных программ. Часто используют и другой подход: компьютерная программа рассчитывает вероятность P по значению χ^2 и числу степеней свободы.

Распределение Стьюдента (t -распределение). Распределение Стьюдента описывает распределение средних значений небольших выборок из нормальной совокупности. Случайной величиной, подчиняющейся распределению Стьюдента с числом степеней свободы $f = n - 1$, называют отношение независимых случайных величин ξ и χ^2 :

$$t_n = \frac{\xi}{\sqrt{\frac{1}{f}\chi_f^2}}, \quad (2.16)$$

где $\xi \in N(0, 1)$; χ_f^2 подчиняется распределению χ^2 с f степенями свободы.

Распределение Стьюдента можно рассматривать как совокупность распределений, каждое из которых соответствует какому-либо числу степеней свободы n . Распределение Стьюдента используют при работе с небольшими ($N < 30$) по объему выборками из нормально распределенной генеральной совокупности.

Абсцисса максимума плотности t -распределения совпадает с абсциссой максимума плотности нормального распределения, однако ширина плотности распределения Стьюдента больше ширины плотности нормированного нормального распределения, и различие тем больше, чем меньше число степеней свободы f . В случае больших ($N > 30$) выборок вместо распределения

Стьюдента используют нормальное распределение (при $N \rightarrow \infty$ распределение Стьюдента есть нормальное распределение с параметрами $(0, 1)$).

В практике обработки результатов измерений используют справочные таблицы (прил. 2), в которых даны процентные точки нормированного распределения Стьюдента, представляющие собой пределы интегрирования этого распределения в зависимости от доверительной вероятности \bar{P} (см. подразд. 2.2) и числа степеней свободы f ; эти же величины можно рассчитать с помощью статистических компьютерных программ. Если мы проведем бесконечное число опытов, в каждом из которых будем получать выборку n измерений и рассчитывать среднее значение, то доля средних значений, отвечающих пределам интегрирования, составит \bar{P} . Распределение Стьюдента широко используют при расчете границ доверительных интервалов и проверке гипотез, связанных с различием математических ожиданий.

Распределение Фишера (F -распределение). Возьмем две независимые выборки X_i ($i = 1, \dots, N_1$) и Y_j ($j = 1, \dots, N_2$) из одной и той же совокупности, нормально распределенной с параметрами $(0, 1)$. Распределением Фишера со степенями свободы $f_1 = N_1 - 1$, $f_2 = N_2 - 1$ называют распределение

$$F = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} (X_i - \bar{X})^2 / (N_1 - 1)}{\sum_{j=1}^{N_2} (Y_j - \bar{Y})^2 / (N_2 - 2)} = \frac{s_x^2}{s_y^2}, \quad (2.17)$$

где s_x^2 , s_y^2 — дисперсии выборок.

Отношение (2.17) обычно строят так, чтобы выполнялось условие $F \geq 1$, т. е. числитель не должен быть меньше знаменателя. Аналогично тому, как это имеет место для распределения Пирсона и распределения Стьюдента, можно сказать, что распределение Фишера представляет собой множество распределений, каждое из которых соответствует одному из сочетаний чисел степеней свободы (f_1, f_2) .

Распределение Фишера применяют при проверке гипотезы о равенстве двух дисперсий (см. подразд. 2.2). Для расчетов используют справочные таблицы (прил. 3, 4), в которых даны процентные точки F -распределения, т. е. пределы интегрирования этого распределения в зависимости от доверительной вероятности \bar{P} и чисел степеней свободы f_1 и f_2 ; эти же величины можно рассчитать с помощью статистических компьютерных программ.

Распределение Пуассона. Все рассмотренные выше распределения были непрерывными. Если же случайная величина не является непрерывной, а может принимать только некоторые фиксированные значения, то говорят о дискретной случайной величине, имеющей дискретное распределение. Вообще говоря, при измерениях во всех случаях имеют дело с дискретными случайными величинами, поскольку число возможных исходов всегда ограничено: в ходе измерений считывание результата осуществляется с конечной точностью, определяемой ценой деления шкалы измерительного прибора. Однако если число возможных исходов достаточно велико, этим обстоятельством пренебрегают и считают измеряемую величину непрерывной.

Использование такого приближения становится некорректным, когда число возможных исходов не превышает 15—20. Так бывает, например, при из-

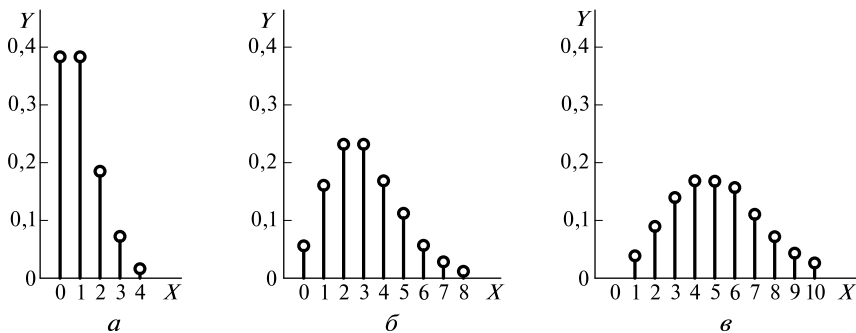


Рис. 2.5. Распределение Пуассона для разных значений среднего арифметического μ : $\mu = 1$ (а), 3 (б), 5 (в)

мерении концентрации веществ радиометрическими методами анализа — при небольшой радиоактивности пробы число распадов, регистрируемых за время измерения, не может быть большим. В этих случаях для описания результатов измерений в качестве теоретического распределения наиболее часто используют распределение Пуассона, которое выведено в предположении о постоянстве вероятности каждого события. В описанном выше примере, как и при большинстве измерений с дискретным распределением, это предположение хорошо выполняется: общее число радиоактивных атомов велико, и изменением его при распаде нескольких атомов можно пренебречь.

Распределение Пуассона имеет вид

$$P = \frac{\mu^X e^{-\mu}}{X!}, \quad (2.18)$$

где P — вероятность появления значения X ; μ — среднее значение.

Интересно, что распределение Пуассона имеет только один параметр — среднее значение; стандартное отклонение распределения Пуассона со средним значением μ равно $\sigma = \sqrt{\mu}$. Распределение Пуассона асимметрично тем больше, чем меньше значение μ . С ростом значения μ асимметрия уменьшается; при $\mu > 15 - 20$ распределение Пуассона (рис. 2.5) практически совпадает с нормальным распределением с параметрами $(\mu, \sqrt{\mu})$.

Распределение Пуассона табулировано (прил. 5), его используют аналогично распределению Стьюдента при расчете доверительных интервалов и проверке гипотез.

Подозрительно выделяющиеся значения и грубые промахи

Очень часто при рассмотрении результатов многократного измерения какой-либо величины оказывается, что один или несколько крайних (наибольших или наименьших) результатов измерений существенно отличаются от основной массы результатов (*подозрительно выделяющиеся значения*). Причиной появления таких результатов может быть, например, грубая погрешность при выполнении конкретного измерения (*грубый промах, или выброс*).

Грубые промахи приводят к ошибкам в получаемых оценках и при проверке гипотез. На практике если при выполнении этих измерений не было зафиксировано явных причин промаха (типа «образец роняли на пол»), всегда встает вопрос о том, является ли подозрительно выделяющееся значение грубым промахом или, другими словами, принадлежит ли оно совокупности, из которой сделана выборка.

Часто грубые промахи очевидны, и дальнейшая проверка не требуется. В неоднозначных ситуациях используют статистические тесты, некоторые из которых даны ниже. Рассматривается упорядоченная выборка (2.4).

Правило грубой ошибки предполагает нормальное распределение погрешности. Предположим, что в выборке $X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_i \leq \dots \leq X_N$ подозрительно выделяется значение X_N . Рассчитывают среднее значение \bar{X} и стандартное отклонение s для этой выборки (вопрос о том, нужно ли учитывать подозрительно выделяющееся значение при расчете \bar{X} и s , рассмотрен ниже) и находят величину $M = (X_N - \bar{X})/s$ (если подозрительно выделяется значение X_1 , то находят $M = (\bar{X} - X_1)/s$). При $M > 4$ подозрительно выделяющееся значение считают грубым промахом.

При кажущейся простоте применение правила грубой ошибки во многих ситуациях приводит к неоднозначным выводам. Рассмотрим пример. В результате пяти параллельных измерений концентрации меди в сплаве получены следующие значения (%): 42,9; 43,3; 43,5; 43,6; 44,8. Предположим, что подозрительно выделяющееся значение 44,8 является выбросом, и не будем включать его в расчет параметров \bar{X} и s , тогда получим $\bar{X} = 43,32$, $s = 0,31$, $M = 4,77 > 4$, т.е. результат 44,8 является грубым промахом. Предположим теперь, что значение 44,8 не является выбросом, и включим его в расчеты, тогда $\bar{X} = 43,62$, $s = 0,71$, $M = 1,66 < 4$, т.е. результат 44,8 не является грубым промахом. Что захотим, то и получим!

Таким образом, при использовании правила грубой ошибки может возникнуть неоднозначность, особенно при малых выборках. Поэтому правило грубой ошибки обычно применяют при достаточно больших ($N > 20 - 30$) выборках, редко встречающихся при химическом анализе. При этом для принятия решения об исключении того или иного значения X_i нужно, чтобы результат теста не зависел от того, учитывается подозрительно выделяющееся значение при расчете значения M или нет. Такая проблема не возникает при использовании теста Диксона.

Тест Диксона применяют при небольших ($N < 20 - 25$) объемах выборки. Рассчитывают значения $Q_{i,k}$ по формулам, приведенным в табл. 2.1 (значения i, k и соответствующие статистические функции $Q_{i,k}$ выбирают в зависимости от N). Найденные значения $Q_{i,k}$ сравнивают с табличным критическим значением $Q_{кр}$, соответствующим N и выбранной вероятности ошибки второго рода — «степени риска» (прил. 6). Если $Q_{i,k} > Q_{кр}$, то подозрительно выделяющееся значение считают грубым промахом (выбросом).

Проанализируем, используя тест Диксона, данные приведенного выше примера. Рассчитаем значение

$$Q_{1,0} = \frac{X_N - X_{N-1}}{X_N - X_1} = \frac{44,8 - 43,6}{44,8 - 42,9} = 0,63.$$

Формулы для расчета $Q_{i,k}$

| N | $Q_{i,k}$ | Подозрительно выделяющееся значение | |
|-------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|
| | | X_N | X_1 |
| 3—7 | $Q_{1,0}$ | $(X_N - X_{N-1})/(X_N - X_1)$ | $(X_2 - X_1)/(X_N - X_1)$ |
| 8—10 | $Q_{1,1}$ | $(X_N - X_{N-1})/(X_N - X_2)$ | $(X_2 - X_1)/(X_{N-1} - X_1)$ |
| 11—13 | $Q_{2,0}$ | $(X_N - X_{N-2})/(X_N - X_2)$ | $(X_3 - X_1)/(X_{N-1} - X_1)$ |
| 14—20 | $Q_{2,2}$ | $(X_N - X_{N-2})/(X_N - X_3)$ | $(X_3 - X_1)/(X_{N-2} - X_1)$ |

Это меньше табличного критического значения $Q_{1,0} = 0,642$ для $N = 5$ и доверительной вероятности 0,95 (см. прил. 6). Следовательно, значение 44,8 не является грубым промахом при проверке по тесту Диксона. Применение теста Диксона корректно для выборок из нормальных совокупностей.

MAD-тест применяют, если сведения о распределении совокупности отсутствуют. Для оценки дисперсии выборки в этом методе используют медиану абсолютных отклонений (Median of Absolute Deviations — MAD):

$$\text{MAD} = \text{median}[|X_i - \text{median}(X_i)|]. \quad (2.19)$$

Здесь медиана обозначена median .

Для подтверждения того, что подозрительно выделяющееся значение $X_{\text{выд}}$ (X_N или X_1) является выбросом, рассчитывают отношение

$$\frac{[|X_{\text{выд}} - \text{median}(X_i)|]}{\text{MAD}}. \quad (2.20)$$

Если это отношение больше 5, то значение $X_{\text{выд}}$ является грубым промахом (выбросом).

Применим MAD-тест к анализу данных примера, приведенного выше. Медиана равна 43,5, значения $[|X_i - \text{median}(X_i)|]$ составляют: 0,6; 0,2; 0; 0,1; 1,3. Медиана этих значений $\text{MAD} = 0,20$; отношение (2.20) равно $(44,8 - 43,5) : 0,2 = 6,5 > 5$, т.е. результат измерения 44,8 является выбросом. Противоречие с результатами применения теста Диксона, очевидно, является следствием ненормального распределения совокупности.

Существует несколько правил, соблюдение которых необходимо для получения корректных результатов при выявлении грубых промахов:

- описанные выше тесты для выявления грубых промахов, как и большинство методов математической статистики, нельзя применять к взаимозависимым результатам измерений;
- выбранный тест можно применять к одной выборке только однократно; многократное использование какого-либо теста (например, теста Диксона) некорректно;
- недопустимо произвольное исключение выделяющихся значений;
- выявленные «выбросы» не учитывают при статистических расчетах, однако они не должны исключаться вообще — их показывают на гистограммах, сообщают при выдаче результатов измерений и т.д.; кроме того, каждый выброс должен анализироваться с точки зрения причин его появления.

2.2. Статистические гипотезы и их проверка

Проверка гипотез — важнейший вид задач математической статистики.

Гипотеза есть исходное предположение о свойствах исследуемого объекта, проверяемое в ходе обработки результатов измерений методами математической статистики. Реально в математической статистике гипотезы всегда формулируют относительно тех или иных параметров генеральной совокупности (совокупностей), которые, как мы полагаем, связаны со свойствами исследуемого объекта, а не относительно свойств результатов измерений. Результаты измерений, являющиеся в соответствии с основным постулатом математической статистики выборками из генеральных совокупностей, отягчены случайными погрешностями и позволяют судить о свойствах исследуемого объекта лишь предположительно, с определенной *вероятностью*. Соответственно при проверке любой гипотезы (при принятии решения: отвергается данная гипотеза или не отвергается) возможна ошибка. При проверке некоторой гипотезы H_0 различают ошибки первого и второго рода (табл. 2.2). Как видно, ошибку первого рода допускают, отвергая гипотезу, которая на самом деле верна; ошибку второго рода допускают, не отвергая неверную гипотезу.

При проверке гипотезы необходимо заранее определить, с какой вероятностью α мы можем допустить ошибку первого рода и с какой вероятностью β — ошибку второго рода (для вероятности ошибки первого рода используют также обозначение P (от английского — probability)). Вероятности α , β не являются независимыми — при уменьшении вероятности ошибки первого рода α растет вероятность ошибки второго рода β , и наоборот. В большинстве случаев вероятность ошибки второго рода β не фиксируют в явном виде, выбирая лишь вероятность α . Вероятность ошибки при проверке гипотез часто называют также *уровнем значимости*. Величину $\bar{P} = 1 - \alpha$ называют *доверительной вероятностью*. Ее смысл в том, что опытные данные не противоречат основной гипотезе с вероятностью $1 - \alpha$. Иногда доверительную вероятность выражают в процентах: $\bar{P} = (1 - \alpha)100\%$.

Во многих случаях важную роль играет выбор альтернативной гипотезы. Альтернативную основной гипотезе H_0 гипотезу H_1 выбирают таким образом, чтобы вместе они удовлетворяли следующим условиям:

- гипотезы H_0 и H_1 должны взаимно исключать друг друга;
- вместе гипотезы H_0 и H_1 должны перекрывать все возможные варианты ответа.

Если возможны разные альтернативные гипотезы, выбор проводят исходя из свойств исследуемого объекта. Такой пример рассмотрен на с. 65.

Таблица 2.2

Классификация ошибок при проверке гипотез

| Ситуация | Гипотеза H_0 | |
|------------------------|---------------------|---------------------|
| | не отвергается | отвергается |
| Гипотеза H_0 верна | Правильное решение | Ошибка первого рода |
| Гипотеза H_0 неверна | Ошибка второго рода | Правильное решение |

Гипотезы в результате проверки либо отвергаются, либо не отвергаются; неправильно говорить, что какая-либо гипотеза принимается. Эта терминология отражает тот факт, что проверка гипотез всегда проводится на основе неполной информации. Ситуация, когда информации достаточно для отклонения гипотезы, обычна, и решение о том, что гипотеза должна быть отвергнута с заданной вероятностью, вряд ли изменится при проведении дополнительных исследований (при увеличении объема выборки).

Наоборот, принимая гипотезу, т. е. на основании полученных экспериментальных данных утверждая, что она верна, мы можем допустить грубую ошибку — на самом деле гипотеза неверна, просто в нашем распоряжении недостаточно данных, чтобы ее отвергнуть с принятым уровнем доверительной вероятности. Очень часто гипотеза отвергается после проведения дополнительных измерений.

Можно выделить два основных способа проверки гипотез:

1) с использованием подходящего статистического теста; при этом рассчитанное по результатам измерений значение статистической функции (выбор функции и способ расчета зависят от проверяемой гипотезы) сравнивают с табличным значением при заранее выбранной доверительной вероятности (многочисленные примеры использования этого способа описаны ниже);

2) путем расчета доверительного интервала (интервалов), соответствующего выбранной доверительной вероятности, и проверки того, попадает ли искомое значение в этот интервал; такой способ часто применяют при проверке гипотез о равенстве двух математических ожиданий (см. далее).

С теоретической точки зрения оба способа эквивалентны и выбор между ними определяется удобством расчетов.

Важнейшим при проверке гипотез является выбор доверительной вероятности \bar{P} . Очень часто при обработке результатов измерений выбирают стандартную доверительную вероятность $\bar{P} = 0,95$, $\alpha = 0,05$. Однако это не догма, и доверительная вероятность может быть выбрана другой в зависимости от последствий ошибочного решения. Так, при решении многих производственных задач часто выбирают $\bar{P} = 0,90$, а в случае задач, связанных с оценкой токсического воздействия лекарств на организм человека, значение \bar{P} принимают равным 0,99 или даже 0,999 ($\alpha = 0,01$ или $\alpha = 0,001$). Многие компьютерные программы при проверке гипотез выводят непосредственно значение вероятности $P(\alpha)$ или доверительной вероятности \bar{P} . В этом случае гипотеза отвергается, если рассчитанное значение α (оно же P) меньше (или если \bar{P} — больше) заранее выбранного значения.

Многие вопросы, касающиеся свойств исследуемых объектов, решают по результатам обработки данных измерений и формулируют в форме гипотез. Рассмотрим некоторые гипотезы и способы их проверки.

Гипотеза о равенстве двух дисперсий

Предположим, мы имеем две независимые выборки:

- 1) X_1, X_2, \dots, X_{N_1} (число измерений N_1 , стандартное отклонение s_1);
- 2) Y_1, Y_2, \dots, Y_{N_2} (число измерений N_2 , стандартное отклонение s_2).

Первая выборка получена из нормальной совокупности со стандартным отклонением σ_1 , вторая — из нормальной совокупности со стандартным отклонением σ_2 . Необходимо проверить гипотезу $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$, т.е. гипотезу о том, что обе выборки получены из нормальных совокупностей с одной и той же дисперсией σ^2 . Проверку проводят с использованием критерия Фишера.

Величина $F = s_1^2/s_2^2$ ($s_1 > s_2$) подчиняется F -распределению с числами степеней свободы $f_1 = N_1 - 1$, $f_2 = N_2 - 1$. Гипотеза $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$ отвергается при $F > F(\bar{P}, f_1, f_2)$, где $F(\bar{P}, f_1, f_2)$ — процентная точка F -распределения, т.е. предел интегрирования F -распределения при принятой доверительной вероятности \bar{P} и числах степеней свободы f_1, f_2 (см. прил. 3, 4). Современные компьютерные программы непосредственно рассчитывают доверительную вероятность или вероятность ошибки первого рода $\alpha = 1 - \bar{P}$, часто обозначаемую просто P . Гипотезу H_0 отвергают, если $P < P_{кр}$, где $P_{кр}$ — заранее выбранное значение вероятности ошибки первого рода.

На результаты проверки гипотезы $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$ сильно влияют грубые промахи — наличие даже одного выброса в сравниваемых результатах измерений часто приводит к неправильным выводам. Поэтому прежде чем применять F -критерий, каждую из выборок исследуют на наличие грубых промахов и исключают их из рассмотрения.

Различие между сравниваемыми дисперсиями, достоверно выявляемое с помощью F -критерия, уменьшается с ростом числа измерений N_1 и N_2 . Если объемы выборок (число измерений для каждой выборки) можно планировать, то лучше предусмотреть большее число измерений для выборки, имеющей большее стандартное отклонение.

Гипотеза о равенстве двух математических ожиданий при несвязанных выборках

Гипотеза о равенстве двух математических ожиданий при несвязанных выборках — одна из наиболее часто встречающихся. Примером ее может служить сравнение концентраций какого-либо вещества в растворах, находящихся в двух колбах, при нулевой гипотезе, что в обеих колбах находится раствор одной и той же концентрации определяемого вещества. Рассматриваемые ниже выборки — результаты параллельных измерений концентрации определяемого вещества в каждой колбе.

Заметим, что такую задачу часто называют «сравнением двух средних», что не вполне корректно — гипотезы проверяют не относительно экспериментально найденных средних значений (которые точно известны), а относительно параметров, отражающих свойства исследуемых объектов (математических ожиданий генеральных совокупностей).

Критерий Стьюдента. Предположим, имеем две независимые выборки:

1) X_1, X_2, \dots, X_{N_1} (среднее значение \bar{X} , стандартное отклонение s_X , число измерений N_1);

2) Y_1, Y_2, \dots, Y_{N_2} (среднее значение \bar{Y} , стандартное отклонение s_Y , число измерений N_2).

Предположим, что выборки получены из нормальных совокупностей: первая — с математическим ожиданием μ_1 и стандартным отклонением σ_1 , вторая — μ_2 , σ_2 . Необходимо проверить гипотезу $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu$, т.е. гипотезу о том, что разница между средними значениями измеряемой величины в выборках \bar{X} , \bar{Y} есть лишь следствие случайных погрешностей. Проверку гипотезы проводят в определенной последовательности.

1. Проверяют гипотезу о том, что обе выборки получены из нормальных совокупностей с одинаковой дисперсией $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$. Способ проверки с использованием критерия Фишера описан выше. Далее будем полагать, что эта гипотеза не отвергается.

2. Рассчитывают стандартное отклонение разности средних значений $(\bar{X} - \bar{Y})$ сравниваемых выборок:

$$s = \sqrt{\frac{s_X^2(N_1 - 1) + s_Y^2(N_2 - 1)}{N_1 + N_2 - 2}} = \sqrt{\frac{s_X^2 f_1 + s_Y^2 f_2}{f_1 + f_2}}, \quad (2.21)$$

где $f_1 = N_1 - 1$; $f_2 = N_2 - 1$ — числа степеней свободы для рассматриваемых выборок.

3. Рассчитывают величину

$$t = \frac{|\bar{X} - \bar{Y}|}{s} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}}, \quad (2.22)$$

которая имеет t -распределение со степенями свободы $f = N_1 + N_2 - 2$. Найденное значение t сравнивают с процентной точкой t -распределения $t_{\text{кр}}(\bar{P}, f)$ (см. прил. 2), соответствующей выбранной доверительной вероятности \bar{P} и числу степеней свободы $f = N_1 + N_2 - 2$. Если $t > t_{\text{кр}}(\bar{P}, f)$, то гипотезу $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu$ отвергают.

Доверительную вероятность выбирают, учитывая какова альтернативная гипотеза. Если априорная информация о возможном соотношении μ_1 и μ_2 отсутствует, проводят проверку по двустороннему критерию; если заведомо известно, что $\mu_1 > \mu_2$ или $\mu_1 < \mu_2$ — по одностороннему. В случае использования двустороннего критерия выбирают ошибку первого рода $\alpha = 1 - \bar{P}$ в два раза меньшую, чем в случае одностороннего критерия. Например, если при проверке гипотезы $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu$ выбрана доверительная вероятность $\bar{P} = 0,95$, то при работе с двусторонним критерием берут $t_{\text{кр}}(\bar{P} = 0,975; f)$, а с односторонним — $t_{\text{кр}}(\bar{P} = 0,950; f)$.

В аналитической химии часто встречаются ситуации, когда имеется только одна выборка X_1, X_2, \dots, X_N (среднее значение \bar{X} , стандартное отклонение s), полученная из нормальной совокупности с математическим ожиданием μ_1 , и необходимо проверить гипотезу $H_0: \mu_1 = \mu$, где μ — точно известная величина. Такая ситуация имеет место, например, при анализе стандартного образца, погрешность аттестации которого пренебрежимо мала. Тогда величину t рассчитывают по формуле

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu|}{s} \sqrt{N}. \quad (2.23)$$

Величина t , рассчитанная по формуле (2.23), имеет распределение Стьюдента с числом степеней свободы $f = N - 1$.

Процедура проверки гипотез по критерию Стьюдента чувствительна к наличию грубых промахов.

Мы использовали первый из двух упомянутых на с. 63 способов проверки гипотез, а именно — статистический тест. Однако можно использовать и второй способ — с расчетом доверительных интервалов, для этого необходимо рассчитать границы таких интервалов.

Пусть имеем выборку (2.1), т. е. совокупность результатов N параллельных измерений какой-либо величины. Оценкой измеряемой величины X является среднее значение \bar{X} . Доверительным интервалом для величины X называют интервал, в котором эта величина по результатам измерений находится с доверительной вероятностью \bar{P} . Другими словами, если бы мы имели большое число выборок того же объема из той же совокупности (т. е. провели бы такие же измерения в тех же условиях много раз), то, например, при $\bar{P} = 0,95$ среднее значение оказалось бы внутри доверительного интервала в 95 случаях из 100.

Для случая нормально распределенной совокупности нижнюю $X_{\text{н}}$ и верхнюю $X_{\text{в}}$ границы доверительного интервала рассчитывают следующим образом:

$$X_{\text{н}} = \bar{X} - \frac{st(\bar{P}, f)}{\sqrt{N}}, \quad X_{\text{в}} = \bar{X} + \frac{st(\bar{P}, f)}{\sqrt{N}}, \quad (2.24)$$

где s — стандартное отклонение; $t(\bar{P}, f)$ — процентная точка распределения Стьюдента, соответствующая выбранной доверительной вероятности \bar{P} и числу степеней свободы $f = N - 1$.

Таким образом, с доверительной вероятностью \bar{P} измеряемая величина лежит в интервале $(X_{\text{н}}, X_{\text{в}})$.

Обычно доверительный интервал записывают в виде $\bar{X} \pm \Delta X$. Такая форма записи создает иллюзию, что измеряемая величина лежит ближе к середине доверительного интервала (к значению \bar{X}), чем к его краям. Но это не так — можно утверждать только, что истинное значение измеряемой величины (математическое ожидание совокупности) находится где-то в пределах доверительного интервала, и не более того.

При проверке гипотезы о равенстве двух математических ожиданий с использованием доверительных интервалов рассчитывают доверительные интервалы для обеих измеряемых величин $(X_{\text{н}}, X_{\text{в}})$ и $(Y_{\text{н}}, Y_{\text{в}})$ при выбранном уровне доверительной вероятности. Если эти интервалы не перекрываются, гипотеза $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu$ отвергается.

Гипотезу о равенстве математического ожидания генеральной совокупности точно известному значению также можно проверить по доверительному интервалу. Для этого по результатам измерений рассчитывают доверительный интервал $(X_{\text{н}}, X_{\text{в}})$. Гипотеза $H_0: \mu_1 = \mu$ отвергается (при выбранном уровне

доверительной вероятности), если точно известная величина μ лежит вне этого интервала.

Непараметрический критерий Вилкоксона — Манна — Уитни. В отсутствие априорной информации о форме распределений используют непараметрические критерии.

Непараметрический критерий Вилкоксона — Манна — Уитни (критерий U) проще всего описать на примере.

В двух лабораториях проведены многократные измерения концентрации серы в стандартном образце авиационного смазочного масла. В результате в двух лабораториях получены две независимые выборки (результаты выражены в массовых процентах):

1) 0,39; 0,38; 0,36; 0,10; 0,25; 0,25; 0,46.

2) 0,46; 0,58; 0,52; 0,36; 0,62; 0,68; 0,48; 0,44; 0,32.

Необходимо проверить гипотезу $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu$, т. е. математические ожидания совокупностей результатов анализа в лабораториях не отличаются, обе выборки получены из одной совокупности с неизвестным распределением.

Для этого выборки упорядочивают по возрастанию и располагают в одном ряду: 0,10¹; 0,25¹; 0,25¹; 0,32²; 0,36²; 0,36¹; 0,38¹; 0,39¹; 0,44²; 0,46¹; 0,46²; 0,48²; 0,52²; 0,58²; 0,62²; 0,68². Верхние индексы показывают, в какой лаборатории получен результат.

В наших выборках есть две пары неразличающихся результатов: 0,36 и 0,36; 0,46 и 0,46. Таких результатов может быть сколько угодно много. При определении порядка их расположения в общем ряду руководствуются следующими правилами:

- если имеется одна пара совпадающих значений, порядок их расположения выбирают случайным образом (бросая монету или с помощью таблицы случайных чисел);

- если таких пар две, то первую пару располагают случайным образом, а вторую — в обратном порядке (как это сделано нами выше; для значений 0,36 первым поставлен результат из второй выборки, для значений 0,46 — наоборот).

Если неразличающихся (например, по 0,30) результатов в выборках было бы три, то их располагали бы так:

| | | |
|------|-----|------|
| 0,30 | | 0,30 |
| 0,30 | или | 0,30 |
| 0,30 | | 0,30 |

Если неразличающихся (по 0,30) результатов было бы четыре, то их располагали бы таким образом:

| | | |
|------|-----|------|
| 0,30 | | 0,30 |
| 0,30 | или | 0,30 |
| 0,30 | | 0,30 |
| 0,30 | | 0,30 |

Общий принцип расположения результатов измерений состоит в том, чтобы не давать приоритета ни одной из выборок: одинаковые результаты измерений из обеих выборок должны быть как можно более «равномерно перемешаны». Естественно, все сказанное не относится к одинаковым результатам одной выборки — они неразличимы. Встречающаяся иногда рекомендация исключать пары неразличающихся результатов из разных выборок некорректна — это приводит к завышению существенности различий.

При расчете критерия U существенны не сами результаты, а порядок их расположения. Обозначим все результаты, полученные в первой лаборатории, буквой X , во второй — Y . Тогда наш упорядоченный ряд будет выглядеть так: $XXXYYXXXYYYYYYY$. Будем считать идеальным такое расположение результатов измерений, при котором сначала находятся все результаты первой выборки, затем — второй; в нашем случае — $XXXXXXXXYYYYYYYYY$. Дальнейший анализ состоит в подсчете «нарушений» (*инверсий*) расположения результатов по сравнению с их идеальным расположением. Одной инверсией считается такое расположение, когда впереди некоторого результата из первой выборки стоит одно число второй выборки. Если перед некоторым результатом из первой выборки стоят два результата из второй выборки, это считается за две инверсии и т. д.

Для наглядности изобразим наш ряд значений в форме табл. 2.3, в каждой строке которой помещен только один результат (полученный либо в первой, либо во второй лаборатории). В последнем столбце указано число инверсий U , соответствующее каждому из значений.

Таблица 2.3

Расчет числа инверсий U для результатов определения концентрации серы, полученных в двух лабораториях

| Концентрация серы, % | | Число инверсий U |
|----------------------|---------------|--------------------|
| Лаборатория 1 | Лаборатория 2 | |
| 0,10 | — | 0 |
| 0,25 | — | 0 |
| 0,25 | — | 0 |
| — | 0,32 | — |
| — | 0,36 | — |
| 0,36 | — | 2 |
| 0,38 | — | 2 |
| 0,39 | — | 2 |
| — | 0,44 | — |
| 0,46 | — | 3 |
| — | 0,46 | — |
| — | 0,48 | — |
| — | 0,52 | — |
| — | 0,58 | — |
| — | 0,62 | — |
| — | 0,68 | — |
| Итого | — | 9 |

В любом упорядоченном ряду число инверсий можно подсчитывать двумя способами — относительно первой и относительно второй выборки. Необходимо выбрать способ, дающий меньшую сумму инверсий.

Для проверки гипотезы H_0 о том, что обе выборки получены из одной совокупности, найденное число инверсий U сравнивают с табличным значением максимального числа инверсий $U(\bar{P}, N_1, N_2)$, при котором гипотеза отвергается (\bar{P} — выбранный уровень доверительной вероятности; N_1, N_2 — число результатов измерений в сравниваемых выборках). Значения \bar{P}, N_1, N_2 для доверительной вероятности 0,95 приведены в прил. 7.

Гипотезу H_0 отвергают, если $U \leq U(\bar{P}, N_1, N_2)$. Для нашего примера имеем: $U(0,95, 7, 9) = 15$, $U = 9$ и, следовательно, гипотеза о равенстве математических ожиданий результатов анализа в обеих лабораториях отвергается: лаборатории отличаются друг от друга.

Критерий U , как и другие непараметрические критерии, нечувствителен к наличию выбросов (в нашем примере — значение 0,10 в первой выборке). Для его использования не нужно знать форму распределения. Однако в случае нормального распределения генеральной совокупности критерий U менее эффективен, чем критерий Стьюдента.

2.3. Сложение погрешностей. Принцип пренебрежения малыми погрешностями

Предположим, имеем случайную величину Y , и эта величина есть функция нескольких других случайных величин Z_1, Z_2, \dots, Z_N :

$$Y = \varphi(Z_1, Z_2, \dots, Z_N). \quad (2.25)$$

Если величины Z_1, Z_2, \dots, Z_N взаимно независимы, то связь дисперсий этих случайных величин описывается формулой

$$\sigma_Y^2 = \left(\frac{d\varphi}{dZ_1} \right)^2 \sigma_{Z_1}^2 + \left(\frac{d\varphi}{dZ_2} \right)^2 \sigma_{Z_2}^2 + \dots + \left(\frac{d\varphi}{dZ_N} \right)^2 \sigma_{Z_N}^2. \quad (2.26)$$

Рассмотрим простейшие случаи, когда случайная величина представляет собой:

- 1) сумму (разность) двух случайных величин (аддитивный случай);
- 2) произведение двух случайных величин (мультипликативный случай).

Например, результат взвешивания жидкости есть разность масс полной и пустой колбы (аддитивный случай); результат объемного анализа есть произведение объема титранта на чувствительность методики (мультипликативный случай).

Тогда имеем:

- 1) если $Y = Z_1 \pm Z_2$, то

$$\sigma_Z^2 = \sigma_{Z_1}^2 + \sigma_{Z_2}^2; \quad (2.27)$$

- 2) если $Y = Z_1 Z_2$, то

$$\left(\frac{\sigma_Y}{Y}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{Z_1}}{Z_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Z_2}}{Z_2}\right)^2. \quad (2.28)$$

Другими словами, для сумм и разностей (аддитивный случай) суммируют дисперсии абсолютных погрешностей, а для произведений (мультипликативный случай) — дисперсии относительных погрешностей. Формулы (2.27), (2.28) называются *формулами сложения дисперсий*.

Поскольку выше речь шла о случайных величинах, т.е. о генеральных совокупностях, а дисперсия s^2 выборки X_1, X_2, \dots, X_N есть оценка дисперсии σ^2 соответствующей совокупности, выражения, аналогичные формулам (2.27), (2.28), приближенно справедливы и для величин s^2 . Таким образом, если проведено несколько измерений величины Y и получены результаты Y_1, Y_2, \dots, Y_N со стандартным отклонением s_Y и имеет место аддитивная связь величины Y с величинами Z_1, Z_2, \dots, Z_N вида (2.27), для каждой из которых экспериментально оценены дисперсии $s_{Z_1}^2, s_{Z_2}^2, \dots, s_{Z_N}^2$, то

$$s_Y^2 \approx s_{Z_1}^2 + s_{Z_2}^2 + \dots + s_{Z_N}^2. \quad (2.29)$$

Например, если получена оценка общей случайной погрешности измерения концентрации какого-либо вещества (стандартное отклонение $s_{об}$), и она складывается из погрешности взвешивания навески (оценка $s_{взв}$) и погрешности измерения на приборе (оценка $s_{изм}$), то $s_{об}^2 \approx s_{взв}^2 + s_{изм}^2$. Аналогичная ситуация реализуется и для мультипликативного случая, когда суммируют квадраты относительных стандартных отклонений.

Следствием соотношений (2.27), (2.29) является *принцип пренебрежения малыми погрешностями*. Он состоит в том, что если общая погрешность, характеризующая стандартным отклонением $s_{об}$, аддитивно определяется двумя источниками погрешности, характеризующимися стандартными отклонениями s_1, s_2 ($s_1/s_2 < 0,3$), то источником погрешности со стандартным отклонением s_1 можно пренебречь и исключить его из рассмотрения. Действительно, поскольку суммируют квадраты стандартных отклонений, вклад меньшей погрешности в общую величину в этом случае невелик. Принцип пренебрежения малыми погрешностями может быть распространен и на случай нескольких источников погрешности. Однако при этом следует иметь в виду, что вклад отбрасываемых факторов в общую погрешность не должен превышать $0,1 - 0,2$.

2.4. Регрессионный анализ

Когда взаимосвязь двух величин достоверно выявлена, можно найти вид математической зависимости между ними. Методы нахождения такой зависимости носят название *регрессионного анализа*. Здесь мы рассмотрим простейший случай линейной зависимости между двумя величинами.

Пусть имеем m ($m > 2$) пар значений (X_i, Y_i) измеряемых величин X и Y и предполагаем, что между ними существует линейная связь

$$Y = \alpha + \beta X. \quad (2.30)$$

Необходимо некоторым (желательно оптимальным) способом оценить величины α и β , а также по возможности оценить погрешности полученных оценок. В данной модели величину X называют независимой переменной, Y — зависимой переменной, зависимость вида (2.30) — уравнением регрессии, величины α , β — математическими ожиданиями коэффициентов уравнения регрессии, а методы нахождения их оценок (и погрешностей этих оценок) — регрессионным анализом. Величина β представляет собой тангенс угла наклона искомой прямой, а величина α — длина отрезка, отсекаемого на оси ординат. Мы будем обозначать оценки величин α и β соответственно a и b .

Упрощенные методы регрессионного анализа

Как и при решении большинства статистических задач, при регрессионном анализе прежде всего применяют *графический метод*. Если случайные погрешности малы, а диапазон, в котором лежат результаты измерений, достаточно широк, прямую, описывающую связь между X и Y , достаточно точно находят следующим способом: наносят точки (X_i, Y_i) на координатную плоскость и проводят (обычно с помощью прозрачной линейки) прямую, относительно которой во всей области измеренных значений точки (X_i, Y_i) распределяются более или менее равномерно (рис. 2.6).

Недостатком графического способа является невозможность оценить погрешность (определить доверительные интервалы) для найденных оценок коэффициентов a , b .

Очень удобно оценивать коэффициенты a , b по методу Тейла. Находят угловые коэффициенты прямых, которые можно провести через любую из пар точек (X_i, Y_i) и (X_j, Y_j) , $i \neq j$:

$$b_{ij} = \frac{Y_i - Y_j}{X_i - X_j} \quad (2.31)$$

и рассчитывают медиану всех значений b_{ij} . Эта величина и будет оценкой коэффициента β : $b = \text{median}(b_{ij})$.

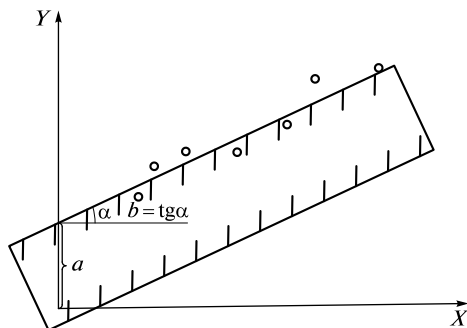


Рис. 2.6. Графическое представление зависимости двух величин: использование прозрачной линейки для нахождения уравнения линейной зависимости

Коэффициент a находят согласно теореме, по которой искомая прямая всегда проходит через точку (\bar{X}, \bar{Y}) :

$$a = \bar{Y} - b\bar{X}. \quad (2.32)$$

Преимуществом метода Тейла является то, что в его основе фактически не лежат предположения о форме распределения результатов измерений. К сожалению, этот метод эффективен только при большом числе результатов измерений m . Более детальных рекомендаций дать нельзя, поскольку нужное для оценки число точек зависит как от их разброса, так и от требований к точности оценок. Тем не менее можно сказать, что метод Тейла удовлетворительно работает при $m > 30 - 40$.

Метод наименьших квадратов (метод Гаусса)

Для нахождения оценок a , b коэффициентов α , β и расчета доверительных интервалов этих оценок чаще всего используют метод наименьших квадратов в варианте, предложенном К. Гауссом. В основе этого (простейшего) варианта метода наименьших квадратов лежат следующие предположения:

- случайная погрешность измерений значений Y_i постоянна во всем диапазоне измерений;
- погрешностями измерения значений X_i можно пренебречь, т.е. $s_X/X \ll s_Y/Y$ (s_X , s_Y — стандартные отклонения измерений значений X , Y соответственно);
- значения Y_i имеют нормальное распределение.

Для получения оценок с учетом этих предположений необходимо минимизировать сумму квадратов длин перпендикуляров от экспериментальных точек до искомой прямой.

Получаем следующие выражения для оценок a , b :

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m X_i Y_i - \sum_{i=1}^m X_i \sum_{i=1}^m Y_i}{m \sum_{i=1}^m X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m X_i \right)^2}, \quad (2.33)$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m Y_i - b \sum_{i=1}^m X_i}{m - 1} = \bar{Y} - b\bar{X}. \quad (2.34)$$

Стандартные отклонения оцененных (рассчитанных) значений тангенса угла наклона s_b и длины отрезка, отсекаемого на оси ординат s_a , находят по формулам

$$s_b = \frac{m s_0^2}{\sqrt{m \sum_{i=1}^m X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m X_i \right)^2}}, \quad s_a = s_b \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m X_i^2}{m}}, \quad (2.35)$$

где s_0 — стандартное отклонение разностей между экспериментальными значениями Y_i и найденной зависимостью (по оси ординат), т. е. между точками с координатами (X_i, Y_i) и $(X_i, \hat{Y}_i = a + bX_i)$:

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m Y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^m Y_i\right)^2}{m} - \left[\frac{\sum_{i=1}^m X_i Y_i - \frac{\sum_{i=1}^m X_i \sum_{i=1}^m Y_i}{m}}{\sum_{i=1}^m X_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^m X_i\right)^2}{m}}\right]^2}{m-2}}; \quad (2.36)$$

эту величину называют также *остаточной суммой отклонений*, поскольку ее можно рассматривать как стандартное отклонение так называемых остатков — величин, которые получаются после вычитания из экспериментальных значений Y_i соответствующих им ординат уравнения регрессии.

Доверительные интервалы для a , b рассчитывают по формулам

$$\Delta a = a \pm t(\bar{P}, f) s_a, \quad \Delta b = b \pm t(\bar{P}, f) s_b, \quad (2.37)$$

где $t(\bar{P}, f)$ — процентная точка распределения Стьюдента, соответствующая доверительной вероятности \bar{P} и числу степеней свободы $f = m - 2$.

Полученное уравнение регрессии $\hat{Y} = a + bX_i$ может быть использовано для расчета так называемых предсказанных значений Y (\hat{Y}_{ki}) по заданным значе-

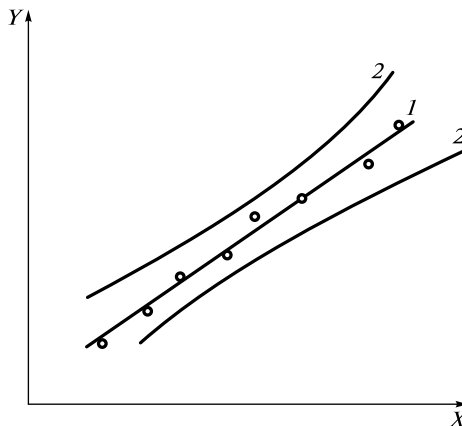


Рис. 2.7. Доверительные интервалы для уравнения регрессии:

1 — график найденного уравнения регрессии; 2 — границы доверительных интервалов

ниям X (X_k). Представляет интерес оценить погрешность величин \hat{Y}_{ki} . Доверительный интервал для \hat{Y}_{ki} можно найти по формуле

$$\Delta \hat{Y}_{ki} = \hat{Y}_{ki} \pm t(\bar{P}, f) \cdot s_Y \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{(X_k - \bar{X})^2}{\sum_{i=1}^m (X_i - \bar{X})^2}}. \quad (2.38)$$

Как видно, доверительный интервал растет с удалением от среднего значения \bar{X} (рис. 2.7), поэтому интерполяция найденной зависимости за пределы диапазона, в котором лежат значения X_i , сопряжена с большими погрешностями.

Заметим, что попытка рассчитать коэффициенты a , b по формулам (2.33), (2.34), поменяв местами X и Y , приводит к другому уравнению регрессии, что у многих вызывает недоумение. Однако такой результат совершенно естественен. Эти формулы справедливы лишь при выполнении основных предположений; использование их после замены X на Y , и наоборот, не корректно.

2.5. Оценка результатов химического анализа

Методика количественного химического анализа всегда предназначена для определения концентрации конкретных веществ в заданных объектах; например: методика определения концентрации свинца(II) в водопроводной воде методом атомной абсорбции с атомизацией вещества в графитовой печи.

Показатели, характеризующие методику количественного химического анализа

Анализ обычно проводят сериями.

Аналитическая серия есть совокупность измерений, выполняемых в течение ограниченного промежутка времени в одних условиях: на одном и том же оборудовании с использованием одних реактивов с единой градуировкой одним лаборантом.

От серии к серии могут меняться различные факторы. Выделяют следующие факторы: время T , реактивы (градуировка) C , прибор I , лаборант L . Так, в небольших лабораториях обычно от серии к серии меняются только время и градуировка, на заводах при сменной работе меняются также лаборанты.

Повторяемость (сходимость) есть степень близости результатов, полученных в одной аналитической серии. Мерой сходимости является *стандартное отклонение повторяемости (сходимости)* s_r . Используют также *предел повторяемости (сходимости)* $r = 2,77s_r$.

Промежуточная прецизионность есть степень близости между независимыми результатами единичных измерений, полученными в одной лаборатории с использованием одной и той же методики, но в разных аналитических сериях.

Мерой промежуточной прецизионности является *стандартное отклонение промежуточной прецизионности* s_{IP} . При указании промежуточной прецизионности принято уточнять, какие именно факторы изменяются от серии к серии. Например, запись $s_{IP(T, C, L)}$ означает, что стандартное отклонение промежуточной прецизионности оценено при изменяющихся от серии к серии времени, градуировке и лаборанте. Промежуточную прецизионность при всех четырех изменяющихся факторах называют *внутрилабораторной прецизионностью*.

Воспроизводимость есть степень близости между независимыми результатами единичных измерений, полученными с использованием одной и той же методики, но в разных лабораториях (конечно, разными исполнителями с использованием разных приборов и т. д.). Мерой воспроизводимости является *стандартное отклонение воспроизводимости* s_R . Используют также *предел воспроизводимости* $R = 2,77s_R$.

При аттестации методик (см. гл. 21) экспериментально оценивают повторяемость (сходимость) и воспроизводимость методики и приписывают ей значение s_r (или $r = 2,77s_r$) и s_R (или $R = 2,77s_R$).

Градуировка

Результат химического анализа рассчитывают либо по формуле (титриметрический, гравиметрический анализ), либо (гораздо чаще) по градуировочной характеристике, которую строят, измеряя в одной аналитической серии аналитический сигнал A для нескольких образцов с известной концентрацией.

Градуировочная характеристика — это зависимость вида

$$A = f(C), \quad (2.39)$$

где C — концентрация определяемого вещества.

Градуировочную характеристику рассчитывают методами регрессионного анализа (см. подразд. 2.4). Стараются, чтобы зависимость (2.39) была линейной. Практически всегда аналитический сигнал A измеряют как разность двух величин.

Чувствительность S методики количественного химического анализа определяется производной:

$$S(C) = dA/dC. \quad (2.40)$$

В случае линейной градуировочной характеристики: $A = KC$; $S(C) = K$.

Для расчета единичного результата (концентрации) измеряют аналитический сигнал пробы и рассчитывают концентрацию по градуировочной характеристике. При этом во многих случаях вычитают сигнал пробы холостого опыта, т. е. пробы, не содержащей определяемого вещества.

Проверка приемлемости

Проверку приемлемости результатов анализа проводят для каждой рутинной пробы, когда методикой предусматривается выполнение двух или более измерений для каждой пробы. Для выявления грубых промахов можно использовать способы, описанные выше (см. подразд. 2.1), и в качестве оконча-

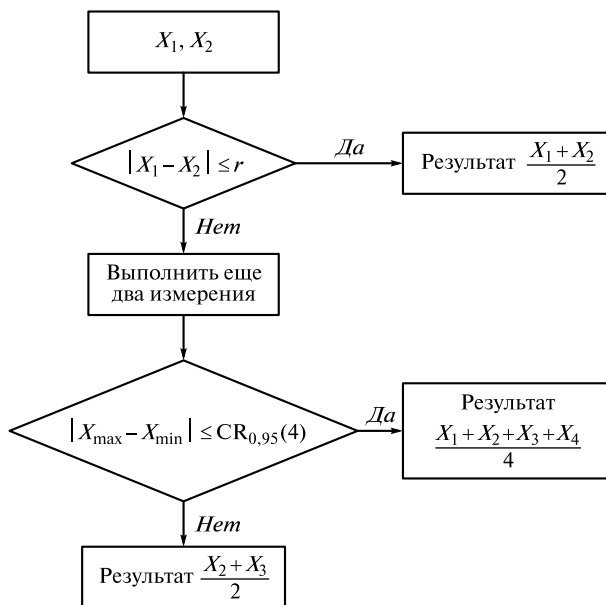


Рис. 2.8. Алгоритм проверки приемлемости для случая двух измерений для каждой пробы

тельного результата взять среднее после исключения грубого промаха. Однако на практике чаще всего проводят два измерения для каждой рутинной пробы. Тогда применяют алгоритм, показанный на рис. 2.8.

Размах (в данном случае — разность между большим и меньшим результатами) сравнивают с пределом повторяемости (сходимости) $r = 2,77s_r$. Если размах меньше r , то окончательный результат анализа данной пробы рассчитывают как среднее из двух измерений. В противном случае проводят два дополнительных измерения, после чего рассматривают все четыре результата как одну выборку.

Сравнивают размах этой выборки с величиной $CR_{0,95}(4)$ — критическим значением распределения размахов для 4 измерений и доверительной вероятности 0,95 (эта величина играет при четырех измерениях ту же роль, что и величина r при двух измерениях).

Если рассчитанный размах меньше значения $CR_{0,95}(4)$, то окончательный результат находят как среднее из четырех результатов, если больше — как медиану.

Варианты действий для случая двух измерений и для случая нескольких измерений, так же как коэффициенты для расчета значений $CR_{0,95}(N)$, приведены в ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

Такой алгоритм исходит из того, что в целом повторяемость (сходимость) анализа удовлетворительна, и причиной расхождения между двумя измерениями является грубый промах. Эта уверенность должна быть основана на постоянном контроле стабильности, который чаще всего ведут с помощью контрольных карт*.

* Подробнее об использовании контрольных карт см.: www.qcontrol.ru.

Представление результатов анализа

Результаты измерения принято представлять в форме $(X \pm \Delta X)$, где X — окончательное значение; ΔX — границы доверительного интервала. При расчете этих границ используют либо понятие погрешности, либо понятие неопределенности. *Погрешность* $\delta_i = (X_i - \mu)$ — отклонение результата измерения X_i от истинного значения μ измеряемой величины. Распределение погрешности δ совпадает с распределением результатов измерений X с точностью до начала координат.

Неопределенность есть параметр распределения величины $(\mu - X_i)$. Такое распределение зеркально по отношению к распределению погрешности измерений (рис. 2.9, *а*), и, следовательно, они совпадают друг с другом при симметричной функции распределения (рис. 2.9, *б*). Поэтому между описанием результатов измерений с использованием погрешности и с использованием неопределенности имеется точное соответствие (табл. 2.4).

Как видно из табл. 2.4, величины, используемые при описании результатов измерений с использованием погрешности и неопределенности, совпадают — формулы для их расчета фактически одни и те же. В настоящее время лучше пользоваться понятием «неопределенность».

Формулы для $s_{\text{сум}}$ и $u_c(X)$ (см. табл. 2.4) можно применять, если при оценке этих величин использовался стандартный образец.

Другой вариант — использование стандартного отклонения воспроизводимости s_R (см. выше). В отсутствие матричных эффектов между пробами разного состава можно считать $s_{\text{сум}} = s_R$ и $u_c(X) = s_R$.

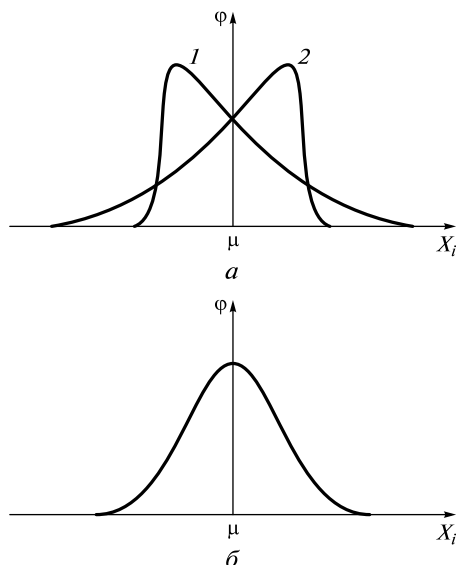


Рис. 2.9. Плотность распределения $\varphi(X_i)$ погрешности $\delta_i = X_i - \mu$ и неопределенности $(\mu - X_i)$ при несимметричной (*а*) и симметричной (*б*) функции распределения:

$$a - \varphi(X_i - \mu) \text{ (1); } \varphi(\mu - X_i) \text{ (2); } б - \varphi(X_i - \mu) \equiv \varphi(\mu - X_i)$$

**Описание результатов измерений с использованием понятий погрешности
и неопределенности**

| Характеристика | Описание результатов измерений | |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | с использованием погрешности | с использованием неопределенности |
| Результат измерения (точечная оценка) | Среднее значение $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$ | Среднее значение $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$ |
| Разброс результатов измерений | Стандартное отклонение результатов измерений* $s_r = +\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$ | Стандартная неопределенность $u(X) = +\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$ |
| Разброс, характеризующий все виды ошибок вместе | Стандартное отклонение полной (суммарной) погрешности $s_{\text{сум}} = +\sqrt{s_r^2 + \frac{\Delta^2}{3}}$ | Суммарная стандартная неопределенность** $u_c(X) = +\sqrt{u^2(X) + u^2(\hat{\delta}) + \sum_{j=1}^J c_j^2 u^2(z_j)}$ |
| Интервал, в котором лежит измеряемая величина, при единичном измерении | Доверительный интервал $\{\bar{X} \pm k s_{\text{сум}}\}$ | Среднее значение \pm расширенная неопределенность*** $\{\bar{X} \pm U\} = \{\bar{X} \pm k u_c(X)\}$ |

* Стандартное отклонение погрешности $s_{X-\mu}$ совпадает со стандартным отклонением результатов измерений s_X .

** Величина $u^2(\hat{\delta})$, учитывающая неточность аттестации стандартных образцов, равна $\Delta/3$ (Δ — полуширина интервала, в котором лежит опорное значение; см. гл. 21). Член $\sum_{j=1}^J c_j^2 u^2(z_j)$ описывает вклад неопределенности, обусловленной матричными эффектами; в отечественной литературе его обычно не учитывают (полагают, что матричные эффекты малы).

*** Коэффициент $k = u(\bar{P})$ (\bar{P} — доверительная вероятность) для расширенной неопределенности выбирают равным 2 или 3 (коэффициент охвата), что соответствует $\bar{P} \cong 0,954$ и $\bar{P} \cong 0,997$. При расчете доверительных интервалов иногда, хотя и редко, используют и другие значения k .

Пример 2.1. Лаборатория проводит определение pH молока. В тексте стандарта указано, что предел возможных значений погрешности измерений $\pm 0,04$ pH для принятой вероятности $P = 0,95$. Это значение и есть неопределенность; дополнительных исследований и оценок проводить не требуется. Предположим, измеренное значение pH 6,94, тогда результат может быть записан либо как 6,94, либо как $6,94 \pm 0,04$.

Пример 2.2. Лаборатория определяет кинематическую вязкость мазута. В тексте стандарта указано, что воспроизводимость для мазутов составляет 7,4 %. Нет оснований считать, что в процессе межлабораторного эксперимента не были учтены какие-либо дополнительные источники неопределенности, поэтому для расчета неопределенности результатов достаточно использовать только сведения о воспроизводимости. Из текста ясно, что дан предел воспроизводимости $R = 2,77s_R \approx 2,8s_R$. Получаем относительное стандартное отклонение воспроизводимости (оно же — относительная стандартная неопределенность):

$$\sigma_R = \frac{7,4 \%}{2,8} \approx 2,64 \%. \quad (2.41)$$

Соответственно расширенная неопределенность при коэффициенте охвата, равном 2, составит

$$U = 2,64 \cdot 2 = 5,28 \% \text{ или } U = 0,0528X. \quad (2.42)$$

При представлении результата допускается использование как стандартной неопределенности, так и расширенной неопределенности. В первом случае результат определения кинематической вязкости при найденном значении $263 \text{ мм}^2/\text{с}$ может быть выражен либо как кинематическая вязкость $263 \text{ мм}^2/\text{с}$ при стандартной неопределенности $7 \text{ мм}^2/\text{с}$ (одно стандартное отклонение), либо как кинематическая вязкость $(263 \pm 14) \text{ мм}^2/\text{с}$ при коэффициенте охвата 2. Предпочтительным — более наглядным — является второй вариант.

Пример 2.3. Лаборатория определяет объемную долю бензола в бензине для широкого круга заказчиков по методике ГОСТ Р 51930. В тексте методики отсутствуют сведения о неопределенности результатов, но имеются некоторые исходные данные, по которым можно провести ее оценку:

- окончательно приводимый результат есть результат единичного измерения;
- диапазон определения объемной доли бензола от 0,1 до 5,0 %;
- предел повторяемости (максимально допустимое расхождение между двумя параллельными определениями, полученными в условиях повторяемости) $r = 0,08 \%$;
- предел воспроизводимости (максимально допустимое расхождение между результатами, полученными в двух лабораториях) $R = 0,18 \%$;
- тяжелые ароматические соединения оказывают мешающее воздействие на результат определения бензола;
- требуются специальные меры, чтобы обеспечить стабильность образца в процессе хранения и анализа;

- правильность результатов в межлабораторном эксперименте не оценивалась.

Сведения о пределах повторяемости и воспроизводимости приведены в абсолютных величинах. Для вычисления неопределенности необходимо перейти от пределов повторяемости и воспроизводимости к соответствующим стандартным отклонениям:

- стандартное отклонение повторяемости

$$\sigma_r = \frac{0,08\%}{2,8} \approx 0,029\%;$$

- стандартное отклонение воспроизводимости

$$\sigma_R = \frac{0,18\%}{2,8} \approx 0,064\%.$$

Казалось бы, поставленная задача решена (как это было сделано в примере 2.2). Если бы воспроизводимость охватывала все возможные источники неопределенности, то ее значение являлось бы собственно неопределенностью и можно было бы сразу переходить к вычислению расширенной неопределенности U . Тогда мы получили бы значения неопределенности в крайних точках диапазона определяемой величины, приведенные в табл. 2.5.

Заметим, что если бы при этом лаборатория рассчитывала результат как среднее из двух параллельных определений ($n = 2$), то неопределенность была бы лишь немного ниже (табл. 2.6).

Как видно, снижение неопределенности пренебрежимо мало и не оказывает влияния на конечный результат. Это иллюстрация того, что увеличение числа параллельных определений не приводит к сколь угодно заметному снижению неопределенности, а параллельные определения проводят для уменьшения вероятности грубых промахов.

Таблица 2.5

Неопределенность единичного измерения при определении бензола

| Содержание бензола, % | $u = \sigma_R$ | $U = 2u$ | Результат |
|-----------------------|----------------|----------|---------------|
| 0,1 | 0,064 | 0,128 | $0,1 \pm 0,1$ |
| 5,0 | 0,064 | 0,128 | $5,0 \pm 0,1$ |

Таблица 2.6

Неопределенность результатов определения бензола при $n = 2$

| Содержание бензола, % | $u = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 (1 - 1/n)}$ | $U = 2u$ | Результат |
|-----------------------|------------------------------------------------|----------|---------------|
| 0,1 | 0,061 | 0,122 | $0,1 \pm 0,1$ |
| 5,0 | 0,061 | 0,122 | $5,0 \pm 0,1$ |

**Неопределенность результатов определения бензола в бензине
при учете влияния матрицы**

| Содержание бензола, % | u_R | $u_{\text{матр}}$ | $u_{\text{проб}}$ | u_c | $U = 2u_c$ | Результат |
|-----------------------|-------|-------------------|-------------------|-------|------------|---------------|
| 0,1 | 0,064 | 0,01 | 0,002 | 0,065 | 0,130 | $0,1 \pm 0,1$ |
| 5,0 | 0,064 | 0,5 | 0,1 | 0,514 | 1,028 | $5,0 \pm 1,0$ |

Однако как быть с данными о наличии мешающих влияний? Согласно методике их можно частично компенсировать внесением поправки, если иметь в распоряжении смесь углеводородов, идентичную анализируемой пробе, но без бензола. Это невозможно, если лаборатория исследует пробы разного (и, как правило, неизвестного) состава.

В данном случае при межлабораторном эксперименте, проводимом в ходе аттестации методики, влияние вариации матрицы пробы на результаты измерений не учитывалось. Это связано с тем, что в таком эксперименте разные лаборатории исследуют специально подготовленные однородные пробы одного состава. Ясно, что влияние матрицы пробы на неопределенность результатов должно быть оценено лабораторией самостоятельно. В основе такой оценки должны лежать знания специалиста об объекте исследования (такие как возможная вариация состава исследуемых в лаборатории проб, данные литературы о влиянии матрицы и т.д.). Предположим, что проведенная оценка дала значение соответствующей неопределенности $u_{\text{матр}} = 0,1$ от найденной концентрации.

Кроме того, следует учитывать нестабильность пробы, оказывающую влияние на оценку воспроизводимости. Условия отбора и хранения пробы от объекта до поступления ее в лабораторию также будут вносить дополнительную неопределенность. Оценим ее как $u_{\text{проб}} = 0,02$ от найденной концентрации.

Для введения найденных оценок дополнительной неопределенности в расчет пользуются следующим приемом: в уравнение вводят дополнительные коэффициенты (множители или слагаемые), значения которых не изменяют результата измерения (для множителя — коэффициенты 1, для слагаемого — 0). Но каждый дополнительный коэффициент имеет собственную неопределенность, которая была оценена ранее. Тем самым появляется возможность рассчитать суммарную неопределенность.

Основываясь на принятых допущениях, можно получить значения неопределенности результатов анализа, приведенные в табл. 2.7. Здесь неопределенность, установленная при аттестации методики и определяемая по s_R , обозначена u_R , а суммарная стандартная неопределенность — u_c .

Для промежуточных значений концентрации X расширенную неопределенность U можно рассчитать по формуле: $U = 0,018X + 0,128$.

Из примера видно, что при низких концентрациях бензола дополнительные (неучтенные в процессе аттестации методики) факторы практически не оказывают влияния на неопределенность результата. При высоких концентрациях бензола их вклад в неопределенность результа-

та резко возрастает. Таким образом, игнорирование дополнительных факторов может привести к переоценке качества результатов и, как следствие, к ошибочному заключению о качестве бензина.

Подробнее о метрологии химического анализа см. гл. 21.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Дайте характеристику понятий «функция распределения» и «функция плотности распределения».
2. Дайте определение понятий «выборка», «генеральная совокупность».
3. Какие способы изображения выборок вы знаете?
4. Каковы основные характеристики выборок?
5. Охарактеризуйте гипотезы в математической статистике. Как их проверяют?
6. Охарактеризуйте понятие «грубые промахи». Как их выявляют?
7. Как проверяют гипотезу о равенстве двух дисперсий?
8. Как проверяют гипотезу о равенстве двух математических ожиданий при несвязанных выборках?
9. Какие способы нахождения линейной зависимости между двумя величинами вам известны?
10. Назовите основные предположения, лежащие в основе метода наименьших квадратов Гаусса.
11. В чем заключается принцип пренебрежения малыми погрешностями? Какими факторами он обусловлен?
12. Как проверяют приемлемость результатов измерений при двух измерениях для каждой пробы?
13. Перечислите основные метрологические характеристики методик количественного химического анализа.
14. В чем заключаются погрешность и неопределенность результатов измерений? Как они соотносятся?
15. Как представляют результаты измерений?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ГОСТ ИСО 5725—2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений : в 6 ч. — М. : Изд-во стандартов, 2002.

Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества химического анализа / В. И. Дворкин. — М. : Химия, 2001.

Дерффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. — М. : Мир, 1994.

Калинина В. Н. Математическая статистика / В. Н. Калинина, В. Ф. Панкин. — М. : Высш. шк., 1998.

Смагунова А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. — Иркутск : Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2008.

Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1984.

3.1. Основные понятия

Гравиметрический анализ — совокупность методов количественного анализа, основанных на выделении определяемого компонента в виде какого-либо соединения и определении его массы. Относительная погрешность анализа составляет 0,01—0,1 %.

В гравиметрическом анализе используют метод отгонки (вещество отгоняют в виде какого-либо летучего соединения) и метод осаждения из раствора в виде малорастворимого соединения. Методы отгонки используют, например, для определения содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах, а также при анализе карбонатов, некоторых нитратов и других соединений, образующих летучие продукты реакции.

Содержание определяемого компонента находят как разность масс вещества до и после термической обработки.

Чаще в гравиметрическом анализе используют методы осаждения. В этом случае определяют массу осадка, образовавшегося при взаимодействии определяемого компонента с раствором какого-либо реагента (осадителя).

Различают осаждаемую и гравиметрическую формы вещества. Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называют *осаждаемой формой*, а соединение, в виде которого проводят взвешивание, — *гравиметрической формой*. Гравиметрическая форма по составу может отличаться от осаждаемой.

Иногда гравиметрическая и осаждаемая формы являются одним и тем же соединением. Например, при определении ионов Ba^{2+} их осаждают из раствора в виде сульфата бария $BaSO_4$. Этот осадок отделяют от раствора, промывают, прокаливают и взвешивают. При прокаливании происходит удаление воды и летучих примесей, но состав осадка не меняется, т. е. и гравиметрической, и осаждаемой формой является $BaSO_4$.

Гравиметрический анализ с использованием осаждения включает несколько последовательных операций.

1. Осаждение определяемого компонента в виде труднорастворимого соединения (осаждаемой формы).
2. Отделение осадка от раствора фильтрованием.
3. Промывание осадка.
4. Взвешивание осадка до удаления воды или прокаливания, превращающего осадок в подходящую для взвешивания химическую (гравиметрическую) форму.
5. Взвешивание полученного осадка (гравиметрической формы).

Аналитическим сигналом в гравиметрическом методе является масса гравиметрической формы, тогда уравнение связи аналитического сигнала с массой определяемого компонента имеет вид

$$m_r = \frac{m_o}{F},$$

где m_r — масса гравиметрической формы; m_o — масса определяемого компонента; F — аналитический множитель (фактор) гравиметрического анализа.

Аналитический множитель (фактор) гравиметрического анализа представляет собой отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы. При вычислении фактора гравиметрического анализа необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого компонента и гравиметрической формы. Рассмотрим, например, два случая расчета фактора гравиметрического анализа.

Определение содержания алюминия в его растворимых солях основано на осаждении ионов алюминия в виде гидроксида алюминия и получении при прокаливании оксида алюминия. Определяемым компонентом в этой аналитической задаче является алюминий, а гравиметрической формой — оксид алюминия.

Для расчета массы определяемого компонента необходимо предварительно вычислить аналитический множитель F . Схематически изобразим цепочку превращений:



Принимая во внимание, что на один ион алюминия приходится $1/2$ частицы оксида алюминия, рассчитываем

$$F = \frac{M(\text{Al})}{M(1/2 \text{Al}_2\text{O}_3)}$$

и далее

$$m(\text{Al}) = m(\text{Al}_2\text{O}_3)F.$$

Возможны случаи, когда определяемый компонент не входит в состав гравиметрической формы. Например, содержание железа(III) в растворе сульфата железа(III) определяют по массе осадка сульфата бария, полученного из этого раствора. Схематически изобразим цепочку превращений:



При расчете аналитического множителя учитываем, что на два катиона железа(III) приходится три сульфат-иона:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2}{3}[\text{Fe}^{3+}]$$

и далее

$$F = \frac{M(2/3 \text{Fe})}{M(\text{SO}_4^{2-})}$$

3.2. Равновесия в растворах малорастворимых соединений

Реакции осаждения с давних пор использовали в анализе для качественного обнаружения неорганических ионов. В количественном анализе реакции осаждения используют в гравиметрии и осадительном титровании.

Растворение твердого вещества в воде и других растворителях можно рассматривать как два конкурирующих процесса. Первый — *кристаллизация* — результат связывающих взаимодействий в твердом теле. В ходе кристаллизации происходит рост кристалла в среде, содержащей такие же ионы или молекулы, как и его собственные. Второй процесс — *растворение* — результат взаимодействия молекул растворителя с молекулами или ионами на поверхности кристалла, что приводит к разрушению кристаллической решетки и образованию все более и более концентрированного раствора до тех пор, пока не растворится вся твердая фаза, либо пока не установится равновесие между твердой фазой и насыщенным раствором.

Под действием межионных или межмолекулярных сил одиночные ионы или молекулы в растворе вступают в реакции с соседними ионами или молекулами на поверхности твердой фазы. Образование связей между частицами растворенного вещества приводит к образованию осадка. Отметим, что поверхность осадка остается «ненасыщенной», т.е. ионы или молекулы, расположенные на поверхности, используют не все связи, которые потенциально могут образовывать со своим окружением. Вследствие этого на поверхности могут наблюдаться такие явления, как адсорбция, либо процессы, в которых молекулы растворителя взаимодействуют с частицами вещества, расположенными на поверхности, и переносят их от поверхности в фазу раствора.

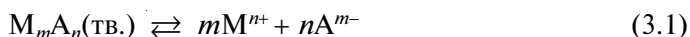
В ионной кристаллической решетке составляющие ее ионы противоположно заряжены и удерживаются электростатическими силами. Вещества с такой кристаллической решеткой, как правило, хорошо растворимы в воде и мало растворимы в неполярных растворителях. Уменьшение растворимости при добавлении к водному раствору органических веществ часто используется в гравиметрическом анализе.

Вещества с решетками, образованными ковалентными связями, как правило, плохо растворимы в воде. Такие решетки составлены из молекулярных групп или комплексов, а не из простых ионов. Эти соединения часто являются слабыми электролитами и легко вступают в реакции комплексообразования в водных растворах. Сведения о строении растворителя и растворенного вещества необходимо учитывать при использовании равновесий осаждения.

В растворе также существует конкуренция между процессами кристаллизации и сольватации. Оба конкурирующих процесса определяют термодинамическое равновесие, которое сдвигается в сторону образования продукта с более низкой энергией. На поверхности твердого вещества постоянно идет обмен частицами растворенного вещества: сколько ионов осаждается, столько же переходит в раствор с поверхности осадка. Такая система называется *гетерогенной*. При достижении равновесия применим закон действующих масс. В 1889 г. В. Нернст (1864 — 1941) впервые определил константу равновесия в гетерогенной системе осадок — раствор — *константу растворимости* (K_s); в литературе также встречается название *произведение растворимости*.

Раствор, содержащий максимальное количество вещества, которое может раствориться в данном количестве растворителя при определенной температуре с образованием устойчивого раствора, называют *насыщенным*. В таком растворе твердая и жидкая фазы находятся в равновесии. Масса растворенного твердого вещества, отнесенная к определенному объему раствора, находящегося в равновесии с избытком твердой фазы, есть *растворимость (S)*. Растворимость может быть выражена в разных единицах: моль/л, мг/мл, мг/л. Растворимость вещества зависит от температуры. Необходимо различать насыщенные и концентрированные растворы. *Концентрированные растворы* — это растворы, концентрация которых приближается к концентрации насыщенного раствора данного вещества.

Рассмотрим равновесие в насыщенном растворе малорастворимого в воде сильного электролита:



Константа равновесия данного процесса определяется выражением

$$K_p = \frac{a_M^m a_A^n}{a_{M_m A_n}}, \quad (3.2)$$

где a_M , a_A , $a_{M_m A_n}$ — активности ионов M^{n+} , A^{m-} и соединения $M_m A_n$ соответственно.

Активность твердого соединения $M_m A_n$ постоянна, поэтому она может быть включена в константу:

$$K_p a_{M_m A_n} = a_M^m a_A^n = K_s. \quad (3.3)$$

Учитывая связь активности ионов с их концентрацией: $a = \gamma C$, где γ — коэффициент активности, можно записать следующее уравнение:

$$K_s = a_M^m a_A^n = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n \gamma_M^m \gamma_A^n = K'_s \gamma_M^m \gamma_A^n, \quad (3.4)$$

где γ_M , γ_A — коэффициенты активности ионов M^{n+} и A^{m-} соответственно.

Величину

$$[M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = K'_s(M_m A_n) \quad (3.5)$$

называют *концентрационным произведением растворимости*. Произведение растворимости — это особая форма константы равновесия, использование которой позволяет рассчитать растворимость данного соединения в воде при определенных условиях.

Если произведение концентраций ионов в растворе будет больше произведения растворимости, то из раствора будет выпадать осадок. При этом концентрация одного из ионов малорастворимого электролита может быть больше концентрации другого иона.

Свойство насыщенного раствора сохранять постоянным произведение концентраций ионов в соответствующих степенях называют *правилом произведения растворимости*. Данное правило позволяет обосновать условия осаждения осадков, вычислить их растворимость. Если в насыщенном растворе растворимость соединения составляет S и концентрации ионов в этом раство-

ре равны $[M^{n+}] = mS$, $[A^{m-}] = nS$, то выражение для произведения растворимости будет иметь вид

$$K'_s(M_m A_n) = [mS]^m [nS]^n = m^m n^n S^{m+n}, \quad (3.6)$$

откуда

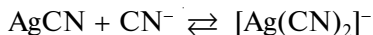
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K'_s(M_m A_n)}{m^m n^n}}. \quad (3.7)$$

Влияние температуры. Если процесс растворения вещества в воде является эндотермическим, то с повышением температуры растворимость вещества увеличивается. Большинство осадков, с которыми встречаются в аналитической химии, принадлежат к этому типу, т. е. их растворимость в горячих растворах больше, чем в холодных. Так, растворимость хлорида свинца(II) при температуре 25 °С равна 10,9 г/л, а при температуре 100 °С — 33,4 г/л.

Даже если растворимость осадка незначительно повышается при увеличении температуры, например как у сульфата бария: при 25 °С — 0,003 г/л, а при 100 °С — 0,004 г/л, осаждение следует проводить из охлажденных растворов.

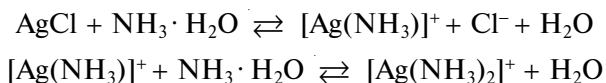
Влияние одноименных ионов. В насыщенном растворе труднорастворимого электролита увеличение концентрации одного из ионов, входящих в состав этого соединения, вызывает выпадение осадка. Это можно объяснить на основании принципа Ле Шателье. Имеем равновесие $M_m A_n(\text{тв.}) \rightleftharpoons mM^{n+} + nA^{m-}$. Если ионы M^{n+} (или A^{m-}) находятся в избытке в растворе, т. е. в концентрациях бóльших, чем необходимо для достижения произведения растворимости, то равновесие сдвигается влево. Таким образом, добавление электролитов, содержащих одноименные общие ионы, приводит к уменьшению растворимости и выпадению осадка.

Влияние реакций комплексообразования. В некоторых случаях при добавлении электролита с одноименными ионами растворимость осадка не только не уменьшается, а наоборот — увеличивается. Это происходит вследствие реакций комплексообразования. Примером служит растворение осадка цианида серебра AgCN в растворе цианида калия KCN :

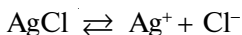


Малорастворимые соединения часто растворяются в реактивах, содержащих ионы или молекулы, способные образовывать координационные соединения с ионами малорастворимого соединения.

Например, в водном растворе аммиака будет происходить растворение осадка хлорида серебра AgCl :



Процессы комплексообразования уменьшают равновесную концентрацию ионов серебра(I) в насыщенном растворе малорастворимого соединения хлорида серебра(I). Равновесие в системе раствор — осадок



смещается вправо и вызывает растворение осадка. Если добавить достаточное количество аммиака, то весь осадок растворится.

Влияние растворителя. При постоянных значениях давления и температуры растворимость вещества определяется его свойствами, а также свойствами и природой растворителя. Многие вещества, хорошо растворимые в воде, плохо растворимы в ряде органических растворителей, и наоборот.

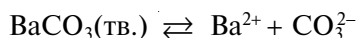
Неводные растворители существенно различаются по свойствам и растворяющей способности. Как правило, полярные вещества растворяются в полярных растворителях, неполярные — в неполярных. Многие соли неорганических кислот и другие полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях (воде, низших спиртах и т. д.) и мало растворяются в неполярных — бензоле, тетрахлорметане и т. д. Соединения с органическими анионами растворяются в неполярных растворителях лучше, чем в воде. Резкой границы не существует, так как не все вещества являются типичными полярными или типично неполярными соединениями.

Введение неводного растворителя в водный раствор обычно понижает растворимость неорганических соединений. На практике это используют для уменьшения растворимости и количественного выделения соединений из раствора. Например, в 100 мл воды при температуре 20 °С растворяется 2,7 г KClO_4 , а в 100 мл 97%-го этилового спирта — 0,0094 г. Поэтому для выделения осадка в исследуемый водный раствор вводят этиловый спирт.

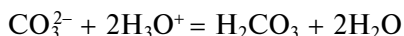
Солевой эффект. Растворимость малорастворимого электролита в присутствии другого хорошо растворимого электролита, не содержащего одноименных ионов, увеличивается. Это явление называют *солевым эффектом*. Посторонние ионы снижают активность ионов осадка, что способствует его растворению. Например, если в раствор над осадком AgCl ввести посторонний электролит Na_2SO_4 , то ионы Ag^+ и Cl^- окружаются оболочками из ионов Na^+ и SO_4^{2-} , которые ослабляют их взаимодействие, что приводит к растворению осадка AgCl .

Влияние pH. Действие какой-либо кислоты на малорастворимые соли сильных кислот (например, соли BaSO_4 , AgCl) аналогично действию сильных электролитов, не имеющих одноименных ионов, т. е. за счет солевого эффекта увеличивается растворимость соли.

Малорастворимые соли слабых кислот растворяются в присутствии более сильных кислот. При взаимодействии аниона слабой кислоты с ионами водорода сильной кислоты образуется малодиссоциированная слабая кислота. Например, при действии на осадок BaCO_3 сильной кислоты равновесие между осадком и ионами:



сдвигается вправо вследствие образования угольной кислоты:



Образовавшаяся угольная кислота разлагается, и выделяется углекислый газ CO_2 . Концентрация ионов CO_3^{2-} уменьшается, и осадок BaCO_3 растворяется.

Действие кислоты на осадок зависит от произведения растворимости малорастворимого соединения и от константы кислотности (K_a) слабой кислоты. Чем больше произведение растворимости малорастворимого соединения и меньше константа кислотности, тем сильнее растворяющее действие добав-

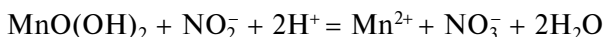
ленной кислоты на осадок. Например, все карбонаты растворимы в сильных кислотах; большинство фосфатов также растворимы в сильных кислотах.

Влияние окислительно-восстановительных реакций. Растворение осадков очень часто связано с протеканием различных окислительно-восстановительных процессов. Такие сульфиды, как CoS, CuS, NiS и другие нерастворимые в хлороводородной или серной кислоте легко растворяются при нагревании в азотной кислоте. Растворение сульфида CuS протекает согласно уравнению



Сущность процесса растворения заключается в том, что отдаваемые в раствор сульфид-ионы окисляются азотной кислотой до серы. Вследствие чего концентрация сульфид-ионов в растворе уменьшается, а концентрация ионов меди(II) возрастает, и осадок сульфида меди(II) растворяется.

Часто для растворения осадка восстанавливают какой-либо элемент, входящий в состав осадка. Например, осадок гидроксида марганца(IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$ не растворяется в серной кислоте. Добавление ионов NO_2^- приводит к растворению $\text{MnO}(\text{OH})_2$ за счет восстановления Mn(IV) до Mn(II):



На практике обычно применяют комбинированные способы растворения. Азотная кислота может одновременно действовать как сильная кислота и как сильный окислитель. В неорганическом анализе для растворения часто используют «царскую водку» — смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот в соотношении 3 : 1. Смесь этих кислот действует как сильный окислитель, как сильная кислота и как комплексообразующий реагент благодаря хлорид-ионам.

Следует помнить, что применять для растворения малорастворимых соединений окислители или восстановители можно только тогда, когда какой-либо компонент осадка способен окисляться или восстанавливаться.

3.3. Основные операции гравиметрии

Отбор навески. От средней пробы отбирают так называемую аналитическую пробу (навеску), масса которой обычно составляет около 1 г. Предварительно оценивают массу навески, взвешивают навеску сначала на теххимических, затем на аналитических весах с точностью до десятитысячной доли грамма.

Растворение навески. После отбора навески и перенесения ее в химический стакан приступают к растворению. Чаще всего в качестве растворителя выбирают воду или кислоты. Оценивая количество растворителя, исходят из того, чтобы в итоге получить раствор определяемого компонента приблизительно 0,5 — 1,0 %-й концентрации. Навеску растворяют обычно при слабом нагревании, не доводя раствор до кипения во избежание разбрызгивания. Если вещество хорошо растворимо, то его растворяют на холоду.

Осаждение. Для уменьшения погрешностей при проведении гравиметрического анализа необходимо создавать условия осаждения, при которых образуются чистые крупнокристаллические осадки.

Образование осадка начинается с формирования зародышей (или центров кристаллизации). Если скорость образования центров кристаллизации небольшая, по сравнению со скоростью роста кристаллов, в растворе образуется небольшое число крупных кристаллов. В случае если скорость образования центров кристаллизации будет превышать скорость роста кристаллов, в растворе образуется больше мелких кристаллов.

Для уменьшения числа центров кристаллизации необходимо уменьшить концентрацию определяемого вещества и увеличить перед началом осаждения его растворимость. С этой целью перед осаждением раствор разбавляют и нагревают. Для увеличения растворимости также вводят электролит (чаще всего — соли аммония) или раствор подкисляют.

Существуют соединения (гидроксид алюминия, гидроксид железа(III) и др.), растворимость осадков которых невозможно увеличить перед осаждением. Такие соединения осаждаются в виде мелкокристаллических или аморфных осадков.

Основной причиной загрязнения осадков является соосаждение. *Соосаждение* — это загрязнение осадка посторонними веществами, которые в данных условиях данным осадителем не осаждаются. Соосаждение может быть вызвано поверхностной адсорбцией (соосажденная примесь находится на поверхности частиц) и окклюзией (соосажденная примесь захвачена внутрь частиц осадка).

Для уменьшения загрязнения осадка за счет поверхностной адсорбции желательнее получать кристаллические осадки (приемами, указанными выше), а не аморфные осадки с сильно развитой поверхностью. Снизить загрязнение удастся путем повышения температуры при осаждении и при промывании осадка.

Наиболее надежным способом уменьшения загрязнения за счет захвата внутрь осадка (окклюзии) примесей является переосаждение или повторное осаждение. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. Содержание примесей во вновь полученном осадке резко снижается.

Целью операции осаждения является количественный перевод определяемого компонента в химическое соединение. Полученный осадок должен быть практически нерастворим. Это значит, что после осаждения и промывания осадка его потери не должны превышать погрешности взвешивания на аналитических весах ($\pm 0,0002$ г). Расчеты показывают, что такие осадки соответствуют $K_s \leq 10^{-12}$. Для уменьшения растворимости обычно добавляют избыток осадителя.

Осадок должен содержать минимальное количество загрязнений и образовываться в форме, удобной для его отделения от раствора фильтрованием и промыванием. Таким требованиям отвечают крупнокристаллические осадки. Они легко фильтруются, имеют меньшую общую поверхность, поэтому посторонние вещества на них адсорбируются мало, их легче отмыть при промывании. Если осадки получаются аморфными (скрытокристаллическими), то они должны быть однородными и скоагулированными, легко и полностью превращаться в гравиметрическую форму.

Зная массу выделенного осадка, можно рассчитать содержание определяемого компонента. Поэтому чем полнее будет выполнено осаждение, тем более точным получится результат анализа.

Абсолютной полноты осаждения достичь невозможно, однако можно уменьшить потери до нескольких сотых долей процента. При выборе осадителя преимущество имеет тот, который образует осадок, обладающий наименьшей растворимостью. При осаждении берут 1,5–2-кратный избыток осадителя, что позволяет уменьшить растворимость осадка в присутствии одноименных ионов.

Созревание осадка. После осаждения осадку дают «созреть». Операция созревания осадка сводится к выдерживанию раствора с осадком при повышенной температуре. Осевший осадок состоит из крупных тяжелых кристаллов. Во взвешенном состоянии над осадком находятся мелкие кристаллы, и они полностью не оседают. В процессе созревания осадка мелкие кристаллы растворяются, а более крупные — растут.

После того как раствор над осадком станет совершенно прозрачным, его проверяют на полноту осаждения. К раствору с отстоявшимся осадком осторожно, по стенке стакана, приливают несколько капель осадителя и следят за местом, куда стекают капли. Если в месте падения капель осадителя в растворе не образуется мути, значит достигнуто полное осаждение.

Фильтрация и промывание осадка. После полного осаждения необходимо тщательно отделить осадок от сопутствующих веществ. Отделяют осадок от раствора декантацией в несколько приемов. *Декантация* — сливание раствора на приготовленный фильтр по стеклянной палочке. При выполнении этой операции, как и всех последующих, нужно обращать особое внимание на то, чтобы не потерять даже малейшей части осадка.

Перевод осадка в гравиметрическую форму. После всех описанных выше операций на фильтре остается практически чистый осадок. Фильтр с осадком подсушивают. Затем в большинстве случаев осадок вместе с фильтром прокаливают. Используемые беззольные фильтры при сгорании образуют очень мало золы, и она не оказывает заметного влияния на массу осадка.

Существует несколько способов прокаливания, но во всех случаях прокаливание продолжают до тех пор, пока масса тигля с осадком перестанет изменяться (по сравнению с предыдущим значением масса изменится не более чем на 0,0002 г). В таких случаях прокаливание считают законченным. Полученная гравиметрическая форма должна соответствовать определенной химической формуле и быть химически устойчивой на воздухе, т. е. мало гигроскопичной, не поглощать диоксид углерода и другие вещества. Чем больше молярная масса гравиметрической формы вещества, тем ниже погрешность взвешивания на аналитических весах.

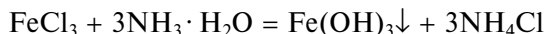
3.4. Примеры использования гравиметрии

Гравиметрический анализ — один из наиболее универсальных количественных химических методов анализа. Он применяется для определения очень многих металлов (катионов) и неметаллов (анионов), составных частей сплавов, руд, силикатов, органических соединений и т. д.

Рассмотрим несколько примеров использования гравиметрического метода.

Определение содержания железа в растворах солей железа(III)

При определении содержания железа в растворах солей ионы Fe^{3+} осаждают в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ действием раствора аммиака NH_4OH :



При прокаливании гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ превращается в безводный оксид железа(III):



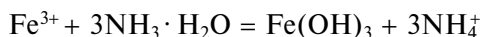
последний является гравиметрической формой. Длительного прокаливании избегают, так как это приводит к частичному восстановлению до Fe_3O_4 .

Полученный гидроксид железа(III) представляет собой типичный аморфный осадок, легко образующий коллоидные растворы. Для быстрой коагуляции образующегося аморфного осадка в раствор предварительно добавляют коагулянт — нитрат аммония. Следует иметь в виду, что при нагревании растворов соли железа(III) сильно гидролизуются с образованием осадка: сначала — $\text{Fe}(\text{OH})_2$, затем — $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадок слизистой консистенции плотно прилипает ко дну и стенкам химического стакана, очень плохо отфильтровывается и промывается. Предотвращают выпадение таких осадков подкислением раствора перед нагреванием. Повышение концентрации ионов водорода в растворе смещает равновесие и препятствует выпадению гидроксидов железа. В дальнейшем кислоту нейтрализуют раствором аммиака. Образующаяся в результате соль играет при осаждении роль электролита-коагулятора.

Аморфные осадки, подобные $\text{Fe}(\text{OH})_3$, лучше осаждают из концентрированных растворов. При этом они получаются менее объемными, хуже адсорбируют посторонние примеси и легче отмываются от них. Особенно тщательно нужно удалять при промывании ионы хлора, так как они могут образовать при прокаливании летучий хлорид железа(III), вследствие чего возможны потери железа.

Пример 3.1. Масса навески хлорида железа(III) равна 2,5024 г. Гравиметрически установлена масса оксида железа(III) — 1,1576 г. Необходимо вычислить массовую долю (%) железа в хлориде железа(III).

Решение. Из уравнений реакций:



получим



следовательно

$$[\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3] = [\text{Fe}^{3+}],$$

тогда

$$F = \frac{M(\text{Fe}^{3+})}{M(\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3)},$$

$$W(\text{Fe}) = F \frac{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{m(\text{FeCl}_3)}$$

Используя данные:

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,67 \text{ г/моль}, \quad M(\text{Fe}^{3+}) = 55,85 \text{ г/моль},$$

находим

$$F = \frac{55,85}{79,84} = 0,6995,$$

$$W(\text{Fe}) = \frac{0,6995 \cdot 1,1576 \text{ г}}{2,5024 \text{ г}} 100\% = 32,36\%.$$

Определение содержания кальция в карбонате кальция

Объект анализа — карбонат кальция, соединение практически нерастворимое в воде. Прежде чем приступать к анализу, необходимо навеску CaCO_3 растворить в кислоте:



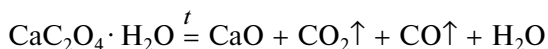
Для количественного определения ионов кальция их осаждают в виде оксалата кальция. Соединение $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выпадает в виде мелкокристаллического осадка, способного проходить сквозь фильтр, что очень усложняет работу. Поэтому осаждение ведут из пересыщенного раствора в кислой среде.

Рассмотрим подробнее происходящие при этом процессы. Если к малорастворимой соли CaC_2O_4 (это соль слабой кислоты) прибавить сильную кислоту, то анионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ будут связываться с протонами H^+ , образуя слабую щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. При достаточно сильном подкислении раствора концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ понизится настолько, что произведение растворимости CaC_2O_4 не будет достигаться и осадок выпадать не будет.

Если, однако, к такому сильнокислому раствору прибавлять по каплям раствор аммиака, то концентрация ионов H^+ будет постепенно понижаться, а концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ будет возрастать. Как только произведение концентраций $[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ превысит произведение растворимости, осадок начнет выпадать. Но поскольку аммиак прибавляют по каплям, концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в растворе повышается постепенно и очень медленно. В результате осаждение происходит из очень слабо пересыщенного относительно CaC_2O_4 раствора, и кристаллы успевают в достаточной степени вырасти. По мере понижения концентрации ионов H^+ в растворе осаждение ионов Ca^{2+} будет становиться все более и более полным.

Расчеты показывают, что практически полным осаждение становится уже при $\text{pH} > 3,3$. Дальнейшее добавление водного раствора аммиака бесполезно. Используя индикатор метиловый оранжевый (показатель титрования 3,8), можно определить момент, когда pH раствора становится равным 4, и прекратить осаждение.

В рассматриваемом примере гравиметрической формой является оксид кальция, образующийся из оксалата $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при прокаливании до $900 - 1200^\circ\text{C}$:



Существенным недостатком оксида кальция CaO как гравиметрической формы является его способность поглощать из воздуха углекислый газ и воду, что требует соблюдения соответствующих предосторожностей при взвешивании. Кроме того, процентное содержание кальция в оксиде CaO (и, следовательно, фактор пересчета) велико. Вследствие этих недостатков оксиду кальция предпочитают карбонат кальция, который получают, уменьшив температуру до 500°C .

Возможно получение еще одной гравиметрической формы — сульфата кальция при обработке оксида кальция раствором серной кислоты. Избыток кислоты удаляют осторожным выпариванием и прокаливанием сухого остатка. Результаты анализа рассчитывают аналогично примеру 3.1.

Гравиметрический анализ относится к весьма точным методам и превосходит по точности титриметрические методы анализа. Относительная погрешность анализа обычно не превышает нескольких десятых процента. Существенными недостатками метода являются большая продолжительность определений и их трудоемкость, намного превосходящие продолжительность и трудоемкость других методов анализа. В настоящее время гравиметрию применяют лишь в тех случаях, когда требуется с высокой точностью определить содержание основного компонента, например при определении концентрации стандартных растворов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Определите сущность гравиметрического анализа.
2. Какие операции включает в себя гравиметрический анализ?
3. В чем различие осаждаемой формы и гравиметрической формы?
4. Какие требования предъявляют к гравиметрической форме?
5. Что является аналитическим сигналом в гравиметрическом методе?
6. Опишите конкурирующие равновесия при растворении твердого вещества в воде.
7. Какая величина описывает равновесие в гетерогенной системе осадок — раствор?
8. Каким образом можно обосновать условия осаждения осадков и вычислить их растворимость?
9. Исходя из того что процесс растворения вещества в воде является эндотермическим, сделайте вывод о необходимости увеличения или уменьшения температуры, чтобы равновесие сместилось в сторону образования осадка.
10. Почему в большинстве гравиметрических определений осаждение проводят из разбавленных, подкисленных и нагретых до определенной температуры растворов?
11. В чем сущность солевого эффекта?
12. При каком соотношении скорости образования центров кристаллизации и скорости роста кристаллов получают крупнокристаллические и мелкокристаллические осадки?
13. Почему при гравиметрических определениях стараются получать крупнокристаллические осадки? Перечислите условия, необходимые для получения крупнокристаллических осадков.
14. В чем сущность явления соосаждения?

15. Какие приемы используют для уменьшения загрязнения осадков?
16. Какие условия соблюдают для получения скрытокристаллических осадков?
17. Назовите преимущества органических осадителей по сравнению с неорганическими.
18. На примере определения содержания железа(III) в растворах солей опишите, каким образом подбирают условия проведения гравиметрического анализа.
19. Сформулируйте недостатки и преимущества гравиметрического метода анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В. Н.* Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. — М. : Химия, 1973.
- Васильев В. П.* Аналитическая химия : в 2 кн. / В. П. Васильев. — М. : Высш. шк., 1989.
- Основы аналитической химии : в 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Издательский центр «Академия», 2010.
- Крешков А. П.* Основы аналитической химии. Кн. 2. Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. — М. : Химия, 1965.
- Отто М.* Современные методы аналитической химии / М. Отто. — М. : Техносфера, 2006.
- Пилипенко А. Т.* Аналитическая химия : в 2 кн. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. — М. : Химия, 1990.
- Пономарев В. Д.* Аналитическая химия. Ч. 1. Теоретические основы. Качественный анализ / В. Д. Пономарев. — М. : Высш. шк., 2001.
- Скуг Д.* Основы аналитической химии : в 2 кн. / Д. Скуг, Д. Уэст ; под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Мир, 1979.

ТИТРИМЕТРИЯ**4.1. Основные понятия**

Титриметрия (фр. *titre* — качество, характеристика; греч. *metreo* — измеряю) — совокупность методов количественного анализа, основанных на проведении стехиометрических химических реакций в растворе, реже — в газовой фазе.

Титриметрический анализ возник как метод нейтрализации. Название «титриметрический анализ» предложено французским физикохимиком Ж. Гей-Люссаком (1778—1850), внесшим большой вклад в развитие этого метода. В XX в. усовершенствовал титриметрический анализ голландский химик-аналитик И. М. Кольтгоф (1894—1997), предложив ряд методов измерения pH растворов, основанных на применении набора цветных кислотно-основных индикаторов или потенциометрических методик. Монография И. М. Кольтгофа «Объемный анализ», впервые вышедшая в 1929 г., в дальнейшем многократно переиздавалась и на протяжении десятков лет служила замечательным учебником для многих поколений химиков во всем мире.

Титрованием называют процесс последовательного контролируемого добавления раствора одного вещества (*титранта**) к раствору другого вещества (*титранда*, или *титруемого вещества*). Чаще всего эксперимент проводят следующим образом: точно известный объем анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу, к нему добавляют небольшими порциями титрант из бюретки (калиброванной стеклянной трубки с клапанным устройством, например краном, на оттянутом конце), тщательно перемешивая раствор в колбе. Массовые титриметрические анализы обычно проводят с помощью титраторов.

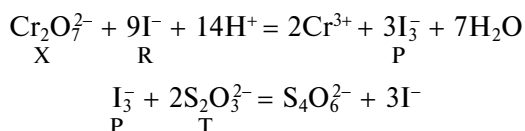
Концентрацию раствора титранта предварительно устанавливают, как правило, с погрешностью, не превышающей нескольких десятых долей процента. При проведении эксперимента можно контролировать либо объем добавляемого титранта, либо его массу, либо физические характеристики титруемого раствора, зависящие от концентрации определяемого вещества, например силу электрического тока, окислительно-восстановительный потенциал, оптическую плотность, электрическую проводимость, количество электричества. Концентрацию определяемого компонента X находят по точно измеренному (обычно с точностью до сотых долей миллилитра) объему рас-

* В титриметрии под словом «титрант» в зависимости от контекста понимают как конкретный реагент, вступающий во взаимодействие с титруемым веществом, так и раствор реагента, добавляемый из бюретки в ходе титрования.

твора титранта Т. В основе расчетов лежит закон химических эквивалентов (см. подразд. 1.2.2).

В аналитической практике часто встречаются случаи, когда определяемый компонент непосредственно не реагирует с титрантом, либо реагирует, но медленно, либо реакция между ними нестехиометрична, либо не существует подходящего способа для определения момента окончания титрования. В таких случаях вместо прямого титрования определяемого компонента прибегают к приемам косвенного титрования (табл. 4.1).

Титрование заместителя (титрование по замещению). Определяемый компонент X путем взаимодействия с реагентом R переводят в какое-либо химическое соединение P, которое непосредственно реагирует с титрантом Т. Например, при иодометрическом определении дихромата калия последний обрабатывают избытком иодида калия и выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия:



Титрование остатка (обратное титрование). К раствору определяемого компонента X прибавляют заведомо избыточное количество вещества реагента R. После достижения химического равновесия непрореагировавший остаток реагента R титруют раствором титранта Т. Например, при алкалиметрическом определении карбоната кальция сначала к нему добавляют избыток раствора хлороводородной кислоты R(изб.), затем остаток кислоты R(ост.) титруют раствором гидроксида натрия:

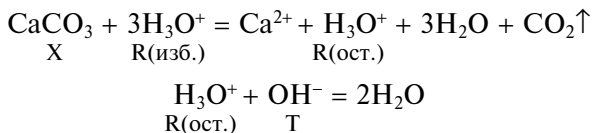
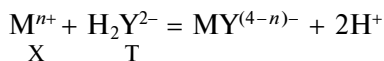


Таблица 4.1

Схемы различных способов титрования

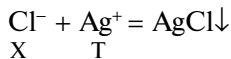
| Способ | Схема | | | | | | |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------|-----|---|---------|---|
| Прямое титрование | <table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td style="width: 50px; text-align: center;">X</td> <td style="width: 50px; text-align: center;">T</td> </tr> </table> | X | T | | | | |
| X | T | | | | | | |
| Титрование заместителя (титрование по замещению) | <table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td style="width: 50px; text-align: center;">X</td> <td style="width: 50px; text-align: center;">R</td> <td style="width: 50px; text-align: center;">...</td> <td style="width: 50px; text-align: center;">P</td> <td style="width: 50px; text-align: center;">T</td> </tr> </table> | X | R | ... | P | T | |
| X | R | ... | P | T | | | |
| Титрование остатка (обратное титрование) | <table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td style="width: 50px; text-align: center;">X</td> <td style="width: 50px; text-align: center;">R(изб.)</td> <td style="width: 50px;"></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">R(ост.)</td> <td style="text-align: center;">T</td> </tr> </table> | X | R(изб.) | | | R(ост.) | T |
| X | R(изб.) | | | | | | |
| | R(ост.) | T | | | | | |

В растворе протекает реакция

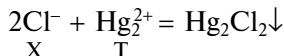


Реакции образования труднорастворимых соединений. Метод титриметрического анализа — *седиметрия (метод осаждения)*.

- *Аргентометрия* — титрование раствором, содержащим ионы Ag^+ :



- *Меркурометрия* — титрование раствором, содержащим ионы Hg_2^{2+} :



При определении органических соединений наряду с приведенными выше используют реакции присоединения, конденсации, замещения и др.

4.3. Уравнение связи в титриметрии

Запишем в общем виде уравнение титриметрической реакции:



Здесь X — определяемый компонент; T — титрант; P, Q — продукты реакции; x, t, p, q — стехиометрические коэффициенты.

В данном случае имеет место прямое титрование — титруемое вещество является одновременно определяемым компонентом. При завершении титрования в момент достижения эквивалентности количество вещества титранта $n_{Tэ}$, добавленного к титруемому раствору, будет равно количеству вещества определяемого компонента n_{X0} , содержащегося в титруемом растворе. Выражая количество вещества через молярную концентрацию и объем раствора, можно записать

$$C(X_{eq})_0 V_{X0} = C(T_{eq})_0 V_{Tэ}, \quad (4.2)$$

где $C(X_{eq})_0$ — исходная молярная концентрация эквивалента раствора определяемого компонента; $C(T_{eq})_0$ — молярная концентрация эквивалента раствора титранта; V_{X0} — исходный объем раствора определяемого компонента; $V_{Tэ}$ — объем раствора титранта, который необходимо добавить для достижения момента эквивалентности; X_{eq}, T_{eq} — эквивалентные частицы определяемого компонента и титранта соответственно.

Из выражения (4.2) получим уравнение связи аналитического сигнала $V_{Tэ}$ с концентрацией определяемого компонента $C(X_{eq})_0$:

$$C(X_{eq})_0 = C(T_{eq})_0 V_{Tэ} / V_{X0} \text{ или } V_{Tэ} = K C(X_{eq})_0, \quad (4.3)$$

где $K = V_{X0} / C(T_{eq})_0$ — коэффициент пропорциональности.

Градуировка аналитического сигнала в титриметрии заключается в нахождении с требуемой точностью коэффициента пропорциональности в уравнении, связывающем измеряемую в ходе эксперимента физическую величину $V_{Tэ}$

с определяемой физической величиной $C(X_{\text{eq}})_0$. Значение коэффициента K можно найти расчетным путем, предварительно определив входящие в него физические величины. Методы анализа, в которых используют такой способ градуировки аналитического сигнала, называют абсолютными.

Большинство титриметрических методик позволяет выполнить анализ с относительной погрешностью, не превышающей 1—2%. При таком значении общей погрешности анализа объема и концентрации растворов нужно измерять с меньшей относительной погрешностью, например 0,1—0,2%, так как погрешности измерения величин, входящих в уравнение связи, могут суммироваться и давать большую погрешность для концентрации определяемого компонента.

Чтобы измерять объем растворов с относительной погрешностью $\pm 0,1\%$, используют калиброванную мерную посуду.

Точную концентрацию (с погрешностью $\pm 0,1—0,2\%$) раствора титранта обычно устанавливают с помощью веществ, называемых *первичными стандартами*. Первичные стандарты должны отвечать следующим требованиям:

- высокая степень чистоты — менее 0,05—0,1% примесей (используемые реактивы должны иметь квалификацию «ч. д. а.» (чистые для анализа) или «х. ч.» (химически чистые));
- соответствие реального химического состава химической формуле (реактив требуемой квалификации либо выпускается промышленно, либо легко подвергается очистке, например перекристаллизацией);
- постоянство химического состава во времени (вещество не должно изменять состав при высушивании, взвешивании, не должно окисляться, поглощать воду и диоксид углерода из воздуха, терять воду при хранении и т. п.);
- большая молярная масса (увеличение молярной массы ведет к уменьшению относительной погрешности взвешивания).

По точной навеске (масса навески должна быть известна с точностью до 4—5 значащих цифр) готовят раствор первичного стандарта, затем титруют его раствором титранта и по результатам титрования рассчитывают концентрацию титранта.

Молярную концентрацию первичного стандарта $C(R)$ рассчитывают по формуле

$$C(R) = \frac{m_R}{M(R)V_k}, \quad (4.4)$$

где m_R — масса навески первичного стандарта; $M(R)$ — молярная масса первичного стандарта; V_k — вместимость мерной колбы.

Массу навески определяют с помощью аналитических весов, которые дают абсолютную погрешность взвешивания $\sim 10^{-4}$ г. При этом чтобы относительная погрешность определения массы навески была на уровне десятых долей процента, масса навески должна составлять не менее нескольких десятых долей грамма. Молярную массу рассчитывают с точностью до четырех-пяти значащих цифр.

Для того чтобы выполнить титриметрическое определение, реакция титрования должна:

- 1) быть стехиометричной;
- 2) протекать быстро;
- 3) быть практически необратимой ($K_p > 10^4—10^6$).

Наряду с соблюдением требований к самой титриметрической реакции должен выполняться еще ряд условий: 1) возможность определения момента эквивалентности с заданной погрешностью; 2) доступность реактивов требуемой чистоты (марки «х. ч.» или «ч. д. а.»); 3) возможность стандартизации раствора титранта.

Для приготовления стандартных растворов можно использовать фиксаныли. *Фиксанал* представляет собой запаянную ампулу, в которую помещено точно известное количество стандартного вещества (твердого реагента или раствора). Для приготовления раствора точной концентрации ампулу разбивают над воронкой, опущенной в мерную колбу, смывают водой содержимое ампулы в мерную колбу и доводят, добавляя воду, объем раствора до метки на горлышке колбы.

В случае если титрант не отвечает требованиям, предъявляемым к первичному стандарту, его используют в качестве вторичного стандарта. *Вторичный стандарт* получают следующим образом: готовят раствор титранта с приблизительной концентрацией, близкой к желаемой, определяют его точную концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандарту. Например, при определении точной концентрации раствора карбоната натрия Na_2CO_3 (~0,05 М) в качестве титранта используют раствор хлороводородной кислоты HCl , которая не отвечает требованиям, предъявляемым к первичному стандарту, являясь летучей жидкостью с небольшой молярной массой. Поэтому готовят раствор HCl приблизительной концентрации $C(\text{HCl}) \approx 0,1$ М и устанавливают его точную концентрацию по другому первичному стандарту — тетраборату натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, приготовленному по точной навеске.

Наиболее часто в практике титриметрического анализа, особенно в учебных лабораториях, применяют следующие стандартные вещества: карбонат натрия Na_2CO_3 , высушенный при температуре 270—300 °С; тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, перекристаллизованный при температуре 60 °С из воды и высушенный; щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перекристаллизованная из хлороводородной кислоты и воды и высушенная; хлорид натрия NaCl , прокаленный при 500—600 °С; дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, высушенный при температуре 130 °С.

Карбонат натрия и тетраборат натрия применяют для стандартизации растворов кислот, щавелевую кислоту — растворов оснований и перманганата калия, хлорид натрия или хлорид калия — растворов нитрата серебра(I), дихромат калия — растворов тиосульфата натрия.

При приготовлении растворов первичного стандарта, титранта и определяемого компонента выполняют предварительные расчеты для оценки массы навесок и концентрации растворов. При выполнении таких расчетов учитывают данные, приведенные в аналитической задаче и методике анализа. Далее приведены примеры таких расчетов.

Пример 4.1. Объектом анализа является смесь солей Na_2CO_3 ($W = 20 - 40\%$) и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($W = 60 - 80\%$). Содержание Na_2CO_3 в смеси определяют ацидиметрическим титрованием. В лаборатории имеется раствор серной кислоты (титрант) с приблизительной концентрацией 0,05 моль/л, раствор метилового оранжевого (индикатор) и мерная посуда: пипетка на 10 мл, бюретка на 25 мл, мерные колбы объ-

емом 100, 250 мл. Оцените массу навески смеси ($m_{см}$), которую нужно взять для приготовления анализируемого раствора в мерной колбе на 100 мл. Оцените массу навески декагидрата тетрабората натрия ($m_{ст}$), которую нужно взять для приготовления стандартного раствора в мерной колбе на 250 мл.

Дано:

$$W(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 20 - 40 \%$$

$$W(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 60 - 80 \%$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,05 \text{ моль/л}$$

$$V_{п} = 10 \text{ мл}$$

$$V_6 = 25 \text{ мл}$$

$$V_{к1} = 100 \text{ мл}$$

$$V_{к2} = 250 \text{ мл}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286,0 \text{ г/моль}$$

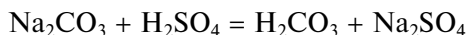
$$M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37 \text{ г/моль}$$

Найти:

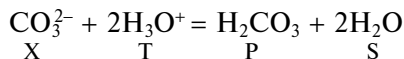
$$m_{см} - ?$$

$$m_{ст} - ?$$

- при титровании определяемого компонента:



в ионной форме:



Основываясь на уравнениях титриметрических реакций, запишем значения факторов эквивалентности эквивалентных частиц:

$$f_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{эKB}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{эKB}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = f_{\text{эKB}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}.$$

Согласно закону химических эквивалентов находим:

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)V_{п} = n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = n_1(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)\bar{V}_{\text{T1}},$$

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)V_{п} = n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n_2(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)\bar{V}_{\text{T2}},$$

где \bar{V}_{T1} , \bar{V}_{T2} — средний объем раствора серной кислоты (титранта), затраченный на титрование раствора первичного стандарта и раствора определяемого компонента соответственно.

Возможен следующий вариант выполнения дальнейших расчетов.

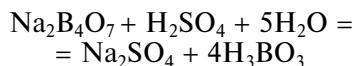
Принимаем, что растворы будем готовить таким образом, чтобы в обоих случаях на титрование расходовался примерно одинаковый объем раствора титранта, т.е. выбираем $\bar{V}_{\text{T1}} \cong \bar{V}_{\text{T2}}$, в этом случае

$$C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx C(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7).$$

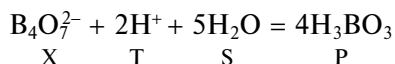
Для получения небольшой относительной погрешности измерения объема титранта задаемся такими концентрациями растворов реагирующих

Решение. При использовании метилового оранжевого фиксируют окончание следующих титриметрических реакций (в общем случае это необходимо обосновать):

- при титровании раствора первичного стандарта:



в ионной форме:



в ходе титрования веществ, чтобы на титрование пошел объем раствора титранта, составляющий от $1/3$ до $2/3$ вместимости используемой бюретки. В нашем случае вместимость бюретки 25 мл. Мы можем выбрать объем титранта из интервала значений от 8,3 мл ($1/3 V_6$) до 16,7 мл ($2/3 V_6$). Выберем значение $\bar{V}_{T1} = \bar{V}_{T2} = 10$ мл. В этом случае $\bar{V}_{T1} = \bar{V}_{T2} = V_{п}$, так как вместимость используемой пипетки составляет 10 мл. В этом случае

$$C(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \approx C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 2C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \\ = 2 \cdot 0,05 = 0,10 \text{ моль/л.}$$

Оценим массу навески декагидрата тетрабората натрия:

$$m_{\text{ст}} = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)M(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_{\text{к}2} = \\ = C(1/2\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_{\text{к}2}.$$

После подстановки исходных данных получим:

$$m_{\text{ст}} = 0,10 \cdot \frac{1}{2} \cdot 381,37 \cdot 250,0 \cdot 10^{-3} \approx 4,8 \text{ г.}$$

Массу навески $m_{\text{см}}$ смеси Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ оценим следующим образом: сначала запишем выражение для молярной концентрации карбоната натрия в анализируемом растворе:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\frac{m_{\text{см}}\bar{W}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} + \frac{m_{\text{см}}\bar{W}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}}{V_{\text{к}1}},$$

где символом \bar{W} обозначено среднее значение содержания соответствующей соли в смеси; затем выразим массу навески смеси:

$$m_{\text{см}} = \frac{C(\text{Na}_2\text{CO}_3)V_{\text{к}1}}{\frac{\bar{W}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} + \frac{\bar{W}(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}},$$

учтем, что $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$ моль/л.

После подстановки исходных данных найдем массу навески смеси карбонатов:

$$m_{\text{см}} = \frac{0,05 \cdot 100,0 \cdot 10^{-3}}{\frac{30 \cdot 10^{-2}}{106,0} + \frac{70 \cdot 10^{-2}}{286,0}} = 0,95 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{\text{см}} = 0,95$ г; $m_{\text{ст}} = 4,8$ г.

Пример 4.2. Объектом анализа является смесь, содержащая щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (60—80 %) и хлорид натрия NaCl (20—40 %). Содержание щавелевой кислоты определяют алкалиметрическим титрованием (титрант — раствор гидроксида натрия). При приготовлении стандартного раствора навеска первичного стандарта ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) массой

1,5245 г растворена в мерной колбе емкостью 200 мл. Для проведения анализа взята мерная посуда: пипетка на 20 мл, бюретка на 50 мл, мерные колбы на 200, 250 мл. Оцените концентрацию раствора титранта и массу навески смеси, которую необходимо взять для анализа. Напишите уравнение титриметрической реакции.

Дано:

$$W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 60 - 80 \%$$

$$W(\text{NaCl}) = 20 - 40 \%$$

$$m_{\text{ст}} = 1,5245 \text{ г}$$

$$V_6 = 50 \text{ мл}$$

$$V_{\text{п}} = 20 \text{ мл}$$

$$V_{\text{к1}} = 200 \text{ мл}$$

$$V_{\text{к2}} = 250 \text{ мл}$$

$$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 45,03 \text{ г/моль}$$

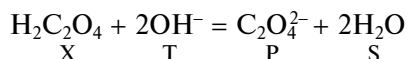
$$M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 63,03 \text{ г/моль}$$

Найти:

$$m_{\text{см}} - ?$$

$$C(\text{NaOH}) - ?$$

Решение. Запишем уравнение титриметрической реакции



Вид титриметрической реакции одинаков для титрования первичного стандарта и определяемого компонента. Согласно закону химических эквивалентов получим

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ан}} V_{\text{п}} = C(\text{NaOH}) \bar{V}_{\text{T1}},$$

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ст}} V_{\text{п}} = C(\text{NaOH}) \bar{V}_{\text{T2}},$$

где индексами «ан», «ст» обозначены анализируемый и стандартный растворы соответственно.

Принимаем (обоснование дано в пример 4.1): $\bar{V}_{\text{T1}} \approx \bar{V}_{\text{T2}} \approx V_{\text{п}}$, тогда

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ан}} \approx C(\text{NaOH}) \approx C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ст}}.$$

Рассчитаем концентрацию щавелевой кислоты в стандартном растворе:

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ст}} = \frac{m_{\text{ст}}}{M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) V_{\text{к1}}},$$

после подстановки исходных данных находим

$$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ст}} = \frac{1,5245}{63,03 \cdot 200,0 \cdot 10^{-3}} = 0,1209 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, можно готовить раствор гидроксида натрия концентрацией примерно 0,12 моль/л.

Оценим массу навески смеси:

$$m_{\text{см}} = \frac{C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{ст}} V_{\text{к2}} M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{W(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)},$$

после подстановки исходных данных получим

$$m_{\text{см}} = \frac{0,12 \cdot 250,0 \cdot 10^{-3} \cdot 45,03}{70 \cdot 10^{-2}} \approx 1,93 \approx 1,9 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{\text{см}} = 1,9 \text{ г}$; $C(\text{NaOH}) = 0,12 \text{ моль/л}$.

При стандартизации раствора титранта можно использовать способ пипетирования и способ отдельных навесок.

Способ пипетирования заключается в параллельном титровании нескольких равных порций (*аликвот*) раствора: $V_{X_1 0}$, $V_{X_2 0}$, $V_{X_3 0}$, отбираемых, как правило, с помощью мерной пипетки. По результатам титрования указанных аликвот: $V_{T_1 \text{э}}$, $V_{T_2 \text{э}}$, $V_{T_3 \text{э}}$ находят среднее арифметическое (\bar{V}_T):

$$\bar{V}_T = \frac{V_{T_1 \text{э}} + V_{T_2 \text{э}} + V_{T_3 \text{э}}}{3}. \quad (4.5)$$

Значение \bar{V}_T используют при расчете концентрации раствора титранта по закону химических эквивалентов.

Способ отдельных навесок состоит в том, что несколько навесок вещества: m_1 , m_2 , m_3 , ..., взятых с помощью аналитических весов, растворяют в небольших объемах растворителя и проводят раздельное титрование каждого полученного раствора. Поскольку массы навесок, хотя точно известны, не одинаковы, объемы растворов титранта $V_{T_1 \text{э}}$, $V_{T_2 \text{э}}$, $V_{T_3 \text{э}}$, ..., пошедшего на их титрование, тоже будут разными. По массам навесок и объемам затраченного раствора титранта рассчитывают соответствующие концентрации $C_1(T)$, $C_2(T)$, $C_3(T)$, ... По найденным значениям вычисляют среднюю концентрацию ($\bar{C}(T)$):

$$\bar{C}(T) = \frac{C_1(T) + C_2(T) + C_3(T)}{3}. \quad (4.6)$$

Число навесок обычно не менее трех. Этот способ более точен по сравнению со способом пипетирования, но гораздо более трудоемок.

При определении карбоната натрия проводят стандартизацию раствора хлороводородной кислоты по декагидрату тетрабората натрия. Для реакции титрования можно записать



$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = C(\text{HCl})V_T, \quad C(\text{HCl}) = \frac{m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V_T}.$$

Используя приведенную выше формулу, по результатам титрования можно рассчитать несколько значений концентрации одного и того же раствора хлороводородной кислоты, а затем найти среднее значение концентрации раствора титранта:

$$m_1 = 0,2113 \text{ г} \rightarrow V_{T_1} = 9,60 \text{ мл} \rightarrow C_1(\text{HCl}) = 0,1154 \text{ моль/л},$$

$$m_2 = 0,1987 \text{ г} \rightarrow V_{T_2} = 9,06 \text{ мл} \rightarrow C_2(\text{HCl}) = 0,1150 \text{ моль/л},$$

$$m_3 = 0,2235 \text{ г} \rightarrow V_{T_3} = 10,20 \text{ мл} \rightarrow C_3(\text{HCl}) = 0,1149 \text{ моль/л},$$

$$\bar{C}(\text{HCl}) = \frac{0,1154 + 0,1150 + 0,1149}{3} = 0,1151 \text{ моль/л}.$$

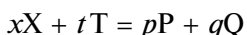
4.4. Теория кривых титрования

Процесс титрования удобно представлять в виде графика зависимости равновесных концентраций титруемого вещества, титранта и продуктов реакции

от количества добавленного титранта в ячейке для титрования (в колбе для титрования и т.п.). По оси ординат обычно откладывают равновесную концентрацию одного из компонентов титриметрической системы, либо отрицательный десятичный логарифм (р-функцию) равновесной концентрации, например $pX = -\lg[X]$, либо какую-то иную величину, им пропорциональную, например рН титруемого раствора ($pH = -\lg[H_3O^+]$). По оси абсцисс чаще всего откладывают объем добавленного раствора титранта (V_T) или физическую величину, ему пропорциональную, называемую степенью оттитрованности (τ). Получающиеся графики, отражающие ход титрования, носят название *кривых титрования*.

Элементы теории кривых титрования

Рассмотрим, как будут изменяться равновесные концентрации компонентов титриметрической реакции в титруемом растворе в зависимости от степени оттитрованности для реакции типа



Введем понятие степени оттитрованности. *Степень оттитрованности* τ есть отношение объема раствора титранта (V_T), добавленного к титруемому раствору, к объему раствора титранта ($V_{Tэ}$), соответствующему достижению момента эквивалентности титриметрической реакции:

$$\tau = \frac{V_T}{V_{Tэ}} = \frac{C(T_{eq})_0 V_T}{C(T_{eq})_0 V_{Tэ}} = \frac{n(T_{eq})}{n(T_{eq})_э} = \frac{n(T_{eq})}{n(X_{eq})_0} = \frac{n'(X_{eq})}{n(X_{eq})_0}, \quad (4.7)$$

где $n'(X_{eq})$ — количество вещества эквивалента компонента X, прореагировавшего с количеством вещества добавленного титранта $n(T_{eq})$.

Степень оттитрованности характеризует:

- $\tau = 0$ — нетитрованный раствор; $V_T = 0$;
- $\tau < 1$ — недотитрованный раствор; $V_T < V_{Tэ}$;
- $\tau = 1$ — оттитрованный раствор; $V_T = V_{Tэ}$;
- $\tau > 1$ — перетитрованный раствор; $V_T > V_{Tэ}$.

В табл. 4.2 показаны области значений степени оттитрованности, при которых компоненты титриметрической реакции преобладают в титруемом растворе. Например, заметная концентрация титранта T возникнет в титруемом растворе только после того, когда титруемый компонент X полностью израсходуется и будет достигнута область перетитрованных растворов ($\tau > 1$). В области недотитрованных растворов ($\tau < 1$) в титруемом растворе присутствуют следовые количества титранта, еще достаточно много титруемого компонента и появилось заметное количество продуктов реакции.

Выведем формулы для расчета равновесных концентраций для областей значений τ , отмеченных в табл. 4.2 знаком «+».

Очевидно, что до начала титрования ($\tau = 0$) равновесная концентрация определяемого компонента будет равна исходной концентрации титруемого вещества $[X] = C(X)_0$.

Компоненты титриметрической реакции, преобладающие в титруемом растворе

| τ | X | T | P | Q | S |
|--------|---|---|---|---|---|
| 0 | + | - | - | - | + |
| < 1 | + | - | + | + | + |
| 1 | - | - | + | + | + |
| > 1 | - | + | + | + | + |

Примечание. S — растворитель (для водных растворов — H₂O); «+» — равновесная концентрация компонента ($\geq 0,001-0,01$ моль/л) сравнима с $C(X)_0$ и (или) $C(T)_0$; «-» — следовые концентрации (на порядок (и более) меньше $C(X)_0$).

В области недотитрованных растворов $0 < \tau < 1$ равновесная концентрация титруемого вещества X будет равна отношению количества вещества компонента X в титруемом растворе к объему раствора V:

$$[X] = \frac{n(X)}{V} = \frac{n(X)_0 - n'(X)}{V_{X0} + V_T}, \quad (4.8)$$

где $n(X)_0$ — исходное количество титруемого вещества; $n'(X)$ — количество вещества компонента X, прореагировавшего с добавленным титрантом; V_{X0} — исходный объем титруемого раствора; V_T — объем добавленного раствора титранта на текущий момент титрования.

Используя выражения (1.13), (4.7), можно записать

$$\tau = \frac{n'(X_{eq})}{n(X_{eq})_0} = \frac{n'(X)/f_{eq}(X)}{n(X)_0/f_{eq}(X)} = \frac{n'(X)}{n(X)_0}. \quad (4.9)$$

Заменим в выражении (4.8) величину $n'(X)$ на $n(X)_0\tau$:

$$[X] = \frac{n(X)_0 - n(X)_0\tau}{V_{X0} + V_T} = \frac{C(X)_0V_{X0} - C(X)_0V_{X0}\tau}{V_{X0} + V_T} = \frac{C(X)_0(1 - \tau)V_{X0}}{V_{X0} + V_T}. \quad (4.10)$$

Отношение объемов $V_{X0}/(V_{X0} + V_T)$ характеризует разбавление исходного титруемого раствора за счет добавления раствора титранта. Введем обозначение:

$$R_X = \frac{V_{X0}}{V_{X0} + V_T}. \quad (4.11)$$

Теперь выражение (4.10) приобретает следующий вид:

$$[X] = C(X)_0(1 - \tau)R_X. \quad (4.12)$$

Выражение (4.11) для расчета разбавления можно преобразовать:

$$R_X = \frac{V_{X0}}{V_{X0} + V_T} = \frac{1}{1 + \frac{V_T}{V_{X0}}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{T\tau}}{V_{X0}}} = \frac{1}{1 + \frac{t}{x} \frac{C(X)_0}{C(T)_0} \tau}, \quad (4.13)$$

так как для реакции типа $xX + tT = pP + qQ$ имеем

$$C(T)_0 V_{T\tau} = \frac{t}{x} C(X)_0 V_{X0}, \quad \frac{V_{T\tau}}{V_{X0}} = \frac{t}{x} \frac{C(X)_0}{C(T)_0}.$$

Из табл. 4.2 видно, что в области недотитрованных растворов в значительных количествах присутствуют продукты титриметрической реакции. Обозначим $n(P)$ — количество вещества продукта, которое получится, когда прореагирует количество вещества $n(X)_0\tau$ титруемого компонента. Тогда с учетом стехиометрии титриметрической реакции можно записать

$$n(P) = \frac{p}{x} n(X)_0 \tau.$$

Получим выражение для равновесной концентрации продукта:

$$[P] = \frac{n(P)}{V} = \frac{\frac{p}{x} n(X)_0 \tau}{V_{X0} + V_T} = \frac{p}{x} C(X)_0 \tau \frac{V_{X0}}{V_{X0} + V_T} = \frac{p}{x} C(X)_0 \tau R_X. \quad (4.14)$$

Для продукта реакции Q расчетная формула будет выглядеть аналогично:

$$[Q] = \frac{n(Q)}{V} = \frac{q}{x} C(X)_0 \tau R_X. \quad (4.15)$$

При достижении момента эквивалентности ($\tau = 1$) в растворе преобладают частицы продуктов реакции, равновесные концентрации которых можно рассчитать по формулам (4.14), (4.15), подставив вместо степени оттитрованности единицу:

$$[P]_{\max} = \frac{p}{x} C(X)_0 R_{X\tau}, \quad [Q]_{\max} = \frac{q}{x} C(X)_0 R_{X\tau}. \quad (4.16)$$

При $\tau > 1$ (область перетитрованных растворов) равновесные концентрации продуктов реакции рассчитывают по формулам, аналогичным формулам (4.16):

$$[P] = \frac{p}{x} C(X)_0 R_X, \quad [Q] = \frac{q}{x} C(X)_0 R_X. \quad (4.17)$$

Значительное количество свободного титранта появится в титруемом растворе только при $\tau > 1$. Равновесную концентрацию титранта можно рассчитать исходя из того, что избыточное количество вещества титранта $n'(T)$ есть разность между общим количеством вещества титранта $n(T)$, добавленного к титруемому раствору, и количеством вещества титранта $n(T)_\tau$, которое было добавлено для достижения момента эквивалентности. Используя выражения (1.13), (4.7), можно записать

$$\tau = \frac{n(T_{\text{eq}})}{n(T_{\text{eq}})_\tau} = \frac{n(T)/f_{\text{eq}}(T)}{n(T)_\tau/f_{\text{eq}}(T)} = \frac{n(T)}{n(T)_\tau}. \quad (4.18)$$

Получим выражение для расчета равновесной концентрации титранта:

$$\begin{aligned}
 [T] &= \frac{n'(T)}{V} = \frac{n(T)_э \tau - n(T)_э}{V_{X0} + V_T} = \frac{n(T)_э (\tau - 1)}{V_{X0} + V_T} = \\
 &= C(T)_0 (\tau - 1) \frac{V_{Tэ}}{V_{X0} + V_T} = C(T)_0 (\tau - 1) R_T, \quad (4.19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [T] &= \frac{n'(T)}{V} = \frac{n(T)_э \tau - n(T)_э}{V_{X0} + V_T} = \frac{\frac{t}{x} C(X)_0 (1 - \tau) V_{X0}}{V_{X0} + V_T} = \\
 &= \frac{t}{x} C(X)_0 (\tau - 1) \frac{V_{X0}}{V_{X0} + V_T} = \frac{t}{x} C(X)_0 (\tau - 1) R_X, \quad (4.20)
 \end{aligned}$$

где R_T , R_X — разбавления, выраженные через добавленный для достижения момента эквивалентности объем раствора титранта и исходный объем титруемого раствора соответственно.

Введенные формулы используют для построения кривых титрования различных веществ. Для дальнейшего применения их удобно внести в табл. 4.3, аналогичную табл. 4.2, для состава титруемого раствора.

Графики зависимостей, которые можно построить с помощью полученных формул, иллюстрирует рис. 4.1.

Графики зависимостей равновесных концентраций компонентов титриметрической реакции от степени оттитрованности называют *кривыми титрования*. На практике чаще используют кривые титрования, построенные в полулогарифмических координатах, как более наглядные. В общем виде пример такой кривой титрования представлен на рис. 4.2.

На каждой кривой титрования имеется две пологих ветви, между которыми находится крутая ее часть, называемая *скачком титрования*. На кривой титрования также имеются две характерные точки: *точка эквивалентности*, соответствующая $\tau = 1$, и *конечная точка титрования*, располагающаяся, как правило, в области скачка титрования.

Таблица 4.3

Формулы для расчета равновесных концентраций компонентов титриметрической реакции

| τ | [X] | [T] | [P] | [Q] |
|--------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0 | $C(X)_0$ | — | — | — |
| < 1 | $C(X)_0(1 - \tau)R_X$ | — | $\frac{p}{x} C(X)_0 \tau R_X$ | $\frac{q}{x} C(X)_0 \tau R_X$ |
| 1 | — | — | $\frac{p}{x} C(X)_0 R_{Xэ}$ | $\frac{q}{x} C(X)_0 R_{Xэ}$ |
| > 1 | — | $\frac{t}{x} C(X)_0 (\tau - 1) R_X$ | $\frac{p}{x} C(X)_0 R_X$ | $\frac{q}{x} C(X)_0 R_X$ |

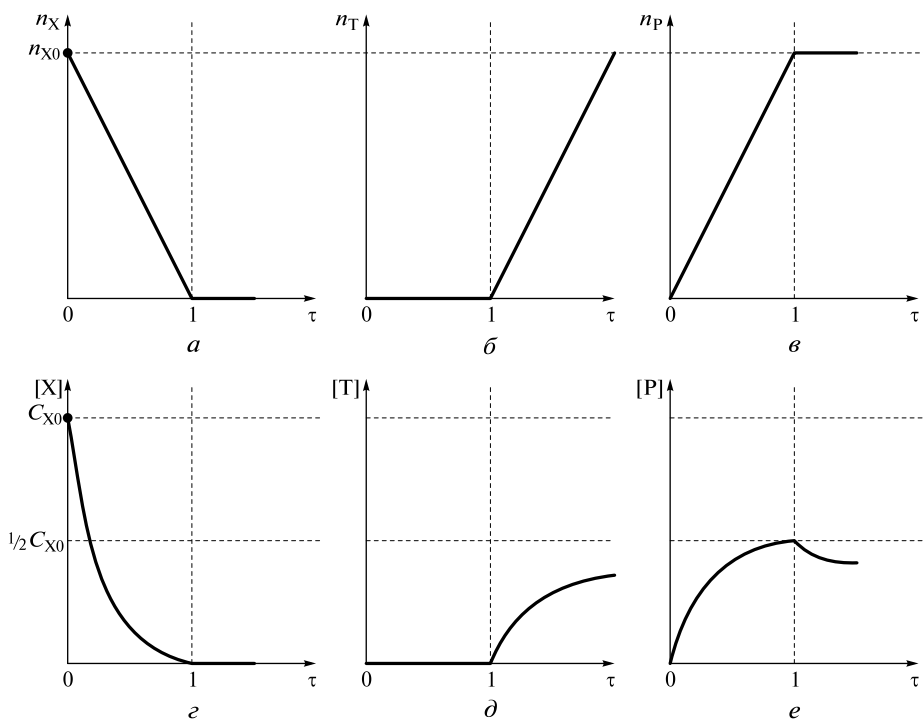


Рис. 4.1. Зависимость количества вещества (*a–в*) и равновесных концентраций (*г–е*) титруемого вещества (*a, г*), титранта (*б, д*) и продуктов реакции (*в, е*) от степени оттитрованности раствора при условии равенства стехиометрических коэффициентов $x = t = p$ и исходных концентраций реагентов $C_{X0} = C_{T0}$

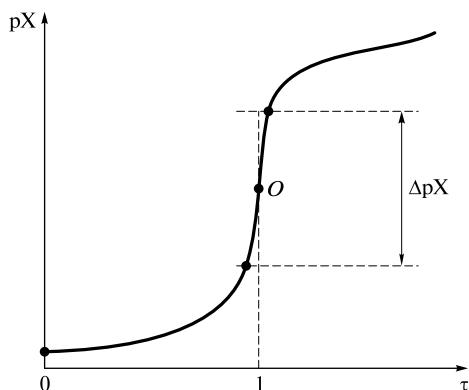


Рис. 4.2. Вид кривой титрования в полулогарифмических координатах (*O* — точка эквивалентности)

Границы скачка титрования задаются максимально допустимой погрешностью определения момента эквивалентности $\Delta_{r\text{Э}}(\%)$:

$$\Delta_{r\text{Э}} = \frac{V_{T,\text{к.т.т}} - V_{T,\text{т.э}}}{V_{T,\text{т.э}}} 10^2 = \frac{V_{T,\text{т.э}} \left(\frac{V_{T,\text{к.т.т}}}{V_{T,\text{т.э}}} - 1 \right)}{V_{T,\text{т.э}}} 10^2 = (\tau_{\text{к.т.т}} - 1) 10^2, \quad (4.21)$$

$$\Delta_{r\text{Э}} \approx (0,1 - 0,2) \Delta_r,$$

где Δ_r — общая погрешность анализа; индексами «к. т. т.», «т. э» обозначены значения V_T в конечной точке титрования и точке эквивалентности соответственно.

Для определения границ скачка титрования задаемся конкретным значением $\Delta_{r\text{Э}}$. Пусть $\Delta_{r\text{Э}} = \pm 0,1 \%$, тогда

$$\tau_{\text{нач}} = 1 - 0,1 : 10^2 = 0,999,$$

$$\tau_{\text{кон}} = 1 + 0,1 : 10^2 = 1,001,$$

где $\tau_{\text{нач}}$, $\tau_{\text{кон}}$ — соответственно начальное и конечное значение степени оттитрованности.

Кривые титрования позволяют: наглядно представить процесс титрования; установить состав титруемого раствора в любой момент титрования; выбрать индикатор, позволяющий провести титрование с заданной погрешностью.

Критерии осуществимости титрования

Знание области резкого изменения значений параметра pX — *области скачка титрования* ΔpX (см. рис. 4.2) — позволяет ответить на вопрос: можно ли выполнить титрование с заданной погрешностью.

Если титрование будет закончено в пределах скачка титрования, т. е. если конечная точка титрования будет лежать между начальной $pX_{\text{нач}}$ и конечной $pX_{\text{кон}}$ точками скачка титрования, то ошибка, обусловленная несовпадением конечной точки титрования и точки эквивалентности, не превысит допустимой (заданной) погрешности определения момента эквивалентности.

Выведем критерий осуществимости титрования для реакций типа $X + T = P$. Примерами титриметрических реакций этого типа могут служить реакции комплексообразования и реакции образования малорастворимых соединений.

Необходимым условием проведения титрования является наличие скачка титрования:

$$\Delta pX = pX_{\text{кон}} - pX_{\text{нач}} > 0. \quad (4.22)$$

Выразим скачок титрования с помощью формул, приведенных в табл. 4.3. Равновесную концентрацию определяемого вещества $[X]$ в области недотитрованных растворов найдем по формуле

$$[X]_{\text{нач}} = C(X)_0 (1 - \tau_{\text{нач}}) R_X. \quad (4.23)$$

Равновесную концентрацию определяемого вещества $[X]$ в области перетитрованных растворов получим с использованием выражения для константы равновесия титриметрической реакции:

$$K_p = \frac{[P]}{[X][T]}, \quad (4.24)$$

$$[X]_{\text{кон}} = \frac{[P]}{K_p [T]} = \frac{C(X)_0 R_X}{K_p C(X)_0 (\tau_{\text{кон}} - 1) R_X} = \frac{1}{K_p (\tau_{\text{кон}} - 1)}. \quad (4.25)$$

Прологарифмируем выражения (4.23), (4.25) и подставим их в (4.22):

$$\Delta pX = \lg K_p + \lg C(X)_0 + \lg(\tau_{\text{кон}} - 1) + \lg(1 - \tau_{\text{нач}}) + \lg R_X > 0. \quad (4.26)$$

Из выражения (4.26) видно, что скачок титрования в первую очередь определяется константой равновесия титриметрической реакции и начальной концентрацией титруемого вещества. С увеличением константы равновесия реакции титрования скачок титрования будет расти.

Обычно при титровании разбавление R_X лежит в интервале от $1/2$ до 1, поэтому логарифм разбавления $\lg R_X$ меняется гораздо меньше логарифма константы равновесия $\lg K_p$ или логарифма начальной концентрации титруемого вещества $\lg C(X)_0$ и им можно в дальнейшем рассмотрении пренебречь.

Преобразуем выражение (4.26):

$$\lg[K_p C(X)_0] > -[\lg(\tau_{\text{кон}} - 1) + \lg(1 - \tau_{\text{нач}})]. \quad (4.27)$$

Значения степени оттитрованности $\tau_{\text{нач}}$ и $\tau_{\text{кон}}$ зависят от допустимой (заданной) погрешности определения момента эквивалентности Δ_{r_3} . Выражения в скобках $(\tau_{\text{кон}} - 1)$ и $(1 - \tau_{\text{нач}})$ при подстановке значений степени оттитрованности численно равны между собой и равны абсолютной погрешности определения момента эквивалентности Δ_{r_3} , выраженной в долях единицы. Подставив Δ_{r_3} в соотношение (4.27), получим количественное выражение условия осуществимости титрования с погрешностью, не превышающей заданного значения, которое будем называть *критерием осуществимости титрования* для реакций типа $X + T = P$:

$$\lg(K_p C(X)_0) > -\lg(\Delta_{r_3})^2. \quad (4.28)$$

Если погрешность определения момента эквивалентности составляет $\Delta_{r_3} = \pm 0,1\%$ (или $\pm 1 \cdot 10^{-3}$), то критерий будет выглядеть следующим образом: $\lg(K_p C(X)_0) > 6$. Если же $\Delta_{r_3} = \pm 1\%$ (или $1 \cdot 10^{-2}$), то $\lg(K_p C(X)_0) > 4$.

В табл. 4.4 представлены критерии осуществимости титрования для титриметрических реакций разных типов. Они могут быть получены аналогичным путем. Тип титриметрической реакции влияет только на вид левой части критерия осуществимости титрования, правая же часть одинакова для всех приведенных случаев. Следует отметить, что эти критерии выведены для случая одноступенчатого титрования.

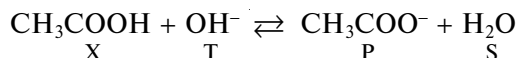
Таблица 4.4

Критерии осуществимости титрования для титриметрических реакций разного типа

| Титриметрическая реакция | Критерий |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| $X + T \rightleftharpoons S$ | $\lg(K_p C^2(X)_0) > -\lg \Delta_{r_3}^2$ |
| $X + T \rightleftharpoons P + S; \quad X + T \rightleftharpoons P$ | $\lg(K_p C(X)_0) > -\lg \Delta_{r_3}^2$ |
| $X + T \rightleftharpoons P + Q$ | $\lg K_p > -\lg \Delta_{r_3}^2$ |

Пример 4.3. Проанализируйте, осуществимо ли титрование раствора уксусной кислоты концентрацией примерно 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия с погрешностью $\Delta_{r_3} = \pm 0,1 \%$.

Решение. Запишем уравнение титриметрической реакции



Тип реакции титрования: $X + T = P + S$.

Вид критерия: $\lg(K_p C(X)_0) > -\lg \Delta_{r_3}^2$.

Подставим в выражение для критерия значения входящих в него величин:

$$\lg(K_p C(X)_0) = \lg(1,75 \cdot 10^9 \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}) = 8,24 > -\lg(0,1 : 100)^2 = 6.$$

Следовательно, титрование осуществимо.

Расчет константы равновесия приведен в примере 4.6.

Пример 4.4. Оцените минимальную концентрацию раствора уксусной кислоты, который можно оттитровать с погрешностью $\Delta_{r_3} = \pm 0,1 \%$.

Решение. Воспользуемся критерием осуществимости титрования, приведенным в примере 4.3. Запишем критерий осуществимости титрования в следующем виде:

$$\lg K_p + \lg C(X)_0 > 6.$$

Подставим числовые данные и рассчитаем минимальное значение концентрации уксусной кислоты:

$$\lg C(X)_0 > 6 - \lg(1,75 \cdot 10^9) = 6 - 9,2 = -3,2,$$

$$C(X)_0 > 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \approx 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

4.5. Кислотно-основное титрование

4.5.1. Кислотно-основное равновесие

Наиболее пригодной для количественного описания кислотно-основных процессов в химическом анализе является теория Бренстеда—Лоури (1923). Согласно этой теории *кислоты* — это молекулы или ионы, способные отдавать протоны H^+ (доноры протонов), *основания* — это молекулы или ионы, способные принимать протоны (акцепторы протонов). В растворе протоны вступают в химическое взаимодействие с молекулами растворителя (в воде при этом образуются ионы гидроксония H_3O^+ и более сложные химические частицы).

Вещества, которые могут выступать как донорами, так и акцепторами протонов, называют *амфолитами*. Типичным амфолитом является вода, диссоциирующая в соответствии с уравнением



Примером амфолитов могут служить частично депротонированные кислоты: HCO_3^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} .

Концентрация ионов гидроксония H_3O^+ в водном растворе может изменяться в очень широком диапазоне, различаясь на много порядков. Поэтому более удобным представляется использование показателей рН или рОН:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+], \quad (4.30)$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 14 - \text{pH}. \quad (4.31)$$

Если к уравнению автопротолиза воды (4.29) применить закон действующих масс, то получим выражение, называемое *ионным произведением воды*:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]. \quad (4.32)$$

Прологарифмируем выражение (4.32) и умножим правую и левую части на -1:

$$-\lg K_w = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] + (-\lg[\text{OH}^-]).$$

Обозначив $-\lg$ латинской буквой р, получим

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}. \quad (4.33)$$

Как и любая константа равновесия, величина K_w зависит от температуры (табл. 4.5).

Далее по тексту, если не оговорено особо, значения констант приведены для температуры 295 К.

Концентрацию катионов гидроксония в воде можно рассчитать с помощью константы автопротолиза. Из уравнения реакции (4.29) следует, что в воде $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$. Используя выражение (4.32), получим: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$. Отсюда можно записать формулу для расчета концентрации катионов гидроксония в воде:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w}. \quad (4.34)$$

При температуре 22 °С значение рН чистой воды составляет 7,00, при 100 °С — 6,07. Значение рН характеризует степень кислотности или основности раствора:

- кислотная среда рН < 7;
- нейтральная среда рН 7;
- щелочная среда рН > 7.

Таблица 4.5

Зависимость константы автопротолиза воды K_w от температуры

| Температура, °С | K_w , моль ² ·л ⁻² | $\text{p}K_w$ |
|-----------------|--------------------------------------------|---------------|
| 10 | $0,36 \cdot 10^{-14}$ | 14,4 |
| 18 | $0,74 \cdot 10^{-14}$ | 14,1 |
| 22 | $1,00 \cdot 10^{-14}$ | 14,0 |
| 50 | $5,60 \cdot 10^{-14}$ | 13,2 |
| 100 | $74 \cdot 10^{-14}$ | 12,1 |

Измерить значение рН можно различными способами. Для ориентировочной оценки рН можно использовать *индикаторы* — вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от кислотности среды. Более точные результаты дают электрохимические методы с использованием ряда электродов, потенциал которых строго зависит от концентрации (активности) ионов гидроксония. Наиболее часто для определения рН применяют стеклянный электрод, но есть и другие: например, водородный электрод (платиновый электрод в атмосфере водорода), хингидронный электрод и др. (см. гл. 7).

Для количественного описания силы кислот и оснований служат константы кислотности (K_a) и константы основности (K_b). В общем случае для кислоты НА и основания A^- можно записать уравнения реакций протолитиза и выражения для констант следующим образом:



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}, \quad (4.36)$$



$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}. \quad (4.38)$$

Произведение констант K_a и K_b для сопряженной кислотно-основной пары равно ионному произведению воды K_w :

$$K_a K_b = \frac{[A^-][H_3O^+][HA][OH^-]}{[HA][A^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w. \quad (4.39)$$

Связь между константами можно представить в следующем виде:

$$pK_w = pK_a + pK_b. \quad (4.40)$$

Принято условно разделять кислоты и основания на группы, которые приведены в табл. 4.6.

Диссоциацию слабой кислоты НА характеризует *степень диссоциации* α , которая определяется отношением

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_0} = \frac{C_0 - [HA]}{C_0}. \quad (4.41)$$

Таблица 4.6

Классификация кислот и оснований по силе

| Соединения | pK_a |
|------------------------------------------------|--------------|
| Очень сильные кислоты (очень слабые основания) | $< -1,7$ |
| Умеренно сильные кислоты (слабые основания) | $-1,7 - 4,5$ |
| Умеренно слабые кислоты (слабые основания) | $4,5 - 9,0$ |
| Слабые кислоты (умеренно сильные основания) | $9,0 - 15,7$ |
| Очень слабые кислоты (очень сильные основания) | $> 15,7$ |

В выражении (4.41):

$$C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-].$$

Найдем связь между степенью диссоциации и константой кислотности:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha C_0 \alpha C_0}{C_0 - \alpha C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}. \quad (4.42)$$

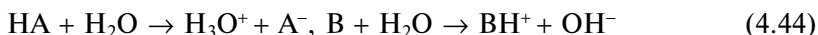
При выполнении преобразований использованы соотношения (4.35), (4.36), (4.41). Было учтено, что в соответствии с уравнением реакции протолиза (4.35) при достижении равновесия имеем $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Для слабых кислот ($\alpha \ll 1$), как следует из уравнения (4.42), будет справедливо приближенное выражение

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}. \quad (4.43)$$

4.5.2. Титрование сильных кислот и сильных оснований

В водных растворах сильных кислот HA и сильных оснований B протолитические равновесия смещены в сторону образования катионов гидроксония и анионов гидроксила:



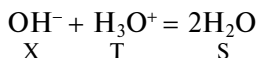
Поэтому уравнение титриметрической реакции во всех случаях будет иметь один и тот же вид



В химических реакциях, используемых для проведения титрования, равновесие смещено в сторону продуктов реакции. Константы равновесия имеют порядок $> 10^4$. Поэтому в уравнениях титриметрических реакций будем писать знак равенства. Во многих случаях стехиометрические коэффициенты в титриметрических реакциях равны единице. Рассмотрим построение кривой титрования на конкретном примере.

Пример 4.5. Раствор гидроксида натрия концентрацией приблизительно 0,10 моль/л титруют раствором хлороводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/л. Требуется вывести формулы для расчета pH титруемого раствора и построить кривую титрования в координатах $\text{pH} = f(\tau)$.

Решение. 1. Оценим осуществимость титрования. Запишем уравнение титриметрической реакции и введем обозначения:



Рассчитаем константу равновесия титриметрической реакции:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{\text{const}}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Обозначим

$$K_p = \frac{K}{\text{const}}$$

и найдем значение K_p :

$$K_p = \frac{1}{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{14}.$$

При расчете константы равновесия мы учли тот факт, что концентрация частиц H_2O в воде как растворителя в ходе титрования существенно меняться не будет.

Оценим осуществимость титрования с погрешностью определения момента эквивалентности Δ_{τ} , равной $\pm 0,1\%$. Для реакции титрования типа $X + T \rightleftharpoons S$ критерий осуществимости титрования будет иметь такой вид: $\lg(K_p C^2(X)_0) > 6$. Подставим значения величин, входящих в критерий:

$$\lg(K_p C^2(X)_0) = \lg[1,0 \cdot 10^{14} \cdot (0,10)^2] = \lg(1,0 \cdot 10^{12}) = 11.$$

Поскольку $11 > 6$, то критерий выполняется и титрование с погрешностью $\pm 0,1\%$ осуществимо.

2. Определим исходные условия проведения титрования. При растворении из одной частицы HCl получается одна частица H_3O^+ и из одной частицы NaOH получается одна частица OH^- . В соответствии с введенными обозначениями: $X \equiv \text{OH}^-$, $T \equiv \text{H}_3\text{O}^+$. Поэтому можем записать:

$$C(X)_0 = [\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) \approx 0,10 \text{ моль/л},$$

$$C(T)_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = C(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ моль/л}.$$

Начальный объем титруемого раствора V_{X0} в задании на расчет кривой титрования не указан.

3. Получим формулы для расчета $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в титруемом растворе.

Не титрованный раствор: $\tau = 0$. В начальный момент титрования имеем водный раствор гидроксида натрия. В растворе преобладают ионы OH^- , Na^+ и молекулы H_2O : $C(\text{OH}^-) \approx 0,10$ моль/л; $\text{pOH} = -\lg 0,10 = 1,0$; $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,0 = 13$.

Можно рассчитать pH титруемого раствора иначе:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-13}) = 13.$$

Как и следовало ожидать, расчет показал, что в начале титрования имеем сильнощелочной раствор.

Не до титрованный раствор: $0 < \tau < 1$. В титруемом растворе преобладают частицы: OH^- , H_2O , Na^+ , Cl^- .

Значение pH титруемого раствора будут определять остающиеся гидроксид-ионы. Для расчета их концентрации можно воспользоваться формулами, выведенными в подразд. 4.4 и приведенными в табл. 4.3:

$$[\text{OH}^-] \equiv [X] = C(X)_0(1 - \tau)R_X.$$

Для расчета точки кривой титрования достаточно подставить значе- ние степени оттитрованности в формулу. Например, выберем значение степени оттитрованности τ , равным 0,5, тогда

$$[\text{OH}^-] = 0,10(1 - 0,5) \frac{1}{1 + \frac{0,10}{0,1000} 0,5} = 0,033 \text{ моль/л,}$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,033 = 1,5; \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1,5 = 12,5.$$

Оттитрованный раствор: $\tau = 1$. Значение pH титруемого рас- твора определяется ионами H_3O^+ , возникающими в растворе за счет ав- топротолиза воды. Значение pH может быть рассчитано из константы ионного произведения воды (4.34):

$$\text{pH} = \text{p}K_w = -\lg(1,00 \cdot 10^{-14}) = 7,0,$$

т.е. при достижении момента эквивалентности в титруемом растворе будет нейтральная среда.

Перетитрованный раствор: $\tau > 1$. В титруемом растворе пре- обладают частицы: H_3O^+ , H_2O , Na^+ , Cl^- . Значение pH определяется избыточной концентрацией добавленной кислоты. Воспользуемся форму- лами, приведенными в табл. 4.3:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \equiv [\text{T}] = C(X)_0(\tau - 1)R_X.$$

Пусть $\tau = 1,01$, тогда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10(1,01 - 1) \frac{1}{1 + \frac{0,10}{0,1000} 1,01} \approx 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; pH} = 3,3.$$

Полученные формулы для расчета кривой титрования приведены в табл. 4.7.

Вид кривой титрования гидроксида натрия хлороводородной кисло- той представлен на рис. 4.3. Кривая титрования симметрична относи- тельно точки эквивалентности, которая совпадает с точкой нейтрально- сти (pH 7).

Таблица 4.7

Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в титруемом растворе при титровании сильного основания сильной кислотой

| τ | X | T | S | $[\text{H}_3\text{O}^+]$ |
|--------|---------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 0 | OH^- | — | H_2O | $K_w/C(X)_0$ |
| < 1 | OH^- | — | H_2O | $K_w/[C(X)_0(1 - \tau)R_X]$ |
| 1 | — | — | H_2O | $\sqrt{K_w}$ |
| > 1 | — | H_3O^+ | H_2O | $C(X)_0(\tau - 1)R_X$ |

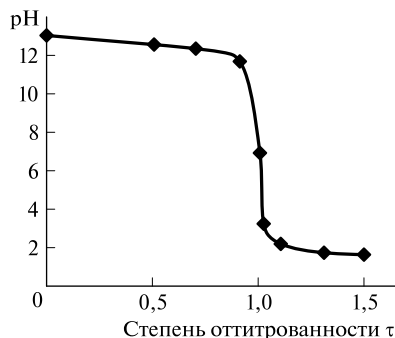


Рис. 4.3. Кривая титрования раствора гидроксида натрия (0,10 моль/л) раствором хлороводородной кислоты (0,1000 моль/л)

Таблица 4.8

Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония $[H_3O^+]$ в титруемом растворе при титровании сильной кислоты сильным основанием

| τ | X | T | S | $[H_3O^+]$ |
|--------|----------|--------|--------|-----------------------------|
| 0 | H_3O^+ | — | H_2O | $C(X)_0$ |
| < 1 | H_3O^+ | — | H_2O | $C(X)_0(1 - \tau)R_X$ |
| 1 | — | — | H_2O | $\sqrt{K_w}$ |
| > 1 | — | OH^- | H_2O | $K_w/[C(X)_0(\tau - 1)R_X]$ |

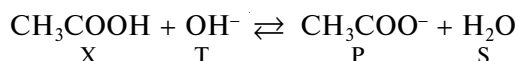
В табл. 4.8 приведены формулы для расчета кривой титрования сильной кислоты сильным основанием. Их вывод может быть выполнен аналогично выводу формул для кривой титрования сильного основания сильной кислотой (см. пример 4.5).

4.5.3. Титрование слабых кислот и слабых оснований

Процесс титрования слабых кислот и слабых оснований рассмотрим на примере уксусной кислоты.

Пример 4.6. Раствор уксусной кислоты ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$) концентрацией приблизительно 0,10 моль/л титруют раствором гидроксида натрия концентрацией 0,1000 моль/л. Требуется вывести формулы для расчета pH титруемого раствора и построить кривую титрования в координатах $pH = f(\tau)$.

Решение. 1. Запишем уравнение титриметрической реакции и введем обозначения:



Для водного раствора уксусной кислоты концентрацией 0,10 моль/л степень диссоциации в соответствии с выражением (4.43) составит

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-1}}} = 1,32 \cdot 10^{-2}.$$

Лишь 1,32 % уксусной кислоты в этих условиях находится в диссоциированном состоянии (в форме ацетат-ионов), а основная ее доля — 98,7 % в виде недиссоциированных молекул.

Рассчитаем константу равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,75 \cdot 10^9.$$

При расчете константы равновесия мы умножили числитель и знаменатель на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и заменили равновесные концентрации на константы кислотности и автопротолиза воды.

Титрование уксусной кислоты возможно с погрешностью определения момента эквивалентности Δ_{p} , равной $\pm 0,1$ % (см. пример 4.3).

2. Определим исходные условия проведения титрования. При растворении из одной частицы NaOH получается одна частица OH^- . В соответствии с введенными обозначениями: $T \equiv \text{OH}^-$. Поэтому можем записать

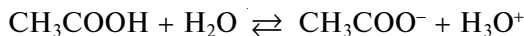
$$C(T)_0 = [\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ моль/л},$$

$$C(X)_0 = C(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 0,10 \text{ моль/л}.$$

Начальный объем титруемого раствора V_{X0} в задании на расчет кривой титрования не указан.

3. Получим формулы расчета pH для различных областей кривой титрования.

Нетитрованный раствор: $\tau = 0$. В начальный момент титрования имеем водный раствор уксусной кислоты. Частицы, преобладающие в титруемом растворе: CH_3COOH , H_2O . Значение pH раствора будет определяться протолизом уксусной кислоты:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

Если пренебречь автопротолизом воды, то можно записать:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Запишем уравнение материального баланса:

$$C(X)_0 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-].$$

Найдем связь между константой кислотности и равновесной концентрацией катионов гидроксония:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(X)_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Поскольку степень диссоциации уксусной кислоты менее 5 %, концентрацией катионов гидроксония в знаменателе можно пренебречь. В этом случае:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(X)_0}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C(X)_0},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C(\text{CH}_3\text{COOH})_0} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = -\lg(1,32 \cdot 10^{-3}) \approx 2,9.$$

Недотитрованный раствор: $0 < \tau < 1$. В титруемом растворе преобладают химические частицы: CH_3COOH , CH_3COO^- , H_2O , Na^+ . Значение pH титруемого раствора будет определяться равновесием протолиза уксусной кислоты. При этом равновесная концентрация катионов гидроксония не будет равна равновесной концентрации ацетат-ионов: $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{CH}_3\text{COO}^-]$. Получим формулу для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония из выражения для константы кислотности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a \frac{[\text{X}]}{[\text{P}]} = K_a \frac{C(X)_0(1-\tau)R_X}{C(X)_0\tau R_X} = K_a \frac{1-\tau}{\tau}.$$

Уксусная кислота является титруемым веществом X, ацетат-ионы — продуктом P, поэтому можно воспользоваться формулами, приведенными в табл. 4.3:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \equiv [\text{X}] = C(X)_0(1-\tau)R,$$

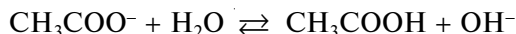
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \equiv [\text{P}] = C(X)_0\tau R.$$

Равновесная концентрация катионов гидроксония в недотитрованных растворах будет зависеть только от степени оттитрованности и константы кислотности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{1-\tau}{\tau}.$$

При степени оттитрованности 0,5 по равновесной концентрации катионов гидроксония можно определить константу кислотности титруемой кислоты.

Оттитрованный раствор: $\tau = 1$. Титруемый раствор представляет собой раствор слабого основания — ацетата натрия. Значение pH раствора определяется ионами OH^- , возникающими за счет протолиза ацетат-ионов:



По аналогии с раствором уксусной кислоты можно получить выражение для расчета равновесной концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Воспользуемся формулами для равновесной концентрации продукта титриметрической реакции, приведенными в табл. 4.3:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \equiv [\text{P}] = C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}$$

После подстановки выражения для $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ формула для расчета $[\text{OH}^-]$ будет выглядеть следующим образом:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}$$

или

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}} = \sqrt{\frac{K_w K_w}{K_b C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}}$$

Константу основности ацетат-ионов рассчитаем из справочных данных по константе кислотности уксусной кислоты:

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}$$

Значение K_b для ацетат-ионов указывает на то, что они являются очень слабым основанием (см. табл. 4.6). Рассчитаем значение разбавления:

$$R_{\text{X}_3} = \frac{V_{\text{X}_0}}{V_{\text{X}_0} + V_{\text{T}}} = \frac{1}{1 + \frac{C(\text{X})_0}{C(\text{T})_0} \tau} = \frac{1}{1 + \frac{0,10}{0,1000} 1} = 0,5$$

Теперь можно рассчитать $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и pH титруемого раствора при достижении момента эквивалентности:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C(\text{X})_0 R_{\text{X}_3}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 0,5}} = 1,87 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg(1,87 \cdot 10^{-9}) = 8,8.$$

В данном случае, в отличие от титрования сильных кислот и сильных оснований, при достижении момента эквивалентности среда не будет нейтральной, а в результате наличия слабого основания будет слабощелочной.

Перетитрованные растворы: $\tau > 1$. В титруемом растворе преобладают химические частицы: OH^- , H_2O , Na^+ , CH_3COO^- . В области перетитрованных растворов основной вклад в изменение pH будет вносить избыток добавленного сильного основания. Воспользуемся формулой для равновесной концентрации титранта, приведенной в табл. 4.3:

$$[\text{OH}^-] \equiv [\text{T}] = C(\text{X})_0(\tau - 1)R_{\text{X}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{C(\text{X})_0(\tau - 1)R_{\text{X}}}$$

Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония $[H_3O^+]$ в титруемом растворе при титровании слабой кислоты сильным основанием

| τ | X | T | P | S | $[H_3O^+]$ |
|--------|------------|--------|-------------|--------|-----------------------------------------|
| 0 | CH_3COOH | — | — | H_2O | $\sqrt{K_a C(X)_0}$ |
| < 1 | CH_3COOH | — | CH_3COO^- | H_2O | $K_a \frac{1-\tau}{\tau}$ |
| 1 | — | — | CH_3COO^- | H_2O | $\sqrt{\frac{K_w K_a}{C(X)_0 R_{X_3}}}$ |
| > 1 | — | OH^- | CH_3COO^- | H_2O | $K_w / [C(X)_0 (\tau - 1) R_{X_3}]$ |

Формулы для расчета pH раствора при титровании слабой кислоты сильным основанием приведены в табл. 4.9.

Вид кривой титрования уксусной кислоты гидроксидом натрия представлен на рис. 4.4.

Формулы для расчета pH титруемого раствора при титровании слабого основания сильной кислотой приведены в табл. 4.10. Они могут быть получены путем аналогичных приведенным выше рассуждений и преобразований.

Следует отметить, что вблизи точки эквивалентности (например, при $\tau \leq 0,999$) вычисления по формулам, приведенным в таблицах 4.9, 4.10, не дают правильного результата, так как концентрация слабой кислоты или слабого основания становится слишком малой, чтобы пренебречь влиянием автопротолиза воды.

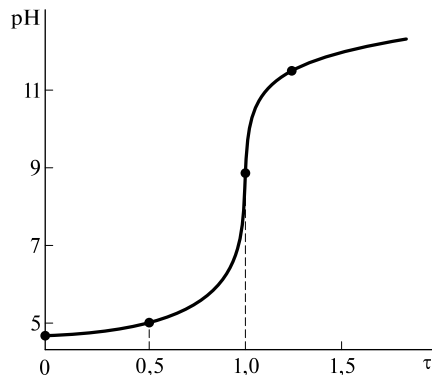


Рис. 4.4. Кривая титрования раствора уксусной кислоты (0,10 моль/л) раствором гидроксида натрия (0,1000 моль/л)

Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония $[H_3O^+]$ в титруемом растворе при титровании слабого основания сильной кислотой

| τ | $[H_3O^+]$ |
|--------|-------------------------------------------------------------------|
| 0 | $\frac{K_w}{\sqrt{K_b C(X)_0}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C(X)_0}}$ |
| < 1 | $\frac{K_w}{K_b \frac{1-\tau}{\tau}} = K_a \frac{\tau}{1-\tau}$ |
| 1 | $\sqrt{K_a C(X)_0 R_{Xэ}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C(X)_0 R_{Xэ}}$ |
| > 1 | $C(X)_0(\tau - 1)R_X$ |

4.5.4. Выбор индикатора

Для определения момента окончания титрования (конечной точки титрования) широко используют вещества, называемые индикаторами. *Кислотно-основные индикаторы* — это красители (слабые органические кислоты и основания), изменяющие свою окраску в зависимости от pH титруемого раствора. Причиной изменения окраски индикатора является изменение структуры молекул индикатора. На рис. 4.5 показано изменение цепочки сопряженных

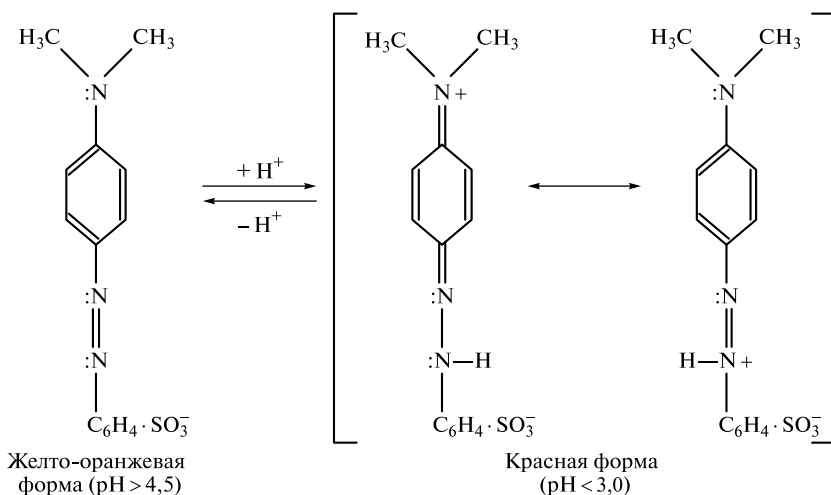
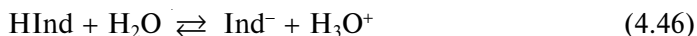


Рис. 4.5. Кислотная и основная формы индикатора метилового оранжевого

связей (чередующихся двойных и одинарных связей) при переходе от основной к кислотной форме молекулы индикатора метилового оранжевого.

Схематически равновесие в растворе индикатора можно представить как кислотно-основную реакцию:



$$K_{a\text{Ind}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}, \quad (4.47)$$

где $K_{a\text{Ind}}$ — константа кислотности индикатора.

Преобразуем выражение (4.47):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a\text{Ind}} \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (4.48)$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{a\text{Ind}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}. \quad (4.49)$$

Человеческий глаз способен различать переход окраски, когда соотношение концентраций окрашенных форм индикатора изменяется примерно от 1 : 10 до 10 : 1. При этих отношениях концентраций интервал перехода окраски индикатора можно выразить следующим образом:

$$\Delta\text{pH}_{\text{Ind}} = \text{p}K_{a\text{Ind}} \pm 1. \quad (4.50)$$

Например, оценим интервал перехода окраски индикатора метилового оранжевого ΔpH , учитывая, что его константа кислотности $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{нач}} = 2 \cdot 10^{-4} \frac{10}{1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, } \text{pH}_{\text{нач}} = 2,7,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{кон}} = 2 \cdot 10^{-4} \frac{1}{10} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } \text{pH}_{\text{кон}} = 4,7,$$

$$2,7 \leq \Delta\text{pH} \leq 4,7.$$

На практике индикатор метиловый оранжевый изменяет окраску титруемого раствора в интервале pH от 3,1 до 4,4.

Значение pH титруемого раствора, при котором окраска титруемого раствора изменяется наиболее резко, называют *показателем титрования* pT_{Ind} . Значение показателя титрования, как правило, лежит в середине области перехода окраски индикатора; например, для метилового оранжевого $\text{pT} = 4,0$.

Выбирают индикатор для титрования таким образом, чтобы интервал перехода окраски индикатора принадлежал области скачка титрования (см. подразд. 4.4):

$$\Delta\text{pH}_{\text{Ind}} \in \Delta\text{pH}. \quad (4.51)$$

Приближенным условием выбора индикатора будет примерное равенство pH в точке эквивалентности и pT индикатора:

$$\text{pT}_{\text{Ind}} \approx \text{pH}_{\text{т.э.}} \quad (4.52)$$

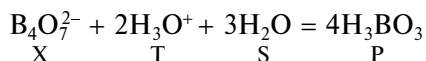
Границы скачка титрования определяются заданной погрешностью титрования, которую обычно выбирают в интервале от $\pm 0,1$ до $\pm 1\%$. Чем жестче требования к точности титрования, тем уже скачок, тем более ограничен выбор индикаторов.

Не всегда удается подобрать индикатор, окраска которого изменяется вблизи точки эквивалентности. В результате титрование заканчивается либо раньше, либо позже достижения момента эквивалентности, и возникает систематическая погрешность. Правильный выбор индикатора позволяет свести погрешность к минимуму. Полезно уметь рассчитывать погрешности определения конечной точки титрования с выбранным индикатором.

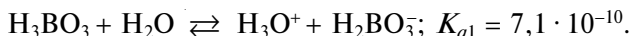
Пример 4.7. Требуется рассчитать погрешность титрования раствора декагидрата тетрабората натрия ($0,05$ моль/л) раствором хлороводородной кислоты ($0,1000$ моль/л) с индикатором метиловым оранжевым.

Решение. Сначала ответим на вопрос: перетитруем или недотитруем раствор, используя индикатор метиловый оранжевый. Для этого нужно рассчитать рН в точке эквивалентности.

Запишем уравнение титриметрической реакции и введем обозначения:



При достижении момента эквивалентности в титруемом растворе будут преобладать химические частицы: H_3BO_3 , H_2O , Na^+ , Cl^- . Значение рН раствора будет определяться протолизом слабой кислоты:



Рассчитаем значение рН, соответствующее точке эквивалентности:

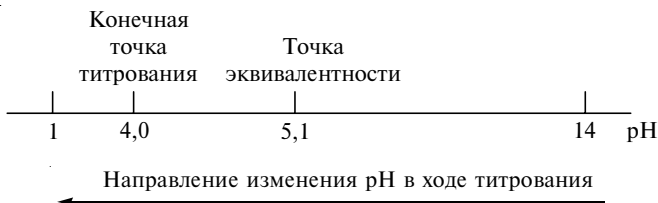
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C(\text{H}_3\text{BO}_3)},$$

$$C(\text{H}_3\text{BO}_3) \equiv [\text{P}] = \frac{p}{x} C(\text{X})_0 R_{X3},$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{4}{1} \cdot 0,05 \cdot \frac{1}{1 + \frac{2}{1} \cdot \frac{0,05}{0,1000}}} = \sqrt{0,71 \cdot 10^{-10}} = 0,84 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH}_{\text{т.э.}} = -\lg(0,84 \cdot 10^{-5}) = 5,1.$$

Нанесем значения рН в точке эквивалентности и в конечной точке титрования на ось рН, укажем направление изменения значений рН в ходе титрования и увидим, что в конечной точке титрования раствор будет перетитрован:



В перетитрованном растворе будут преобладать частицы: H_3O^+ , H_3BO_3 , H_2O , Na^+ , Cl^- . Значение pH раствора будет определяться избытком титранта, т.е. избытком хлороводородной кислоты. Рассчитаем pH раствора в конечной точке титрования:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{к.т.т}} \equiv [\text{T}] = \frac{t}{x} C(\text{X})_0 (\tau - 1) R_X,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{к.т.т}} = \frac{t}{x} C(\text{X})_0 (\tau_{\text{к.т.т}} - 1) R_{\text{X,к.т.т}}.$$

Значение pH, при котором будет закончено титрование, определяет интервал перехода окраски индикатора. При выполнении предварительных расчетов обычно полагают, что титрование будет проводиться до достижения рТ индикатора. Для индикатора метилового оранжевого рТ = 4,0. Отсюда следует, что в конечной точке титрования равновесная концентрация катионов гидроксония в титруемом растворе составит:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{к.т.т}} = 10^{-\text{pT}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Поскольку расчет имеет оценочный характер, для упрощения примем, что разбавление в конечной точке титрования не отличается существенно от разбавления в точке эквивалентности и равно:

$$R_{\text{X,к.т.т}} \approx R_{\text{X,т.э}} = \frac{1}{1 + \frac{C(\text{X})_0}{C(\text{T})_0} \tau_{\text{т.э}}} = \frac{1}{1 + \frac{2}{1} \frac{0,05}{0,1000} 1} = 0,5.$$

Теперь рассчитаем погрешность определения конечной точки титрования:

$$1 \cdot 10^{-4} = 2 : 1 \cdot 0,05 (\tau_{\text{к.т.т}} - 1) 0,5,$$

$$\tau_{\text{к.т.т}} - 1 = \Delta_{\text{р,к.т.т}} = 1 \cdot 10^{-4} : 5 \cdot 10^{-2} = 0,2 : 10^{-2} = 0,2 \text{ \%}.$$

В конечной точке титрования раствор тетрабората натрия будет перетитрован на 0,2 %.

Оценим, до какого значения pH нужно титровать, чтобы погрешность составила 0,1 %. Подставим значения в выражение для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония в конечной точке титрования, в том числе значение для степени оттитрованности, равное 1,001:

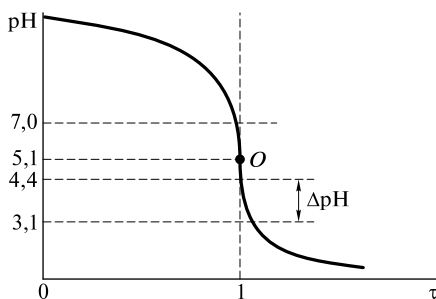


Рис. 4.6. Кривая титрования раствора декагидрата тетрабората натрия (0,05 моль/л) раствором хлороводородной кислоты (0,1000 моль/л); O — точка эквивалентности

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{к.т.т}} = 2 : 1 \cdot 0,05 \cdot 0,001 \cdot 0,5 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH}_{\text{к.т.т}} \approx -\lg(5 \cdot 10^{-5}) = 4,3.$$

На рис. 4.6 изображена кривая титрования тетрабората натрия и интервал перехода ΔpH окраски индикатора метилового оранжевого. Видно, что для выполнения титрования с погрешностью 0,1 % нужно титровать до начала интервала перехода окраски индикатора и следует завершить титрование при первом заметном изменении окраски раствора.

4.6. Дифференцированное (ступенчатое) титрование

4.6.1. Построение кривой ступенчатого титрования

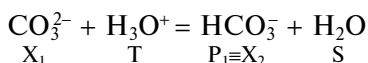
Дифференцированное (ступенчатое) титрование имеет место при титровании многоосновных кислот и оснований, а также при титровании смесей кислот и смесей оснований. При титровании смесей сильных и слабых кислот (оснований) до первой точки эквивалентности титруется в основном сильная кислота (основание), так как диссоциация слабой кислоты (основания) в присутствии сильной кислоты (основания) будет подавлена. После того как основная часть сильной кислоты (основания) будет оттитрована, начинается титрование слабой кислоты (основания).

Число скачков на кривых титрования многоосновных кислот и оснований зависит как от абсолютного значения констант кислотности (основности), так и от их соотношения. Если отношение констант кислотности (основности) $\leq 10^2 - 10^3$, то на кривой титрования будет только один скачок. Например, для щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($K_{a1} = 5,62 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2} = 5,89 \cdot 10^{-5}$) на кривой титрования наблюдается один хорошо выраженный скачок, соответствующий титрованию обоих протонов.

Пример 4.8. Раствор карбоната натрия концентрацией 0,10 моль/л титруют раствором хлороводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/л. Требуется вывести формулы для построения кривой титрования.

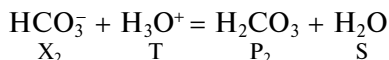
Решение. Титрование карбоната натрия может быть проведено по двум ступеням:

- первая ступень



$$K_{p1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{a2}} = \frac{1}{4,7 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{10};$$

- вторая ступень



$$K_{p2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{a1}} = \frac{1}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^6.$$

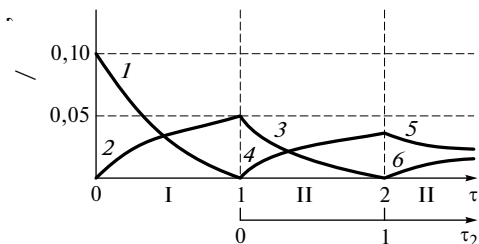


Рис. 4.7. Зависимость равновесных концентраций компонентов реакции титрования раствора карбоната натрия (0,10 моль/л) раствором хлороводородной кислоты (0,1000 моль/л) от степени оттитрованности:

I — первая ступень: 1 — $[\text{CO}_3^{2-}] = C(X_1)_0(1 - \tau_1)R_{X1}$; 2 — $[\text{HCO}_3^-] = C(X_1)_0\tau_1R_{X1}$; II — вторая ступень: 3 — $[\text{HCO}_3^-] = C(X_2)_0(1 - \tau_2)R_{X2}$; 4 — $[\text{H}_2\text{CO}_3] = C(X_2)_0\tau_2R_{X2}$; 5 — $[\text{H}_2\text{CO}_3] = C(X_2)_0R_{X2}$; 6 — $[\text{H}_3\text{O}^+] = C(X_2)_0(\tau_2 - 1)R_{X2}$

До начала титрования в растворе находится слабое основание (карбонат-ионы), степень диссоциации которого не превышает 5 %.

До первой точки эквивалентности раствор представляет собой смесь неоттитрованных карбонат-ионов и образующихся гидрокарбонат-ионов. В первой точке эквивалентности в растворе содержатся только гидрокарбонат-ионы. За первой точкой эквивалентности раствор представляет собой смесь неоттитрованных гидрокарбонат-ионов и образующегося продукта — угольной кислоты. Во второй точке эквивалентности раствор содержит угольную кислоту. За второй точкой эквивалентности значение рН определяется концентрацией титранта — сильной кислоты.

На рис. 4.7 представлена зависимость равновесных концентраций компонентов титриметрической системы от степени оттитрованности.

Формулы для расчета равновесных концентраций взяты из табл. 4.3. При записи формул степень оттитрованности по первой ступени обозначена τ_1 , по второй — τ_2 . Такой подход возможен в том случае, если рассматривать титриметрические реакции первой и второй ступеней как независимые реакции, протекающие последовательно.

Начальную концентрацию титруемого на второй ступени гидрокарбоната можно рассчитать следующим образом:

$$C(X_2)_0 = [P_1] = C(\text{Na}_2\text{CO}_3)R_{\tau, \text{э}, 1} = 0,10 \frac{1}{1 + \frac{0,10}{0,1000} 1} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Оценим возможность последовательного дифференцированного титрования карбоната натрия по двум ступеням с погрешностью $\Delta_{\tau, \text{э}} = \pm 1 \%$ ($\tau_{\text{нач}} = \tau_1 = 0,99$; $\tau_{\text{кон}} = \tau_2 = 1,01$), т.е. рассмотрим случай, когда карбонат-ионы неоттитрованы на 1 %, а гидрокарбонат-ионы оттитрованы всего на 1 %.

Запишем отношение констант равновесия для первой и второй ступеней титрования карбоната натрия и подставим выражения для равновесных концентраций реагентов и продуктов титриметрической реакции:

$$\frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{P}_1][\text{X}_2]}{[\text{X}_1][\text{P}_2]} = \frac{C(\text{X}_1)_0 \tau_1 R_{\text{X}1} C(\text{X}_2)_0 (1 - \tau_2) R_{\text{X}2}}{C(\text{X}_1)_0 (1 - \tau_1) R_{\text{X}1} C(\text{X}_2)_0 \tau_2 R_{\text{X}2}} =$$

$$= \frac{\tau_1 (1 - \tau_2)}{(1 - \tau_1) \tau_2} = \frac{0,99(1 - 0,01)}{(1 - 0,99)(0,01)} = 10^4. \quad (4.53)$$

Если константы равновесия ступенчатых реакций различаются более чем в 10^4 раз, то на кривой титрования будут присутствовать два отдельных скачка. Теперь посмотрим, выполняется ли этот критерий для титрования карбоната натрия:

$$\frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{2,1 \cdot 10^{10}}{2,2 \cdot 10^6} \cong 1,0 \cdot 10^4.$$

Дифференцированное титрование карбоната натрия хлороводородной кислотой с погрешностью $\pm 1\%$ возможно.

В табл. 4.11 представлены формулы для расчета $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в зависимости от состава титруемого раствора. Под составом титруемого раствора будем понимать, как и ранее, химические частицы, преобладающие в растворе. Их равновесные концентрации сравнимы по величине с исходными концентрациями титруемого вещества и титранта. Вывод формул для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония при титровании слабого основания выполнен в подразд. 4.5.3 (см. табл. 4.10). Эти формулы можно использовать и для расчета кривой ступенчатого титрования, рассматривая каждую ступень как отдельное титрование.

Таблица 4.11

Формулы для расчета кривой титрования раствора карбоната натрия раствором хлороводородной кислоты

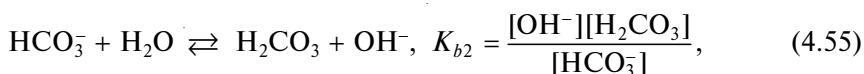
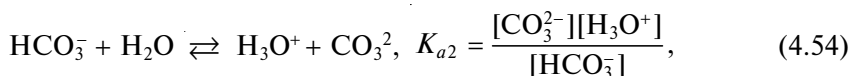
| τ | τ_1 | τ_2 | Состав раствора | $[\text{H}_3\text{O}^+]$ |
|--------|----------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | 0 | — | $\text{CO}_3^{2-}, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$ | $\sqrt{\frac{K_{a2} K_w}{C(\text{X}_1)_0}}$ |
| < 1 | < 1 | — | $\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$ | $K_{a2} \frac{\tau_1}{1 - \tau_1}$ или $K_{a2} \frac{\tau}{1 - \tau}$ |
| 1 | 1 | 0 | $\text{HCO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$ | $\sqrt{K_{a1} K_{a2}}$ |
| > 1 | — | < 1 | $\text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{Cl}^-, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$ | $K_{a1} \frac{\tau_2}{1 - \tau_2}$ или $K_{a1} \frac{\tau - 1}{2 - \tau}$ |
| 2 | — | 1 | $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{Cl}^-, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$ | $\sqrt{K_{a1} C(\text{X}_2)_0 R_{\text{X}2}}$ |
| > 2 | — | > 1 | $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{Cl}^-, \text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$ | $\frac{C(\text{X}_2)_0 (\tau_2 - 1) R_{\text{X}}}{\text{или } \frac{C(\text{X}_2)_0 (\tau - 2) R_{\text{X}}}{C(\text{T})_0 (\tau - 2) R_{\text{T}}}}$ |

Переход от степени оттитрованности по второй ступени τ_2 к степени оттитрованности τ осуществляется путем добавления единицы: $\tau = \tau_2 + 1$. Значения τ_1 и τ совпадают.

В табл. 4.11 появилась формула для расчета $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в растворе гидрокарбоната, который в водном растворе проявляет свойства как кислоты, так и основания, т. е. является *амфолитом*.

В растворах амфолитов одновременно существуют частицы и принимающие, и отдающие протоны. Примером могут служить кислые соли (Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , NaHCO_3 и т. д.), соли катионокислот (NH_4COOH , $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$), аминокислот (содержат кислотную и основную группы NH_2RCOOH) и т. д.

Запишем уравнения химических равновесий в растворе амфолита в водном растворе:



Уравнений (4.54) — (4.56), связывающих равновесные концентрации, недостаточно, чтобы решить систему относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Поэтому добавляют еще два уравнения: уравнение материального баланса и уравнение электронейтральности титруемого раствора.

При достижении момента эквивалентности концентрацию полученного гидрокарбоната можно рассчитать следующим образом:

$$C(\text{HCO}_3^-) \equiv [\text{P}] = C(X_1)_0 R_{\text{т.э.}} \quad (4.57)$$

Уравнение материального баланса имеет вид

$$C(\text{HCO}_3^-) = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}], \quad (4.58)$$

с учетом выражения (4.57) получим

$$C(X_1)_0 R_{\text{т.э.}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (4.59)$$

Уравнение электронейтральности имеет вид

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Cl}^-]. \quad (4.60)$$

Одна частица CO_3^{2-} несет два отрицательных заряда, концентрация зарядов будет в два раза больше, чем концентрация частиц.

Для получения формулы для расчета pH в растворе амфолита проведем некоторые преобразования. Вычтем из уравнения (4.60) уравнение (4.59):

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] - C(X)_0 R = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{Cl}^-]. \quad (4.61)$$

В выражении (4.61) сделаем подстановки:

$$[\text{Na}^+] \approx 2C(X_1)_0 R_1, \quad [\text{Cl}^-] = C(X_1)_0 R_1. \quad (4.62)$$

Равновесная концентрация катионов натрия в исходном растворе карбоната натрия в два раза превышает начальную концентрацию частиц CO_3^{2-} , так как из одной частицы Na_2CO_3 получаются одна частица CO_3^{2-} и две частицы Na^+ . В ходе титрования равновесная концентрация катионов натрия уменьшается за счет разбавления вследствие увеличения объема титруемого раствора. При добавлении хлороводородной кислоты одна частица HCl дает одну частицу HCO_3^- и остается одна частица Cl^- , т.е. равновесная концентрация анионов хлора $[\text{Cl}^-]$ будет меняться в титруемом растворе таким же образом, как и равновесная концентрация гидрокарбонат-ионов $[\text{HCO}_3^-]$, являющихся продуктом титриметрической реакции на первой ступени титрования. После подстановки и сокращения одинаковых величин, получим:

$$\begin{aligned} 2C(X_1)_0 R_1 - 2C(X_1)_0 R_1 + [\text{H}_3\text{O}^+] = \\ = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3] + C(X_1)_0 R_1, \end{aligned} \quad (4.63)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{H}_2\text{CO}_3]. \quad (4.64)$$

В правой части соотношения (4.64) заменим $[\text{OH}^-]$ с помощью выражения (4.56) для константы автопротолиза, $[\text{CO}_3^{2-}]$ с помощью выражения (4.54) для константы кислотности и $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ с помощью выражения (4.55) для константы основности, получим уравнение

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a2} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{K_{b2} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]}. \quad (4.65)$$

В уравнении (4.65) выразим величину K_{b2} через K_{a1} и K_w :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a2} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{K_w [\text{HCO}_3^-]}{K_{a1} [\text{OH}^-]}. \quad (4.66)$$

Проведем следующую замену:

$$[\text{HCO}_3^-] \approx C(X_1)_0 R_1, \quad \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Получим уравнение, которое решим относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w + K_{a2} C(X_1)_0 R_1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 C(X_1)_0 R_1}{K_{a1}}, \quad (4.67)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(1 + \frac{C(X_1)_0 R_1}{K_{a1}} \right) = K_w + K_{a2} C(X_1)_0 R_1,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_w + K_{a2} C(X_1)_0 R_1}{1 + \frac{C(X_1)_0 R_1}{K_{a1}}}}. \quad (4.68)$$

Выражение (4.68) существенно отличается от расчетной формулы, приведенной в табл. 4.11. Оно позволяет рассчитывать рН водных растворов

амфолитов при любых концентрациях амфолита и константах кислотности. Упростим формулу для нашего случая — случая выполнения титрования и достижения первой точки эквивалентности.

Подставим значение и проведем вычисления:

$$K_{a2}C(X_1)_0R_1 = 4,7 \cdot 10^{-11} \cdot 0,10 \cdot 0,5 = 2,4 \cdot 10^{-12},$$

$$\frac{C(X_1)_0R_1}{K_{a1}} = \frac{0,10 \cdot 0,5}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^7 = 1,1 \cdot 10^5.$$

Выполненный расчет показывает, что $K_w \ll K_{a2}C(X_1)_0R_1$ и значением K_w можно пренебречь; $C(X_1)_0R_1/K_{a1} \gg 1$ и единицей в подкоренном выражении также можно пренебречь:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}C(X_1)_0R_1K_{a1}}{C(X_1)_0R_1}} = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}.$$

При титровании соотношение констант кислотности и концентраций реагентов таково, что можно пользоваться упрощенной формулой.

Следовательно, равновесную концентрацию $[H_3O^+]$ в растворе $NaHCO_3$ находим по формуле

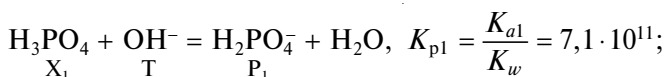
$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л},$$

$$\text{pH} = 8,32.$$

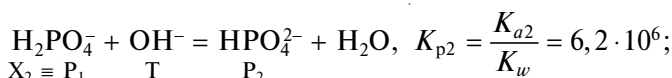
Пример 4.9. Требуется вывести формулы для построения кривой титрования раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ($K_{a1} = 7,08 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 4,68 \cdot 10^{-13}$) концентрацией 0,10 моль/л раствором гидроксида натрия концентрацией 0,1000 моль/л.

Решение. Следует рассматривать отдельные ступени титрования кислоты:

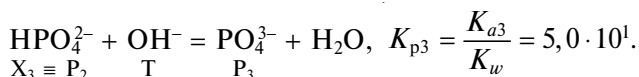
- первая ступень



- вторая ступень



- третья ступень



На кривой титрования ортофосфорной кислоты будет наблюдаться только два скачка титрования, так как титрование по третьей ступени невозможно. Критерий осуществимости титрования для реакций типа $X + T = P + S$ имеет вид (см. табл. 4.4): $\lg(K_p C(X)_0) > -\lg \Delta_{73}^2$.

Зададимся погрешностью определения момента эквивалентности $\Delta_{r_3} = 0,1\%$ и применим критерий осуществимости к третьей ступени титрования фосфорной кислоты:

$$\lg(K_{p3}C(X_1)_0 R_1 R_2) = \lg\left(5,0 \cdot 10^1 \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{3}\right) = 0,2,$$

$$-\lg(0,1 : 100)^2 = 6.$$

Критерий осуществимости не выполняется: $0,2 < 6$.

Критерий осуществимости можно применить только для последней ступени титрования. Для оценки возможности отдельного титрования по первой и второй ступеням нужно учитывать соотношение констант кислотности:

$$\lg \frac{K_{a1}}{K_{a2}} > -\lg \Delta_{r_3}^2, \quad \lg \frac{K_{a2}}{K_{a3}} > -\lg \Delta_{r_3}^2.$$

Оценим степень диссоциации фосфорной кислоты, используя выражение (4.43):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{a1}}{C(\text{H}_3\text{PO}_4)_0}} 100\% = \sqrt{\frac{7,08 \cdot 10^{-3}}{0,10}} 100\% \approx 27\%.$$

Если степень диссоциации кислоты по первой ступени $> 5\%$, необходимо учитывать, что $[\text{HA}] \neq C(\text{HA})_0$ (см. подразд. 4.3):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C(\text{HA})_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Преобразовав это выражение в квадратное уравнение относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$, получим

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C(\text{HA})_0 = 0,$$

решив его, находим

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C(\text{HA})_0}}{2}. \quad (4.69)$$

До начала титрования ($\tau = 0$) раствор содержит только ортофосфорную кислоту. Поскольку степень диссоциации ортофосфорной кислоты $\approx 27\%$, т.е. $> 5\%$, то $[\text{H}_3\text{O}^+]$ рассчитывают по формуле (4.67):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C(\text{H}_3\text{PO}_4)_0}}{2} =$$

$$= \frac{-7,08 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(7,08 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}}}{2} = 2,33 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = 1,63.$$

**Формулы для расчета кривой титрования фосфорной кислоты
гидроксидом натрия**

| τ | τ_1 | τ_2 | Состав раствора | $[H_3O^+]$ |
|--------|----------|----------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 0 | 0 | — | H_3PO_4 | $\frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}C(X)_0}}{2}$ |
| < 1 | < 1 | — | $H_3PO_4, H_2PO_4^-, Na^+, H_2O$ | $K_{a1} \frac{1-\tau_1}{\tau_1}$ или $K_{a1} \frac{1-\tau}{\tau}$ |
| 1 | 1 | 0 | $H_2PO_4^-, Na^+, H_2O$ | $\sqrt{K_{a1}K_{a2}}$ |
| > 1 | — | < 1 | $H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}, Na^+, H_2O$ | $K_{a2} \frac{1-\tau_2}{\tau_2}$ или $K_{a2} \frac{2-\tau}{\tau-1}$ |
| 2 | — | 1 | HPO_4^{2-}, Na^+, H_2O | $\sqrt{K_{a2}K_{a3}}$ |
| > 2 | — | > 1 | $HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Na^+, H_2O$ | — |

До первой точки эквивалентности ($\tau < 1$) титруемый раствор представляет собой смесь недотитрованной ортофосфорной кислоты и сопряженного основания $H_2PO_4^-$.

В первой точке эквивалентности ($\tau = 1$) в растворе преобладают частицы $H_2PO_4^-$, являющиеся амфолитом.

При $1 < \tau < 2$ в титруемом растворе преобладают неоттитрованная кислота $H_2PO_4^-$ и сопряженное основание HPO_4^{2-} .

Во второй точке эквивалентности ($\tau = 2$) значение pH титруемого раствора определяет амфолит HPO_4^{2-} . Формулы для расчета равновесной концентрации катионов гидроксония в титруемом растворе приведены в табл. 4.12.

При расчете pH вблизи точки эквивалентности, либо при большом разбавлении растворов, либо если значения K_a или K_b слишком велики (область $\tau > 2$ при титровании фосфорной кислоты) следует учитывать несколько равновесий, включая автопротолиз воды. В качестве примера рассмотрим титрование смеси растворов хлороводородной и уксусной кислот.

Пример 4.10. Рассчитаем значение pH титруемого раствора при титровании раствора, содержащего хлороводородную кислоту HCl ($C(HCl)_0 \equiv C(X_1)_0 = 0,10$ моль/л) и уксусную кислоту ($C(CH_3COOH) \equiv C(X_2)_0 = 0,20$ моль/л), вблизи первой точки эквивалентности ($\tau = 0,999$).

Решение. Вид кривой титрования вблизи первой точки эквивалентности показан на рис. 4.8. Из рисунка видно, что формулы, приведенные в табл. 4.8, 4.9, вблизи точки эквивалентности дают неправильные результаты.

Получим более точную формулу для расчета pH в интервале значений степени оттитрованности от 0,95 до 1,0.

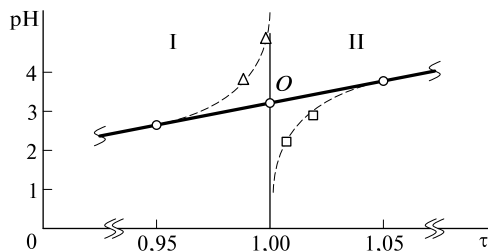
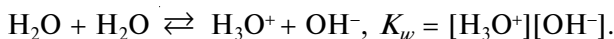
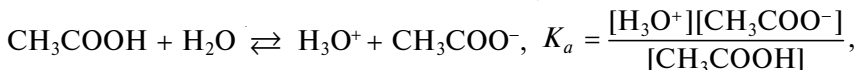
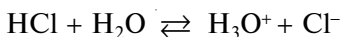


Рис. 4.8. Расчет pH вблизи первой точки эквивалентности при титровании раствора, содержащего хлороводородную (0,1 моль/л) и уксусную (0,20 моль/л) кислоты:

I — первая ступень: $[\text{H}_3\text{O}^+] = C(X_1)_0(1 - \tau_1)R_1$; II — вторая ступень: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a(1 - \tau_2)/\tau_2$; O — точка эквивалентности; линия — экспериментальные данные; точки — результаты расчета

Запишем уравнения химических равновесий, влияющих на pH титруемого раствора:



Запишем уравнение электронейтральности для титруемого раствора:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

и уравнение материального баланса для уксусной кислоты:

$$C(X_2)_0 R_1 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

Проведем подстановку в уравнение электронейтральности:

$$[\text{Na}^+] = C(X_1)_0 \tau R_1,$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_a \frac{C(X_2)_0 R_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \quad [\text{Cl}^-] = C(X_1)_0 R_1.$$

Получим квадратное уравнение

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + C(X_1)_0 \tau R_1 = \frac{K_a C(X_2)_0 R_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + C(X_1)_0 R_1,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + C(X_1)_0 R_1 (\tau - 1) [\text{H}_3\text{O}^+] - [K_a C(X_2)_0 R_1 + K_w] = 0.$$

Подставим следующие значения величин, входящих в квадратное уравнение: $\tau = 0,999$; $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$; $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$; $R_1 \sim 0,5$; $C(X_1)_0 = 0,1$ моль/л; $C(X_2)_0 = 0,2$ моль/л, и получим:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - 5 \cdot 10^{-5} [\text{H}_3\text{O}^+] - 1,75 \cdot 10^{-6} = 0.$$

Решение квадратного уравнения дает значение равновесной концентрации катионов гидроксония:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } \text{pH} = -\lg(1,32 \cdot 10^{-3}) \approx 2,9.$$

Значение 2,9 намного лучше соответствует изменению pH в титруемом растворе, чем значение 4,3.

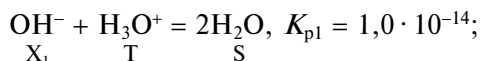
4.6.2. Ступенчатое титрование с двумя индикаторами

Ступенчатое титрование с двумя индикаторами рассмотрим на примере титрования раствора гидроксида натрия в присутствии карбоната натрия.

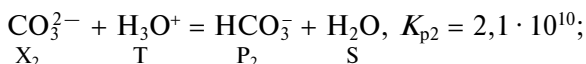
Пример 4.11. Технический гидроксид натрия, загрязненный карбонатом натрия, анализировали методом ацидиметрического титрования. С этой целью навеску технического гидроксида натрия массой $m_n = 0,3425$ г растворили и раствор количественно перенесли в мерную колбу объемом $V_k = 100$ мл. На титрование пробы полученного раствора объемом $V_n = 25,00$ мл в присутствии индикатора фенолфталеина израсходовали 19,10 мл раствора хлороводородной кислоты концентрацией 0,09887 моль/л, а на титрование такой же аликвотной части раствора в присутствии индикатора метилового оранжевого — 19,50 мл. Вычислите массовую долю (%) гидроксида натрия в образце.

Решение. Запишем уравнения титриметрических реакций:

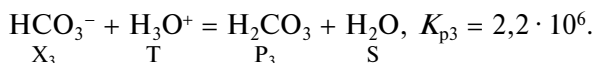
- первая ступень



- вторая ступень



- третья ступень



Значения констант равновесия позволяют сделать вывод о том, что титрование будет протекать по трем ступеням. Характер изменения равновесных концентраций компонентов титриметрической реакции представлен на рис. 4.9.

Во второй точке эквивалентности в титруемом растворе преобладают гидрокарбонат-ионы, проявляющие свойства амфолита. Значение pH раствора, как показано в примере 4.8, будет приблизительно равно 8,3. Значение pH в первой точке эквивалентности будет больше 8,3, так как pH титруемого раствора определяют карбонат-ионы, проявляющие основные свойства. В третьей точке эквивалентности pH титруемого раствора определяет угольная кислота.

При выполнении титрования в присутствии индикатора фенолфталеина с интервалом перехода окраски 8,2—10,0 раствор будет оттитро-

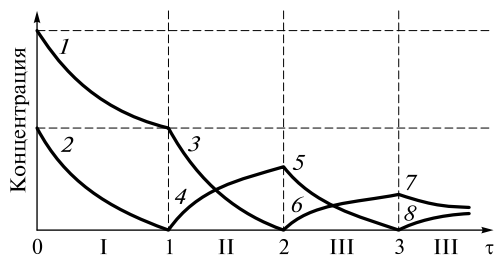
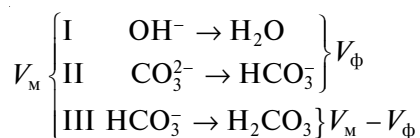


Рис. 4.9. Зависимость равновесных концентраций компонентов титриметрической реакции от степени оттитрованности при титровании раствора гидроксида натрия и карбоната натрия хлороводородной кислотой:

I — первая ступень: 1 — $[\text{CO}_3^{2-}]$; 2 — $[\text{OH}^-]$; II — вторая ступень: 3 — $[\text{CO}_3^{2-}]$; 4 — $[\text{HCO}_3^-]$; III — третья ступень: 5 — $[\text{HCO}_3^-]$; 6 — $[\text{H}_2\text{CO}_3]$; 7 — $[\text{H}_2\text{CO}_3]$; 8 — $[\text{H}_3\text{O}^+]$

ван только по двум первым ступеням. С индикатором метиловым оранжевым ($\Delta\text{pH} = 3,1-4,4$) титрование пройдет по всем трем ступеням.

Проведение титрования с разными индикаторами иллюстрирует схема:



где V_M , V_Φ — объем титранта, затраченного на титрование раствора гидроксида натрия и карбоната натрия в присутствии индикатора метилового оранжевого и фенолфталеина соответственно.

Таким образом, по экспериментальным данным можно найти объем раствора титранта, пошедшего на третью ступень титрования:

$$V_{T3} = V_M - V_\Phi.$$

Проанализировав уравнения титриметрических реакций и схему проведения титрования с двумя индикаторами, можно сделать вывод, что на вторую ступень титрования пойдет столько же миллилитров раствора титранта, что и на третью ступень:

$$V_{T2} = V_{T3} = V_M - V_\Phi.$$

На самом деле, количество вещества гидрокарбонат-ионов равно количеству вещества карбонат-ионов в растворе, так как гидрокарбонат-ионы в нашем случае получаются только из имеющихся в исходном растворе карбонат-ионов. При этом на превращения карбонат-ионов в гидрокарбонат-ионы и гидрокарбонат-ионов в угольную кислоту требуется одинаковое количество вещества катионов гидроксония.

Теперь запишем выражения для расчета объема раствора титранта, пошедшего на титрование гидроксида натрия на первой ступени титрования:

$$V_{T1} = V_{\phi} - V_{T2} = V_{\phi} - (V_M - V_{\phi}) = 2V_{\phi} - V_M,$$

$$V_{T1} = V_M - V_{T3} - V_{T2} = V_M - (V_M - V_{\phi}) - (V_M - V_{\phi}) = 2V_{\phi} - V_M.$$

Выполним расчет массовой доли NaOH в техническом гидроксиде натрия:

$$W_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{H}}} = \frac{n_{\text{к}}(\text{NaOH})M(\text{NaOH})}{m_{\text{H}}},$$

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) = C(\text{HCl})(2V_{\phi} - V_M),$$

$$n_{\text{к}}(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}} = C(\text{HCl})(2V_{\phi} - V_M) \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}},$$

$$\begin{aligned} W_{\text{NaOH}} &= \frac{C(\text{HCl})(2V_{\phi} - V_M)V_{\text{к}}M(\text{NaOH})}{m_{\text{H}}V_{\text{п}} \cdot 10^3} = \\ &= \frac{0,09887(2 \cdot 19,10 - 19,50) \cdot 100,0 \cdot 40,00 \cdot 10^2}{0,3425 \cdot 25,00 \cdot 10^3} = 86,37 \%. \end{aligned}$$

4.7. Конкурирующие равновесия

Вещество при растворении образует разные химические формы. Концентрацию отдельной формы в момент равновесия называют *равновесной*, а сумму концентраций всех равновесных форм — *общей концентрацией вещества*.

Отношение равновесной концентрации какой-либо формы вещества к его общей концентрации называют *мольной долей* и обозначают греческой буквой α с индексом, указывающим число протонов (если речь идет о кислотно-основном равновесии) или лигандов (для комплексных соединений). Например, для равновесной формы вещества А выражение для мольной доли может быть записано следующим образом:

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C(A)_0}. \quad (4.70)$$

Для описания ионных равновесий используют распределительные диаграммы.

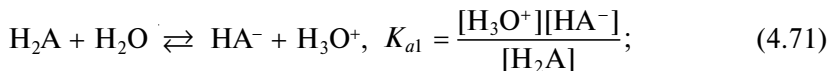
Графические способы описания равновесий наглядны, позволяют оценить состояние химической системы.

Распределительные диаграммы представляют собой зависимость мольных долей компонентов системы от фактора, влияющего на равновесие системы. Например, в кислотно-основной системе — зависимость мольных долей протонированных и непротонированных частиц от pH: $\alpha_A = f(\text{pH})$; в растворах комплексных соединений — зависимость мольных долей комплексных частиц от равновесной концентрации лиганда: $\alpha_A = f([L])$. Кривые на графике распределительной диаграммы ограничивают области, в которых доминируют те или иные частицы.

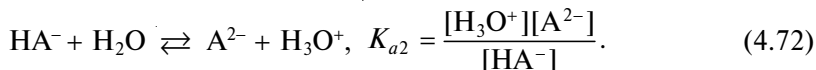
Распределительные диаграммы в кислотно-основных равновесиях

Получим формулы для расчета распределительной диаграммы на примере двухосновных кислот. Запишем уравнения, отражающие диссоциацию двухосновной кислоты по ступеням:

- первая ступень



- вторая ступень



Запишем уравнение материального баланса

$$C(\text{H}_2\text{A})_0 = [\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}_2\text{A}]. \quad (4.73)$$

Выразим равновесные концентрации $[\text{HA}^-]$ и $[\text{H}_2\text{A}]$ из констант кислотности через равновесную концентрацию $[\text{A}^{2-}]$, используя выражения для констант кислотности (4.71), (4.72):

$$[\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a2}}, \quad (4.74)$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}[\text{H}_2\text{A}]}, \quad [\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{A}^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}}. \quad (4.75)$$

Подставим в уравнение материального баланса (4.73) выражения (4.74), (4.75), полученные для равновесных концентраций:

$$C(\text{H}_2\text{A})_0 = [\text{A}^{2-}] + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{A}^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}}. \quad (4.76)$$

Проведем преобразования:

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{C(\text{H}_2\text{A})_0 K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} K_{a2}}. \quad (4.77)$$

Получим выражение для мольной доли частиц A^{2-} (в дальнейшем будем обозначать символом α_0 мольную долю депротонированных частиц A^{2-}):

$$\alpha(\text{A}^{2-}) = \frac{[\text{A}^{2-}]}{C(\text{H}_2\text{A})_0} = \alpha_0 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} K_{a2}}. \quad (4.78)$$

Получим выражение для мольной доли α_1 частиц HA^- , используя выражения (4.74), (4.78):

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \alpha(\text{HA}^-) &= \frac{[\text{HA}^-]}{C(\text{H}_2\text{A})_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{K_{a2}C(\text{H}_2\text{A})_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \alpha_0 = \\ &= \frac{K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1}K_{a2}}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Путем аналогичных преобразований можно получить выражение для мольной доли α_2 частиц H_2A :

$$\alpha_2 = \alpha(H_2A) = \frac{[H_2A]}{C(H_2A)_0} = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}}. \quad (4.80)$$

В общем случае для кислоты H_nA уравнение материального баланса имеет вид

$$C(H_nA)_0 = [A^{n-}] + [HA^{(n-1)-}] + \dots + [H_m A^{(n-m)-}] + \dots + [H_nA], \quad (4.81)$$

мольные доли α_0 и α_m можно представить следующим образом:

$$\alpha_0 = \frac{K_{a1}K_{a2} \dots K_{an}}{[H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{n-1} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{n-2} + \dots + K_{a1}K_{a2} \dots K_{an}}, \quad (4.82)$$

$$\alpha_m = \frac{K_{a(m+1)} \dots K_{an}[H_3O^+]^m}{[H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{n-1} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{n-2} + \dots + K_{a1}K_{a2} \dots K_{an}}. \quad (4.83)$$

Пример 4.12. Требуется построить распределительную диаграмму для системы муравьиная кислота (0,10 моль/л; $K_a = 1,78 \cdot 10^{-4}$) — формиат натрия (0,10 моль/л).

Решение. Выражения для построения распределительной диаграммы выглядят следующим образом:

$$\alpha_0 = \alpha(HCOO^-) = \frac{[HCOO^-]}{C(HCOOH)_0} = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]},$$

$$\alpha_1 = \alpha(HCOOH) = \frac{[HCOOH]}{C(HCOOH)_0} = \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^]}.$$

Их можно получить, проводя преобразования, аналогичные выполненным для двухосновных кислот. Распределительная диаграмма системы муравьиная кислота — формиат натрия приведена на рис. 4.10.

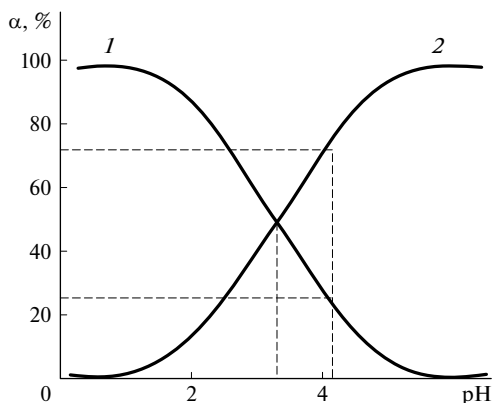


Рис. 4.10. Распределительная диаграмма системы муравьиная кислота $HCOOH$ (1) — формиат натрия $HCOONa$ (2)

Пользуясь распределительной диаграммой, можно оценить состояние системы при заданном значении рН. Найдем равновесные концентрации муравьиной кислоты и формиат-ионов при рН 4,25.

По распределительной диаграмме находим, что мольные доли $\alpha(\text{НСООН})$ и $\alpha(\text{НСОО}^-)$ при рН 4,25 равны соответственно 26 и 74 %:

$$[\text{НСООН}] = \alpha(\text{НСООН})C(\text{НСООН})_0 = 0,26 \cdot 0,10 = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{НСОО}^-] = \alpha(\text{НСОО}^-)C(\text{НСООН})_0 = 0,74 \cdot 0,10 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

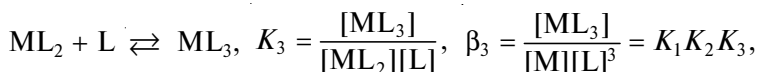
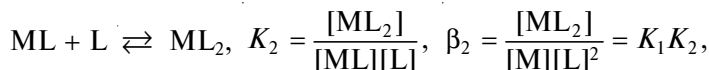
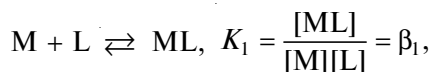
В точке пересечения кривых имеем $[\text{НСООН}] = [\text{НСОО}^-]$; в этом случае $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ или $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Из уравнений для мольных долей слабых одноосновных и многоосновных кислот следует, что относительное количество любой равновесной формы при заданном значении рН не зависит от общей концентрации кислоты $C(\text{H}_n\text{A})_0$; знаменатель во всех уравнениях одинаков, что значительно облегчает вычисления. Точки пересечения кривых на распределительных диаграммах дают значения констант диссоциации кислот, поэтому распределительные диаграммы используют как метод графического нахождения констант диссоциации кислот и оснований по экспериментальным данным.

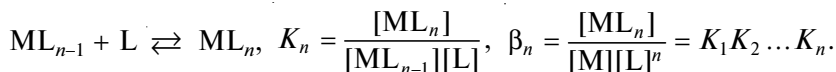
Распределительные диаграммы в равновесиях комплексобразования

Расчеты распределительных диаграмм для растворов комплексных соединений напоминают расчеты при построении диаграмм многоосновных кислот. Рассмотрим присоединение лигандов L к катионам металлов M .

Присоединение лигандов происходит ступенчато. Каждую ступень описывают константой равновесия, называемой *ступенчатой константой комплексобразования* (K_j) с индексом, указывающим номер ступени. Наряду со ступенчатыми используют *общие константы комплексобразования* (β_i) с индексом, указывающим число суммированных равновесий:



...



Запишем уравнение материального баланса для раствора комплексного соединения ML_n :

$$C(M)_0 = [M] + [ML] + \dots + [ML_n].$$

Вспользуемся выражениями для общих констант равновесия и выразим равновесные концентрации комплексных частиц, содержащих атомы металла:

$$\begin{aligned} [ML] &= \beta_1[M][L], \\ [ML_2] &= \beta_2[M][L]^2, \\ &\dots \\ [ML_n] &= \beta_n[M][L]^n. \end{aligned}$$

Подставим в уравнение материального баланса полученные выражения для равновесных концентраций:

$$\begin{aligned} C(M)_0 &= [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_n[M][L]^n = \\ &= [M](1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n). \end{aligned}$$

Получим выражение для мольной доли ионов металла:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{C(M)_0} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i}. \quad (4.84)$$

Выражения для мольных долей других комплексных частиц можно получить следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{[ML]}{C(M)_0} = \frac{\beta_1[M][L]}{C(M)_0} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}, \\ &\dots \\ \alpha_n &= \frac{[ML_n]}{C(M)_0} = \frac{\beta_n[M][L]^n}{C(M)_0} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i}. \end{aligned} \quad (4.85)$$

Влияние конкурирующих равновесий

Компоненты химической системы могут участвовать одновременно в нескольких равновесиях. В этих случаях одну из реакций рассматривают в качестве основной, остальные — в качестве конкурирующих. Рассмотрим влияние конкурирующих реакций на выпадение и растворение осадков на примере образования осадка хлорида серебра.

Пример 4.13. Имеется раствор хлорида натрия концентрацией 0,10 моль/л и объемом 1,0 л ($C(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л). К раствору добавили нитрат серебра в количестве $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль ($n(\text{AgNO}_3) = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль). Образуется ли осадок хлорида серебра?

Решение. Для оценки условий выпадения или растворения осадка хлорида серебра необходимо сравнить произведение растворимости хлорида серебра с произведением равновесных концентраций катионов серебра и анионов хлора:

- условие выпадения осадка

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_s(\text{AgCl});$$

- условие растворения осадка

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_s(\text{AgCl}).$$

Произведение растворимости хлорида серебра составляет $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль² · л⁻².

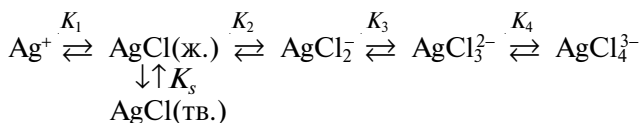
Рассчитаем равновесные концентрации катионов серебра и анионов хлора:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{n(\text{Ag}^+)}{V} = \frac{n(\text{AgNO}_3)}{V_p} = \frac{1,0 \cdot 10^{-6}}{1,0} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

$$[\text{Cl}^-] = C(\text{NaCl}) = 0,10 \text{ моль/л}.$$

Произведение равновесных концентраций дает: $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-6} \cdot 0,10 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль² · л⁻². Его сравнение с произведением растворимости позволяет сделать вывод, что осадок хлорида серебра выпадет. На самом деле осадок в выбранных условиях не выпадает! Что же мы не учли?

В растворе наряду с образованием осадка будут протекать конкурирующие процессы комплексообразования, в которых будут участвовать катионы серебра и анионы хлора. Систему равновесий можно представить следующим образом:



где $K_1 - K_4$ — ступенчатые константы образования комплексных частиц; стрелками (\rightleftharpoons) обозначены равновесия ступенчатого комплексообразования (например, выражение $\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl(ж.)}$ отвечает процесс: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(ж.)}$); обозначение (ж.) указывает на то, что частица находится в жидкой (водной) фазе, (тв.) — в твердой фазе (в осадке).

С учетом равновесий комплексообразования равновесную концентрацию катионов серебра нужно рассчитывать через общую концентрацию и мольную долю:

$$[\text{Ag}^+] = \alpha(\text{Ag}^+) C(\text{Ag})_0.$$

Рассчитанное выше значение концентрации катионов серебра относится не к равновесной, а к общей концентрации:

$$C(\text{Ag})_0 = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl(ж.)}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] + [\text{AgCl}_4^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Для расчета мольной доли используем выражение (4.84):

$$\alpha(\text{Ag}^+) = \alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4}.$$

Равновесная концентрация хлорид-ионов будет приблизительно равна молярной концентрации хлорида натрия, так как частицы NaCl нацело распадаются в водном растворе с образованием такого же количества хлорид-ионов: $[\text{Cl}^-] \approx C(\text{NaCl}) = 0,10$ моль/л.

Добавление катионов серебра к раствору в нашем примере не скажется на концентрации хлорид-ионов, так как концентрация хлорида натрия на 5 порядков превышает концентрацию нитрата серебра: $C(\text{NaCl}) \gg C(\text{AgNO}_3)$. Пользуясь справочными данными, рассчитаем общие константы комплексообразования:

$$\begin{aligned}\beta_1 &= K_1 = 5,0 \cdot 10^2, \\ \beta_2 &= K_1 K_2 = 5,0 \cdot 10^2 \cdot 1,2 \cdot 10^2 = 6,0 \cdot 10^4, \\ \beta_3 &= K_1 K_2 K_3 = 5,0 \cdot 10^2 \cdot 1,2 \cdot 10^2 \cdot 5,0 = 3,0 \cdot 10^5, \\ \beta_4 &= K_1 K_2 K_3 K_4 = 5,0 \cdot 10^2 \cdot 1,2 \cdot 10^2 \cdot 5,0 \cdot 3,0 = 9,0 \cdot 10^5.\end{aligned}$$

Рассчитаем значение мольной доли $\alpha(\text{Ag}^+)$ при равновесной концентрации хлорид-ионов 0,10 моль/л:

$$\begin{aligned}\alpha(\text{Ag}^+) &= \\ &= \frac{1}{1 + 5,0 \cdot 10^2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-1} + 6,0 \cdot 10^4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} + 3,0 \cdot 10^5 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} + 9,0 \cdot 10^5 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4}} = \\ &= \frac{1}{1,0 \cdot 10^3} = 1,0 \cdot 10^{-3},\end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = \alpha(\text{Ag}^+) C(\text{Ag})_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-6} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Проверим, выполняется ли условие выпадения осадка хлорида серебра:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1 = 1 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2} < K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}.$$

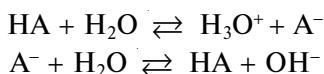
Осадок выпадать не будет! Рассмотрение конкурирующих равновесий комплексообразования привело нас к противоположному выводу. Что можно сделать, чтобы осадок не выпадал? Нужно частично связать катионы металла в комплексные соединения.

Буферные растворы

Растворы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава раствора, называют *буферными*. Кислотно-основным буферным раствором называют химическую систему, сохраняющую постоянное значение pH при добавлении к ней кислот или оснований. Окислительно-восстановительные буферные растворы сохраняют постоянным окислительно-восстановительный потенциал при введении окислителей или восстановителей в систему.

Кислотно-основные буферные растворы представляют собой сопряженную кислотно-основную пару, которая может состоять из слабой кислоты и ее аниона (например, $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) или слабого основания и его сопряженной кислоты — катиона (например, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$).

В буферном растворе реализуются равновесия:



Оба равновесия сильно сдвинуты влево при достаточно высоких значениях $C(\text{HA})_0$ и $C(\text{A}^-)_0$, поэтому можно считать, что в буферном растворе $[\text{HA}] \approx C(\text{HA})_0$, $[\text{A}^-] \approx C(\text{A}^-)_0$. Данные допущения не справедливы для кислот и оснований с константами диссоциации более $1 \cdot 10^{-3}$

Заменяв в выражении константы кислотности равновесные концентрации частиц общими концентрациями кислотной $C(\text{HA})_0$ и основной $C(\text{A}^-)_0$ форм, получим уравнение Хендерсона—Хассельбаха для расчета pH буферного раствора:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = K_a \frac{C(\text{HA})_0}{C(\text{A}^-)_0}, \quad (4.86)$$

или в логарифмическом виде:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кис}}} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кис}}}{C_{\text{осн}}}, \quad (4.87)$$

где $C_{\text{кис}}$, $C_{\text{осн}}$ — общая концентрация соответственно кислотной и основной формы.

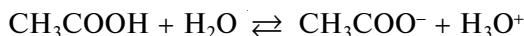
Из уравнения Хендерсона—Хассельбаха следует, что концентрация ионов $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в растворе, содержащем заметные количества слабой кислоты и сопряженного с ней основания, определяется только отношением общих концентраций обоих растворенных веществ и не зависит от разбавления раствора. Действие буферной системы проще всего пояснить на конкретных примерах.

Пример 4.14. Требуется объяснить действие ацетатного буферного раствора, состоящего из уксусной кислоты концентрацией 0,10 моль/л и ацетата натрия концентрацией 0,10 моль/л. Объем раствора $V_{\text{общ}} = 1$ л. Константа кислотности уксусной кислоты $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. 1. Рассчитаем значение pH буферного раствора:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{\text{кис}}}{C_{\text{осн}}} = 4,75 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75.$$

2. Оценим, как повлияет на pH буферного раствора добавление $1,0 \cdot 10^{-2}$ молей хлороводородной кислоты. В ацетатном буферном растворе за счет равновесия



добавленные катионы оксония будут взаимодействовать с ацетат-ионами с образованием уксусной кислоты. При этом концентрация уксусной кислоты увеличится, а ацетат-ионов — уменьшится:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) + n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_{\text{общ}}},$$

$$C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) - n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_{\text{общ}}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) + n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) - n(\text{H}_3\text{O}^+)} = 4,75 - \lg \frac{0,1 \cdot 1 + 0,01}{0,1 \cdot 1 - 0,01} = 4,66,$$

$$\Delta\text{pH} = 4,75 - 4,66 = 0,09.$$

При добавлении $1,0 \cdot 10^{-2}$ молей хлороводородной кислоты произойдет незначительное уменьшение pH буферного раствора: всего на 0,09 единицы pH. Если бы указанное количество вещества хлороводородной кислоты было добавлено к 1 л воды, то pH раствора был бы равен 2,0 и изменение составило бы 5 единиц pH!

3. Оценим, как повлияет на pH буферного раствора добавление $1,0 \cdot 10^{-2}$ молей гидроксида натрия. Добавленные гидроксид-ионы начнут взаимодействовать с молекулами уксусной кислоты с образованием ацетат-ионов. При этом концентрация уксусной кислоты уменьшится, а ацетат-ионов — увеличится:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) - n(\text{OH}^-)}{V_{\text{общ}}},$$

$$C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) + n(\text{OH}^-)}{V_{\text{общ}}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH}) - n(\text{OH}^-)}{n(\text{CH}_3\text{COO}^-) + n(\text{OH}^-)} = 4,75 - \lg \frac{0,1 \cdot 1 - 0,01}{0,1 \cdot 1 + 0,01} = 4,84,$$

$$\Delta\text{pH} = 4,84 - 4,75 = 0,09.$$

Произойдет незначительное увеличение pH буферного раствора: всего на 0,09 единицы pH. Если бы указанное количество вещества гидроксида натрия было добавлено к 1 л воды, то pH раствора был бы равен 12,0 и изменение составило бы 5 единиц pH!

4. Посмотрим, как изменится pH ацетатного буферного раствора при разбавлении его в 100 раз:

$$\text{pH} = 4,75 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,75.$$

При разбавлении pH самого буферного раствора не изменяется, но его способность противостоять действию кислоты или основания сильно снижается. Раствор с содержанием компонентов 0,001 моль/л уже не способен поддерживать постоянное значение pH при добавлении 0,01 молей кислоты или основания.

Введем понятие буферной емкости раствора. *Буферная емкость* (β) — мера способности буферного раствора сохранять pH при добавлении сильных кислот и сильных оснований; это количество вещества (моль) сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить для изменения pH 1 л буферного раствора на одну единицу.

Буферную емкость определяют как отношение концентрации добавленной к буферному раствору сильной кислоты (или сильного основания) к изменению pH раствора:

$$\beta = -\frac{dC_{\text{кис}}}{dpH} \text{ или } \beta = \frac{dC_{\text{осн}}}{dpH}. \quad (4.88)$$

Получим выражение для расчета буферной емкости при определенном значении рН. Прологарифмируем уравнение Хендерсона — Хассельбаха:

$$pH = pK_a - \lg[HA] + \lg[A^-].$$

Запишем уравнение материального баланса в виде

$$C_0 = [HA] + [A^-],$$

где C_0 — общая концентрация частиц, содержащих ацетатную группу (суммарная концентрация компонентов буферного раствора).

Проведем подстановку:

$$pH = pK_a - \lg(C_0 - [A^-]) + \lg[A^-].$$

В результате дифференцирования получим выражение для расчета буферной емкости:

$$\beta = 2,303[H_3O^+] \frac{K_a C_0}{(K_a + [H_3O^+])^2}. \quad (4.89)$$

Пример 4.15. Требуется рассчитать буферную емкость раствора, состоящего из уксусной кислоты (0,010 моль/л) и ацетата натрия (0,010 моль/л).

Решение. В примере 4.14 мы оценили рН ацетатного буферного раствора при равенстве концентраций сопряженных кислоты и основания и получили значение 4,75. Потенцированием найдем значение равновесной концентрации катионов гидроксония в буферном растворе:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,75} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Общая концентрация компонентов буферного раствора равна

$$C_0 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 0,010 + 0,010 = 0,020 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем буферную емкость:

$$\beta = 2,303 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 2,0 \cdot 10^{-2}}{(1,75 \cdot 10^{-5} + 1,75 \cdot 10^{-5})^2} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Буферные растворы, поддерживающие близкие значения рН в растворе, могут обладать различной буферной емкостью. Рассмотрим два буферных раствора с одинаковым значением рН 5:

1) ацетатный буферный раствор (готовят смешивая уксусную кислоту и ацетат натрия): $pK_a \sim 5$; $C(НА)_0 = 0,10$ моль/л; $C(A^-)_0 = 0,10$ моль/л;

2) фталатный буферный раствор (готовят смешивая фталевую кислоту и гидрофталат натрия): $pK_a \sim 3$; $C(НА)_0 = 0,001$ моль/л; $C(A^-)_0 = 0,10$ моль/л.

При расчете рН по уравнению Хендерсона — Хассельбаха получим для этих буферных растворов близкие значения рН, но они сильно различаются по буферной емкости:

$$\beta_1 = 2,303 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-5} \cdot 0,2}{(10^{-5} + 10^{-5})^2} = 1,1 \cdot 10^{-1},$$

$$\beta_2 = 2,303 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-3} \cdot 0,101}{(10^{-3} + 10^{-5})^2} = 2,3 \cdot 10^{-3}.$$

Проведенное рассмотрение действия буферных растворов позволяет сделать следующие выводы:

- 1) буферная емкость зависит в первую очередь от соотношения $C_{\text{осн}} : C_{\text{кис}}$; максимальная буферная емкость наблюдается при $C_{\text{осн}} : C_{\text{кис}} = 1$;
- 2) максимальная буферная емкость достигается при $\text{pH} = \text{p}K_a$; для ацетатного буферного раствора — при $\text{pH} 4,75$;
- 3) буферные растворы проявляют буферные свойства лишь при значениях pH вблизи максимальной буферной емкости: $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$;
- 4) при разбавлении буферных растворов значение pH не изменяется, но буферная емкость уменьшается.

4.8. Комплексонометрическое титрование

4.8.1. Общие сведения

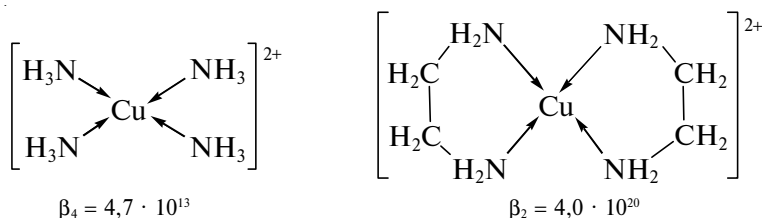
Комплексометрия основана на реакциях образования комплексов, в основном с неорганическими лигандами. Из множества реакций с участием неорганических лигандов в титриметрии применяют реакции образования галогенидов ртути(II): $\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-}$, фторидов алюминия, циркония и цианидов некоторых тяжелых металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}). На образовании этих комплексных соединений основаны методы: меркуриметрия, фторидометрия, цианидометрия.

Монодентатные лиганды (большинство неорганических лигандов) чаще всего не находят применения в количественном анализе. Исключение наблюдается, если одно из комплексных соединений отличается от других высокой устойчивостью, например $[\text{HgI}_4]^{2-}$, так как для большинства монодентатных лигандов характерно ступенчатое комплексообразование с ионами металла и одновременное существование нескольких комплексных соединений ML , ML_2 , ..., ML_n . Это будет проявляться в большей мере, если ступенчатые константы устойчивости будут мало отличаться друг от друга. Для системы, в которой существует несколько комплексных соединений, нельзя добиться простого стехиометрического соотношения металл : лиганд (даже если смешаны строго стехиометрические количества металла и лиганда). Следовательно, не выполняется условие стехиометричности титриметрической реакции.

Поэтому наиболее простым и удобным для количественного анализа явилось бы образование комплексного соединения высокой устойчивости состава ML . Такие условия выполняются, если лиганд *полидентатен* и способен занять сразу все координационные места центрального атома. Такие комплексные соединения называют *хелатами*; они отличаются высокой устойчивостью.

Комплексные соединения меди(II) с этилендиамином в 10^7 раз устойчивее аммиаката меди(II), хотя в обоих случаях ион Cu^{2+} связан с четырьмя атомами азота.

Высокая устойчивость хелатного комплекса приписывается образованию циклических группировок вокруг атома меди:



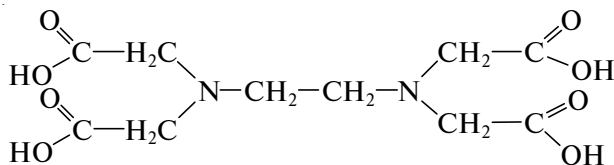
Для титриметрического анализа преимущество хелатообразующих реагентов перед реагентами, образующими простые комплексные соединения, состоит в том, что хелатообразование протекает практически в одну стадию, а при образовании простого комплексного соединения получается одно или большее число промежуточных соединений.

В связи с этим в титриметрии чаще используют метод *комплексометрии* — метод с использованием полидентатных органических лигандов, способных заполнить всю координационную сферу иона металла.

4.8.2. Комплексоны и их свойства

В настоящее время известно большое число соединений типа полиаминополиуксусных кислот, предложенных в 1945 г. Г.К. Шварценбахом, которые содержат иминодиацетатные фрагменты $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, связанные с различными алифатическими и ароматическими радикалами. В молекулы этих соединений вместо алкилкарбоксылных групп могут быть введены другие кислотные группы — алкилфосфоновые, алкилсульфоновые и др. Все эти соединения объединены под общим названием *комплексоны*.

Наиболее часто применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ, H_4Y , комплексон II, трилон А):



Этилендиаминтетрауксусная кислота — белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде (при температуре 20°C растворимость составляет лишь 28,3 мг в 100 мл воды; минимальна растворимость при pH 1,6—1,8). Высокая растворимость ЭДТУ в минеральных кислотах объясняется образованием протонированных форм H_5Y^+ , H_6Y^{2+} .

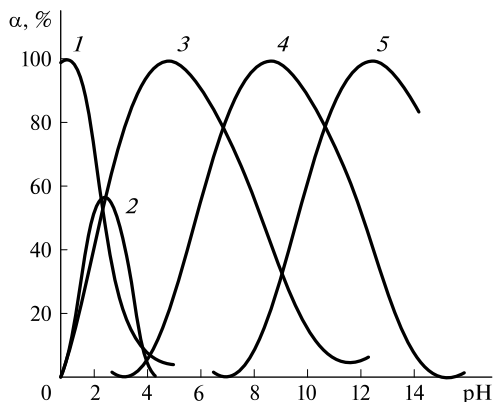
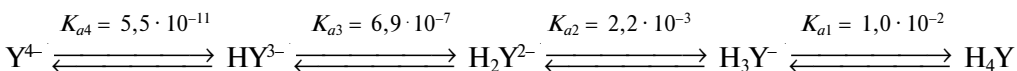


Рис. 4.11. Форма нахождения в растворе ЭДТУ в зависимости от pH раствора:
 1 — H_4Y ; 2 — H_3Y^- ; 3 — H_2Y^{2-} ; 4 — HY^{3-} ; 5 — Y^{4-}

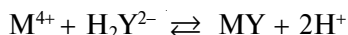
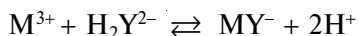
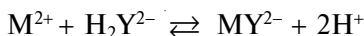
На практике используют хорошо растворимую динатриевую соль ЭДТУ $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (ЭДТА, комплексон III, трилон Б); $M(Na_2H_2Y \cdot 2H_2O) = 372,3$ г/моль.

В водном растворе в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде существуют пять основных форм этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Относительное количество каждой формы зависит от pH, что можно наглядно представить на диаграмме распределения (рис. 4.11).

Например, при pH 4—7 преобладают частицы H_2Y^{2-} . Тогда запишем реакции комплексообразования для катионов с разной степенью окисления:

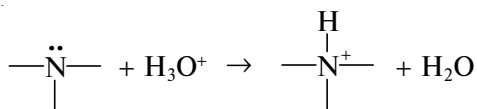


В растворах с различным pH преобладают следующие формы ЭДТУ:

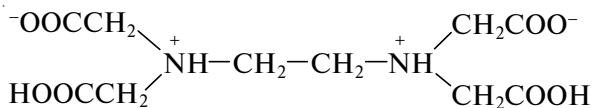
| | | | | | |
|------------------|--------|----------|-------------|-----------|----------|
| pH | < 2 | 2—4 | 4—7 | 7—10 | > 10 |
| Форма ЭДТУ | H_4Y | H_3Y^- | H_2Y^{2-} | HY^{3-} | Y^{4-} |

Константы ионизации ЭДТУ по первым ступеням отличаются от констант по следующим ступеням: $pK_1 = 2,00$; $pK_2 = 2,67$; $pK_3 = 6,16$; $pK_4 = 10,26$.

Перенос иона H_3O^+ от карбоксильной группы к аминогруппе:

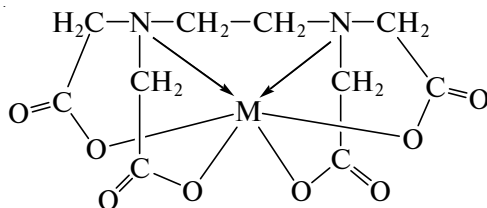


приводит к тому, что молекула приобретает характер цвиттер-иона, имеющего в своем составе противоположные заряды, поэтому можно сказать, что ЭДТУ и другие аминокарбоновые кислоты имеют бетаиновую (биполярную) структуру:



Два атома водорода связаны с атомами азота, другие два — с атомами кислорода. Поскольку связь Н—О менее прочная, чем связь N—H, два протона от атомов кислорода отщепляются легче, чем два других от атомов азота. Поэтому pK_1 и pK_2 много меньше pK_3 и pK_4 . Этилендиаминтетрауксусная кислота, имея четыре донорные группы с кислородными атомами ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) и две донорные группы с атомами азота ($-\text{NH}_2$), является гексадентатным лигандом.

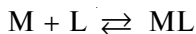
Высокая координационная емкость определяет наиболее ценное свойство ЭДТУ — способность образовывать комплексы с катионами металлов с соотношением металл : лиганд, равным 1 : 1 независимо от заряда катиона:



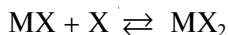
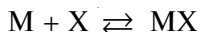
4.8.3. Осуществимость комплексонометрического титрования

Часто ионы металла или молекулы лиганда принимают участие в конкурирующих (побочных) реакциях. Например, ион металла может вступать в реакцию с растворителем (водой) с получением аква- и гидроксокомплексов, может образовывать комплексы с различными неорганическими лигандами (часто монодентатными), присутствующими в растворе одновременно с ЭДТУ (компонентами буферного раствора и т. д.). Полидентатный лиганд ЭДТУ, являясь органической кислотой, может вступать в реакцию протонизации. Поэтому в реальных системах ионы металла и лиганда присутствуют в нескольких формах, находящихся в равновесии, одна из которых преобладает. Следовательно, при одной концентрации металла и лиганда равновесные концентрации их свободных форм $[M]$, $[L]$ могут различаться значительно.

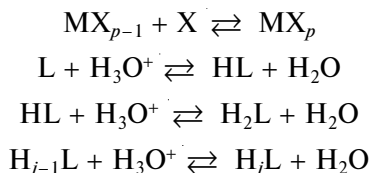
Пусть L — полидентатный лиганд (например, ЭДТА), X — монодентатный лиганд (например, NH_3) вступают во взаимодействие с металлом M . Основным будет равновесие:



В качестве конкурирующих выступают равновесия:



...



Формы существования металла: М (свободная форма), ML, MX, MX₂, ... MX_p.

Формы существования лиганда: L, ML, HL, H₂L, ..., H_jL.

Мольные доли металла α_M и лиганда α_L можно рассчитать по следующим формулам:

$$\begin{aligned}
 \alpha_M &= \frac{[\text{M}]}{C(\text{M})} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^p \beta_i [\text{X}]^i}, \\
 \alpha_L &= \frac{[\text{L}]}{C(\text{L})} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^j \beta_i [\text{H}^+]^i},
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 C_M &= [\text{M}] + [\text{MX}] + [\text{MX}_2] + \dots + [\text{MX}_p], \\
 C(\text{L}) &= [\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + \dots + [\text{H}_n\text{L}].
 \end{aligned}$$

Из выражений видно, что мольные доли не зависят от общих концентраций металла и лиганда, а определяются лишь равновесной концентрацией конкурирующего лиганда [X] и равновесной концентрацией ионов [H₃O⁺]. Общая концентрация C(L) равна сумме равновесных концентраций частиц, содержащих лиганд L и образующихся в результате конкурирующих равновесий в системе L ⇌ H₃O⁺.

Общая концентрация C(M) равна сумме равновесных концентраций частиц, содержащих атомы металла M и образующихся в результате конкурирующих равновесий M ⇌ X.

В выражения для общих концентраций C(L) и C(M) не входит равновесная концентрация комплексов [ML], образующихся при протекании основной реакции (4.4).

Запишем выражение для константы устойчивости для основного равновесия и представим равновесные концентрации [M] и [L] через мольные доли и общие концентрации:

$$\beta = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} = \frac{[\text{ML}]}{C(\text{M})\alpha_M C(\text{L})\alpha_L}.$$

Если при протекании основной реакции равновесные концентрации лигандов [X] и катионов оксония [H₃O⁺] меняются незначительно, то мольные доли α_M и α_L можно считать постоянными. Тогда можно записать:

$$\beta\alpha_M\alpha_L = \frac{[\text{ML}]}{C(\text{M})C(\text{L})}.$$

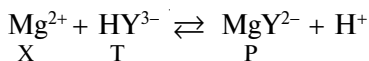
Произведение $\beta\alpha_M\alpha_L$ также можно считать постоянным в ходе титрования. Обозначим это произведение β' и назовем условной (кажущейся) константой при выбранных и постоянных значениях рН раствора и концентрации лиганда:

$$\beta' = \beta\alpha_M\alpha_L.$$

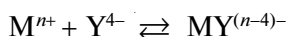
Условная константа зависит не только от давления, температуры, ионной силы раствора, но и от концентраций веществ, участвующих в конкурирующих реакциях с металлом и лигандом.

Пример 4.16. Проанализируем, осуществимо ли комплексометрическое титрование 0,10 М раствора соли магния(II) при рН 9 (аммиачный буферный раствор) с погрешностью $\Delta_{\rho} = \pm 1\%$; титрант — 0,10 М раствор трилона Б.

Решение. Поскольку ионы магния не образуют устойчивых аммиакаатов, аква- и гидроксокомплексов, единственным конкурирующим процессом, который нужно учитывать при титровании, будет протонизация трилона Б:



В справочниках приведены значения констант устойчивости комплексов ряда катионов металлов с ЭДТА. Необходимо подчеркнуть, что все константы относятся к равновесию без учета конкурирующих реакций:



$$\beta_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)-}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}.$$

В нашем случае:

$$\beta_{\text{MgY}^{2-}} = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 4,90 \cdot 10^8.$$

Поэтому основной задачей является расчет условной константы устойчивости, учитывающей реальные равновесия в данной системе:

$$\beta'_{\text{MgY}^{2-}} = \beta_{\text{MgY}^{2-}} \alpha_{\text{Y}^{4-}}.$$

Мольную долю незакомплексованного трилона Б можно рассчитать по уравнению

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{[\text{H}^+]^4 + K_{a1}[\text{H}^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}.$$

Учитывая, что константы кислотной диссоциации ЭДТУ: $K_{a1} = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 2,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a3} = 6,9 \cdot 10^{-7}$; $K_{a4} = 5,5 \cdot 10^{-11}$, а также зная, что $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ моль/л (титрование проводится в слабощелочной среде при рН 9), находим

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 5,2 \cdot 10^{-2}, \quad \beta'_{\text{MgY}^{2-}} = 4,9 \cdot 10^8 \cdot 5,2 \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^7.$$

Осуществимо ли титрование, можно заранее рассчитать, используя критерий осуществимости титриметрических реакций. Исходя из того, что тип титриметрической реакции при образовании комплексов: $X + T = P$, критерий осуществимости титрования имеет вид

$$\lg[\beta'_{MgY^2-} \cdot C(Mg^{2+})_0] > -\lg \Delta_{\%}^2.$$

Подставив исходные данные, получим

$$\lg(2,5 \cdot 10^7 \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}) = 6,4 > 4.$$

При этом относительная погрешность $\Delta_{\%}$ определения момента эквивалентности выбрана равной 0,01 (1%). Следовательно, титрование 0,10 М раствора соли магния 0,10 М раствором трилона Б при рН 9 осуществимо с погрешностью $\pm 1\%$.

4.8.4. Выбор условий проведения комплексонометрического титрования

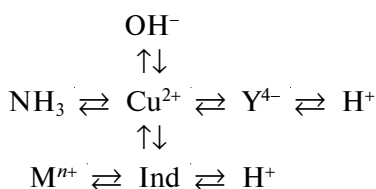
Выбор условий проведения комплексонометрического титрования рассмотрим на примере титрования ионов меди(II).

Пример 4.17. Проводят титрование ионов Cu^{2+} в слабощелочной среде с индикатором мурексидом. Для поддержания постоянства рН используют аммиачный буферный раствор:



В слабощелочной среде (рН 8) индикатор мурексид работает наиболее эффективно.

В ходе титрования реализуются следующие равновесия:



Оценим концентрацию аммиака, при которой не будет образовываться осадок гидроксида меди(II). Согласно справочным данным:

$$K_s(Cu(OH)_2) = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 8,3 \cdot 10^{-20}.$$

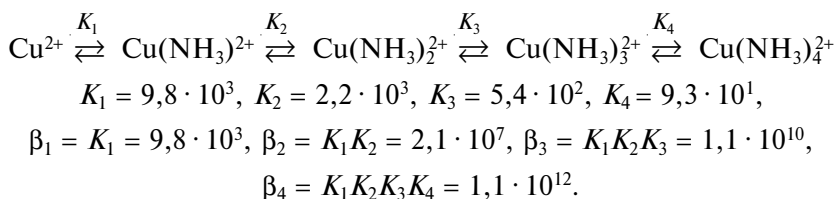
Если титрование выполняется при рН 8, то равновесная концентрация гидроксид-ионов в титруемом растворе составит: $pOH = 14 - pH = 14 - 8 = 6$; $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Рассчитаем минимальную концентрацию катионов Cu^{2+} в растворе, при которой начинается выпадение осадка $Cu(OH)_2$:

$$[Cu^{2+}]_{\min} = \frac{K_s(Cu(OH)_2)}{[OH^-]^2} = \frac{8,3 \cdot 10^{-20}}{1,0 \cdot 10^{-12}} = 8,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Исходная концентрация катионов меди в титруемом растворе изменяется в интервале от 0,02 до 0,03 моль/л. Чтобы осадок гидроксида меди(II) не выпадал, нужно понизить концентрацию катионов Cu^{2+} до $8,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Каким образом снизить концентрацию ионов меди в анализируемом растворе? Это можно осуществить за счет комплексообразования катионов меди(II) с аммиаком:



Рассчитаем мольную долю катионов Cu^{2+} для различных равновесных концентраций аммиака:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C(\text{Cu}^{2+})_0} = \alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{NH}_3]^i} =$$

$$= \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4},$$

$$C(\text{Cu}^{2+})_0 = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + \dots + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] =$$

$$= 0,02 - 0,03 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем значение $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ при $[\text{NH}_3] = 1$ моль/л:

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{1 + 9,8 \cdot 10^3 + 2,1 \cdot 10^7 + 1,1 \cdot 10^{10} + 1,1 \cdot 10^{12}} \approx \frac{1}{1,1 \cdot 10^{12}} \approx 9,1 \cdot 10^{-13},$$

тогда можно найти

$$[\text{Cu}^{2+}] = \alpha_{\text{Cu}^{2+}} C(\text{Cu}^{2+})_0 = 9,1 \cdot 10^{-13} \cdot 0,02 = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

При концентрации $[\text{NH}_3] = 1$ моль/л концентрация катионов меди(II) в растворе составит $1,8 \cdot 10^{-14}$ моль/л, что существенно меньше значения $8,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Осадок гидроксида меди(II) выпасть не будет.

Таблица 4.13

Условия образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$

| $[\text{NH}_3]$, моль/л | $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ | $[\text{Cu}^{2+}]$, моль/л | Осадок |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------|
| 1 | $9,1 \cdot 10^{-13}$ | $1,8 \cdot 10^{-14}$ | Не образуется |
| 0,1 | $8,3 \cdot 10^{-9}$ | $1,7 \cdot 10^{-10}$ | Не образуется |
| 0,01 | $4,2 \cdot 10^{-5}$ | $8,3 \cdot 10^{-7}$ | Образуется |

В табл. 4.13 приведены результаты аналогичных расчетов.

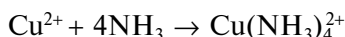
Как следует из данных, представленных в табл. 4.13, осадок гидроксида меди(II) не образуется, если равновесная концентрация аммиака превышает 0,1 моль/л.

На самом деле молекулы аммиака будут связываться с имеющимися в растворе катионами Cu^{2+} . Поэтому общая концентрация аммиака $C(\text{NH}_3)$ в растворе должна быть больше равновесной примерно в два раза:

$$[\text{NH}_3] = C(\text{NH}_3) - nC(\text{Cu}^{2+})_0.$$

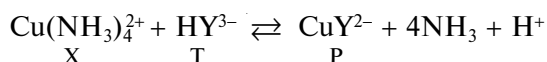
$$C(\text{NH}_3) = [\text{NH}_3] + nC(\text{Cu}^{2+})_0 = 0,1 + 4 \cdot 0,02 \approx 0,2 \text{ моль/л.}$$

В данном случае $n = 4$, поскольку именно частицы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ будут преобладать в растворе при избытке аммиака:



Мы оценили минимальную концентрацию аммиака в буферном растворе, при которой осадок гидроксида меди(II) не выпадает и можно проводить титрование. Можем ли мы увеличить концентрацию аммиака и до какой степени?

Запишем уравнение титриметрической реакции и выражение для условной константы равновесия:



$$\beta'_{\text{CuY}} = \beta_{\text{CuY}} \alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{C(\text{Cu}^{2+})C(\text{Y}^{4-})}, \quad [\text{NH}_3] = \text{const}, \quad [\text{H}^+] = \text{const}.$$

При увеличении равновесной концентрации аммиака $[\text{NH}_3]$ уменьшается мольная доля катионов меди $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$. При этом если условная константа титриметрической реакции β'_{CuY} станет меньше $10^4 - 10^6$, то титровать будет нельзя. Оценим максимальную равновесную концентрацию аммиака $[\text{NH}_3]_{\text{max}}$, при которой титрование еще осуществимо.

Запишем выражение для критерия осуществимости титрования:

$$\lg[\beta'_{\text{CuY}}C(\text{Cu}^{2+})_0] > -\lg\left(\frac{\Delta_{r_3}}{10^2}\right)^2.$$

Пусть $\Delta_{r_3} = 0,1\%$ (или 0,001). Оценим минимальную условную константу, при которой титрование с выбранной погрешностью осуществимо:

$$\lg[\beta'_{\text{CuY}}C(\text{Cu}^{2+})_0] > 1 \cdot 10^6,$$

$$(\beta'_{\text{CuY}})_{\text{min}} \geq \frac{1 \cdot 10^6}{0,02} \approx 5 \cdot 10^7 \text{ (титрование осуществимо).}$$

Используя значение $(\beta'_{\text{CuY}})_{\text{min}}$, рассчитаем минимальную мольную долю ионов Cu^{2+} в растворе при рН 8, при которой титрование с выбранной погрешностью осуществимо:

$$pM = \lg \beta_{MInd} \pm 1.$$

Используют условную константу β'_{MInd} , учитывающую протонирование самого индикатора.

К металлохромным индикаторам предъявляется ряд требований.

1. Металлохромные индикаторы должны в выбранной области рН образовывать с ионами металлов достаточно устойчивые комплексы с соотношением $[M] : [Ind] = 1 : 1$.

2. Условные константы устойчивости комплексов $MInd$ должны быть меньше условных констант устойчивости комплексов этих металлов с ЭДТА:

$$10^1 < \frac{\beta'_{MY}}{\beta_{MInd}} \leq 10^4.$$

3. Комплекс иона металла с индикатором должен быстро разрушаться при действии ЭДТА. Период полуобмена лигандами в комплексе $MInd$ должен быть не более 10 с.

4. Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным.

4.8.6. Кривые комплексонометрического титрования

Общий подход к построению кривой титрования в комплексонометрии существенно не отличается от кислотно-основного титрования. Однако в данном случае обычно необходимо рассматривать более одного равновесия, поэтому вычисления становятся более сложными. Кривая комплексонометрического титрования — это зависимость $pM = -\lg C(M)$ от степени оттитрованности τ .

Пример 4.18. Рассмотрим комплексонометрическое титрование ионов магния: $X \equiv Mg^{2+}$; $C(X)_0 \approx 0,10$ моль/л; $T \equiv$ трилон Б; $C(T)_0 \approx 0,10$ моль/л; рН 9 (аммиачный буферный раствор).

Решение. 1. Нетитрованный раствор: $\tau = 0$. В растворе находятся только соль магния и аммиачный буфер. Поскольку ионы магния не образуют устойчивых аммиакатов, аква- и гидроксокомплексов, то равновесная концентрация магния равна начальной его концентрации: $[Mg^{2+}] = C(Mg^{2+})_0$.

2. Недотитрованный раствор: $0 < \tau < 1$. Состав раствора: ионы Mg^{2+} , MgY^{2-} . Существует два источника поступления ионов магния: неоттитрованный избыток ионов магния и диссоциация комплекса MgY^{2-} . Однако диссоциация дает гораздо меньший вклад и ею можно пренебречь:

$$[Mg^{2+}] \equiv [X] = C(Mg^{2+})_0(1 - \tau)R.$$

3. Оттитрованный раствор: $\tau = 1$. Состав раствора: ионы MgY^{2-} . Диссоциация комплекса MgY^{2-} служит единственным источником ионов магния. Для расчета необходимо использовать условную константу устойчивости комплексонометрического титрования. Поскольку в данный момент в растворе нет

избытка ни ионов магния, ни титранта, то $[Mg^{2+}] = C'(Y^{4-})$, где $C'(Y^{4-})$ — концентрация незакомплексованного трилона Б:

$$\beta_{MgY^{2-}} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][Y^{4-}]}$$

Перейдем к условной константе устойчивости, отражающей процессы протонизации титранта:

$$\beta'_{MgY^{2-}} = \beta_{MgY^{2-}} \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]C'(Y^{4-})}$$

Поскольку $[Mg^{2+}] = C'(Y^{4-})$, то

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{[MgY^{2-}]}{\beta'_{MgY^{2-}}}}$$

где $[MgY^{2-}] \equiv [P] = C(Mg^{2+})_0 R$, или

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{C(Mg^{2+})_0 R}{\beta'_{MgY^{2-}}}}$$

4. Перетитрованный раствор: $\tau > 1$. Состав раствора: ионы MgY^{2-} , избыток трилона Б. Поступление ионов Mg^{2+} осуществляется за счет незначительной диссоциации комплексогена MgY^{2-} .

$$[Mg^{2+}] = \frac{[MgY^{2-}]}{\beta'_{MgY^{2-}} C'(Y^{4-})}$$

Поскольку

$$\begin{aligned} [MgY^{2-}] \equiv [P] &= C(Mg^{2+})_0 R, \\ C'(Y^{4-}) \equiv [T] &= C(T)_0 (\tau - 1) R, \end{aligned}$$

получаем

$$[Mg^{2+}] = \frac{C(Mg^{2+})_0 R_X}{\beta'_{MgY^{2-}} C(T)_0 (\tau - 1) R_T}$$

Если концентрации определяемого компонента и титранта одинаковы, то формула упрощается

$$[Mg^{2+}] = \frac{1}{\beta'_{MgY^{2-}} (\tau - 1)}$$

На рис. 4.12 представлена кривая комплексонометрического титрования ионов магния в зависимости от pH раствора. Видно, что при pH 6 скачок практически отсутствует, так как реакция образования этилендиаминтетраацетата магния MgY^{2-} подавлена конкурирующей реакцией протонизации ли-

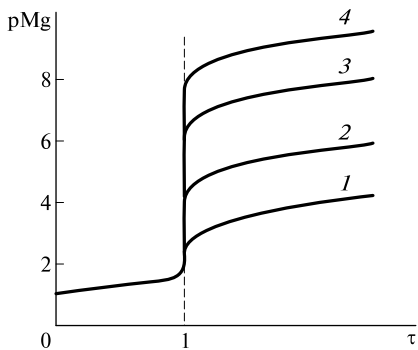


Рис. 4.12. Кривые комплексонометрического титрования ионов магния в зависимости от pH раствора:
 1 — pH 6; 2 — pH 8; 3 — pH 10;
 4 — pH 12

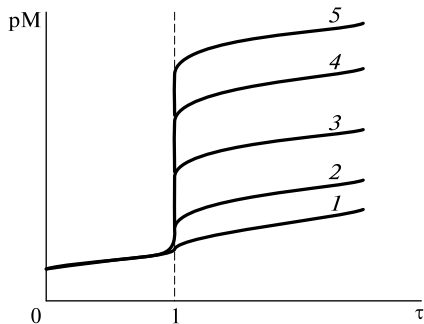


Рис. 4.13. Кривые комплексонометрического титрования ряда катионов (pH 6):

$$\begin{aligned}
 1 - \beta_{\text{CaY}^{2-}} &= 5,0 \cdot 10^{10}; & 2 - \beta_{\text{FeY}^{2-}} &= 2,1 \cdot 10^{14}; \\
 3 - \beta_{\text{ZnY}^{2-}} &= 3,2 \cdot 10^{16}; & 4 - \beta_{\text{HgY}^{2-}} &= 6,3 \cdot 10^{21}; \\
 5 - \beta_{\text{FeY}^-} &= 1,3 \cdot 10^{25}
 \end{aligned}$$

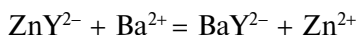
ганда ($\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ при pH 6). Условная константа устойчивости этилендиаминтетраацетата $\beta'_{\text{MgY}^{2-}} = 4,9 \cdot 10^8 \cdot 2,2 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^3$, что в 10^4 раз меньше, чем $\beta'_{\text{MgY}^{2-}}$ при pH 9 (см. пример 4.18). Следовательно, титрование щелочноземельных металлов нужно проводить в щелочных (pH > 8) средах. Однако при титровании катионов, образующих более устойчивые комплексные соединения, конечная точка титрования четко фиксируется даже в кислых средах (рис. 4.13).

4.8.7. Способы комплексонометрического титрования

Прямое титрование реализуют при определенном значении pH стандартным раствором ЭДТА. Конечную точку титрования устанавливают с помощью индикаторов.

Обратное титрование часто используют, если для катиона металла невозможно подобрать индикатор. К анализируемому раствору прибавляют измеренный объем стандартного раствора ЭДТА, избыток которого оттитровывают стандартным раствором соли магния или цинка в присутствии индикатора, реагирующего с ионами магния или цинка.

Вытеснительное титрование (титрование по замещению) основано на реакции, в которой определяемый ион металла вытесняет ион другого металла из его менее устойчивого комплекса с ЭДТА. Если катион определяемого металла (например, ион Ba^{2+}) образует с ЭДТА более устойчивый комплекс, чем соответствующий комплекс с магнием или цинком, протекает реакция:



Высвободившиеся ионы цинка (или магния) титруют затем стандартным раствором ЭДТА. Этот прием удобен при отсутствии подходящего индикатора для титрования определяемого катиона.

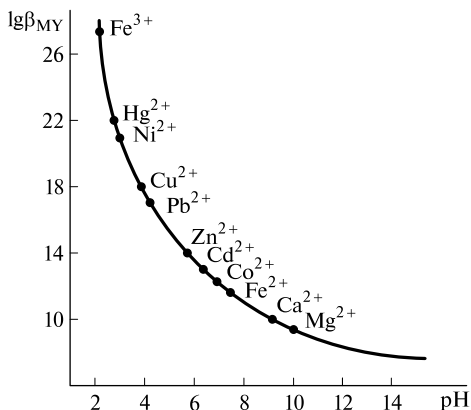


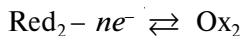
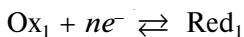
Рис. 4.14. Минимальные значения рН, необходимые для комплексометрического титрования растворов солей различных металлов

Комплексометрическое титрование используется для определения практически всех катионов. На первый взгляд, это приводит к тому, что метод перестает быть избирательным. Однако регулирование рН позволяет добиться селективности. Например, при $\text{pH} \approx 1$ определению ионов трехвалентных металлов не мешают катионы двухвалентных металлов, так как в кислой среде менее устойчивые комплексы двухвалентных металлов практически не образуются. Кроме того, можно использовать маскирующие реагенты — вспомогательные соединения, избирательно связывающие мешающие катионы в очень прочные комплексы. Примером маскирующего реагента могут служить цианид-ионы CN^- . В этом случае можно оттитровать ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в присутствии ионов Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , образующих цианидные комплексы, более устойчивые, чем комплексы с ЭДТА. На рис. 4.14 приведены минимальные значения рН, необходимые для комплексометрического титрования растворов различных катионов.

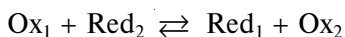
4.9. Окислительно-восстановительное титрование

4.9.1. Общие сведения

Реакции с изменением степеней окисления реагирующих веществ называют *окислительно-восстановительными реакциями (редокс-реакциями)*. Можно записать полуреакции восстановления и окисления, где в каждой полуреакции вещество в более высокой степени окисления называют *окисленной формой (Ox)*, а вещество в более низкой степени окисления — *восстановленной формой (Red)*. Полуреакции окисления и восстановления не существуют отдельно друг от друга; если есть донор электронов, то должен быть и акцептор:



Реально протекает суммарная реакция:



Для оценки способности разных веществ отдавать и принимать электроны могут служить константы равновесия полуреакций, но так как они неосуществимы по отдельности, то найти их трудно.

Реальной величиной является только константа равновесия суммарной реакции:

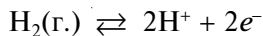
$$K_p = \frac{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}$$

Для оценки окислительно-восстановительной способности более удобной является другая термодинамическая величина — потенциал. При этом используется уникальная особенность окислительно-восстановительных реакций — их можно разделить в пространстве, так как при переносе электронов возникает электрический ток.

4.9.2. Стандартный водородный электрод

Потенциал (E) отдельной окислительно-восстановительной пары измерить невозможно. Однако некоторые характеристики пар (электродные потенциалы) можно измерить, если каждый электрод комбинировать с одним и тем же электродом, условно выбранным за стандартный (при стандартных условиях, т. е. при определенных значениях температуры, давления, при активности компонентов, равной 1 моль/л). В качестве такового принят *стандартный водородный электрод* (СВЭ). Он представляет собой сосуд, заполненный хлороводородной (или серной) кислотой концентрацией 1 моль/л, в который погружена платиновая пластинка, покрытая слоем мелкодисперсной платины (платиновая чернь). Платина не принимает участия в электрохимической реакции, а служит только для переноса электронов. Через сосуд пропускают водород под давлением 1 атм.

Потенциал полуреакции



принят равным нулю при любой температуре.

Водородный электрод может служить либо анодом, либо катодом в зависимости от того, какой полуэлемент находится в паре с ним:

- анод — H_2 окисляется до H^+ ;
- катод — H^+ восстанавливается до H_2 .

Следовательно, СВЭ электрохимически обратим. Если $E_2 = 0$, то электродвижущая сила (ЭДС) элемента равна E_1 . Следовательно, потенциал данного электрода — это ЭДС элемента, состоящего из данного электрода и стандартного водородного электрода (рис. 4.15).

Для измерения потенциала полуреакции нужно составить гальванический элемент из СВЭ и электрода, на котором протекает интересующая нас полуреакция. При замкнутой цепи значения потенциалов для различных электродов будут разные, стрелка измерительного прибора (вольтметра) будет откло-

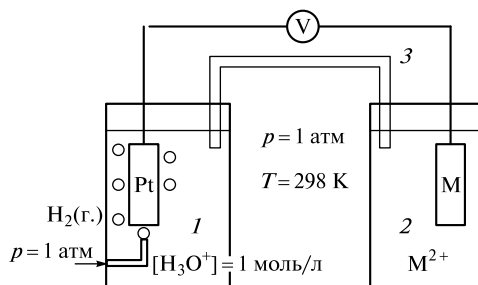
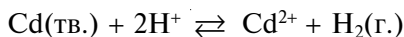


Рис. 4.15. Схема для измерения стандартного окислительно-восстановительного потенциала:

1 — стандартный водородный электрод; 2 — электрод с изучаемой полуреакцией (парой); 3 — токопроводящий электролит (мостик)

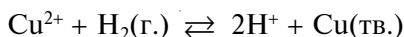
няться то в одну сторону, то в другую. Это значит, что в одних случаях протекает реакция восстановления ионов H^+ , в других — окисления H_2 .

Например, для кадмия (или цинка) протекает реакция



в данном случае СВЭ служит катодом.

Однако медь выделяется на электроде:

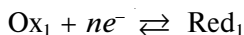


в данном случае СВЭ является анодом.

Нужно приписать измеряемым потенциалам знак, чтобы оценить относительную окислительно-восстановительную способность. Соглашение о знаках было принято на конгрессе Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC) в 1953 г. Если в паре с СВЭ идет реакция восстановления, то потенциал имеет знак «+», если — реакция окисления, то знак «-»: $E_{Cu} = +0,3$ В; $E_{Cd} = -0,4$ В; $E_{Zn} = -0,8$ В.

4.9.3. Уравнение Нернста

Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции



зависимость равновесного потенциала от равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм выражается уравнением Нернста (см. также гл. 7):

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

где $E_{Ox/Red}$ — равновесный электродный потенциал, В; $E_{Ox/Red}^\circ$ — стандартный электродный потенциал, В; R — универсальная (молярная) газовая по-

стоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$); T — температура, К; n — число электронов, участвующих в полуреакции; F — постоянная Фарадея ($96\,500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Стандартный электродный потенциал E° редокс-пары — это электродный потенциал полуреакции (относительно СВЭ) при условии, что равновесные концентрации всех реагентов и продуктов равны 1 моль/л.

Уравнение Нернста справедливо для сильноразбавленных растворов, когда коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм равны единице ($\gamma = 1$), поэтому в уравнении Нернста можно перейти от активностей к равновесным концентрациям окисленной и восстановленной форм.

При комнатной (25°C) температуре можно, переходя к десятичным логарифмам, представить уравнение Нернста в следующем виде:

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

В состоянии равновесия потенциалы образующих редокс-пару полуреакций одинаковы ($E_1 = E_2$):

$$n_1 \text{Ox}_1 + n_2 \text{Red}_2 = n_2 \text{Ox}_2 + n_1 \text{Red}_1$$

$$E_1^\circ + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_1]^{n_2}} = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_2]^{n_1}}$$

Отсюда можно выразить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции:

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1} [\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}} = \frac{0,059}{n} \lg K_p,$$

тогда

$$\lg K_p = \frac{n\Delta E^\circ}{0,059},$$

где n — общее число ($n_1 n_2$) электронов; $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$.

Найденная по значениям стандартных потенциалов константа — термодинамическая.

В соответствии с приведенным выше уравнением константа окислительно-восстановительного равновесия тем больше, чем больше разность стандартных электродных потенциалов. Если считать количественным протекание реакции на 99,9 %, то ΔE° должно быть больше 0,3 В.

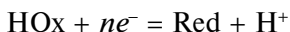
Понятие *формального потенциала* было введено, чтобы частично компенсировать влияние замены в уравнении Нернста активностей окисленной и восстановленной форм на равновесные концентрации и ошибки за счет протекания побочных реакций. Если использовать формальные потенциалы, то получается условная константа, необходимая для оценки направления и глубины протекания реакции.

Формальный потенциал системы есть потенциал полуэлемента относительно СВЭ при условии, что концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 моль/л и концентрации любых других компонентов раствора точно известны.

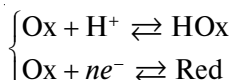
4.9.4. Влияние различных факторов на потенциал

Влияние pH на протекание окислительно-восстановительной реакции. Окисленная или восстановленная форма часто является слабым основанием или слабой кислотой, поэтому наряду с реакцией окисления-восстановления протекает реакция протонирования и депротонирования.

Пусть окисленная форма протонируется, тогда полуреакцию



можно представить сочетанием реакции протонирования и реакции окисления-восстановления:



Запишем константу кислотности, из нее выразим равновесную концентрацию окисленной формы и подставим в уравнение Нернста:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ox}]}{[\text{HOx}]}, \quad [\text{Ox}] = K_a \frac{[\text{HOx}]}{[\text{H}^+]},$$
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg K_a \frac{[\text{HOx}]}{[\text{H}^+][\text{Red}]}.$$

При равновесных концентрациях всех участников реакции, равных 1 моль/л, получим

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg K_a.$$

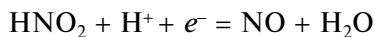
Поскольку оба слагаемых являются константами, их сумма представляет собой стандартный потенциал полуреакции, т.е. формальный потенциал:

$$E_{\text{HOx/Red}}^\circ = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg K_a.$$

Если протонируется восстановленная форма, то формальный потенциал будет равен

$$E_{\text{Ox/HRed}}^\circ = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_a}.$$

Пример 4.19. Требуется рассчитать формальный потенциал полуреакции



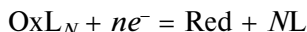
Известно, что $E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^\circ = 1,202 \text{ В}$; $K_a(\text{HNO}_2) = 6,2 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Поскольку протонирована окисленная форма, получим

$$E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^\circ = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^\circ + \frac{0,059}{1} \lg K_a(\text{HNO}_2) = 1,202 + 0,059 \lg(6,2 \cdot 10^{-4}) = 1,020 \text{ В}.$$

Влияние процессов комплексообразования на протекание окислительно-восстановительной реакции. Окисленная или восстановленная форма может связываться в комплексные соединения.

Пусть в комплекс связана окисленная форма:



Можно представить уравнение сочетанием реакций комплексообразования и полуреакции окисления-восстановления:

$$\begin{cases} \text{Ox} + \text{L} = \text{OxL} \\ \text{OxL} + \text{L} = \text{OxL}_2 \\ \dots \\ \text{OxL}_{N-1} + \text{L} = \text{OxL}_N \\ \text{Ox} + ne^- = \text{Red} \end{cases}$$

При концентрации лиганда много большей, чем концентрация окисленной формы ($C(\text{L})_0 \gg C(\text{Ox})_0$), можно считать, что в основном образуется комплекс состава OxL_N .

Выразим равновесную концентрацию окисленной формы через константу устойчивости комплекса и подставим в уравнение Нернста:

$$\beta_N = \frac{[\text{OxL}_N]}{[\text{Ox}][\text{L}]^N},$$

$$[\text{Ox}] = \frac{[\text{OxL}_N]}{\beta_N [\text{L}]^N},$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_N]}{\beta_N [\text{L}]^N [\text{Red}]}$$

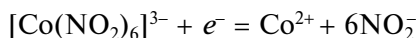
Если $[\text{OxL}_N] = [\text{L}] = [\text{Red}] = 1$ моль/л, то получим значение формального потенциала:

$$E_{\text{OxL}_N/\text{Red}}^\circ = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_N}$$

Если в комплекс связана восстановленная форма, то

$$E_{\text{Ox/RedL}_p}^\circ = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \beta_p$$

Пример 4.20. Требуется рассчитать формальный потенциал полуреакции

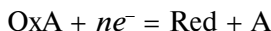


Известно, что $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ = +1,81$ В, $\beta_6 = 1 \cdot 10^{22}$.

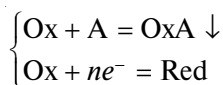
Решение. Поскольку в комплекс связана окисленная форма, то

$$E_{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}/\text{Co}^{2+}}^\circ = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{\beta_6} = 1,81 + 0,059 \lg \frac{1}{1 \cdot 10^{22}} = + 0,53 \text{ В.}$$

Влияние образования малорастворимых соединений на протекание окислительно-восстановительной реакции. Иногда одна из форм окислительно-восстановительной полуреакции малорастворима. Пусть осадок образует окисленная форма:



Данную реакцию можно представить как сумму реакций осаждения и окисления-восстановления:



Выразим равновесную концентрацию окисленной формы из произведения растворимости и подставим в уравнение Нернста:

$$K_s(\text{OxA}) = [\text{Ox}][\text{A}],$$

$$[\text{Ox}] = \frac{K_s(\text{OxA})}{[\text{A}]},$$

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_s(\text{OxA})}{[\text{A}][\text{Red}]}.$$

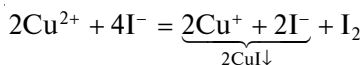
При $[\text{Ox}] = [\text{A}] = [\text{Red}] = 1$ моль/л получаем значение формального потенциала:

$$E_{\text{OxA}/\text{Red}}^\circ = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg K_s(\text{OxA}).$$

Если осадок RedB образует восстановленная форма, то

$$E_{\text{Ox}/\text{RedB}}^\circ = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_s(\text{RedB})}.$$

Пример 4.21. Рассмотрим равновесие, лежащее в основе иодометрического определения меди:



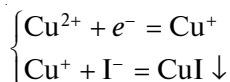
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = +0,16 \text{ В}, E_{2\text{I}^-/\text{I}_2}^\circ = +0,54 \text{ В}, K_s(\text{CuI}) = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

Если бы окислительно-восстановительный процесс не сопровождался образованием осадка, то константа равновесия при температуре 25°C была бы равна

$$-\lg K_p = \frac{(0,54 - 0,16)^2}{0,059} = 2,45.$$

Константа равновесия $10^{-2,45}$ означает, что равновесие целиком смещено в сторону исходных веществ, т.е. ионы Cu^{2+} не могут окислить

ионы Γ^- в растворе. Однако в случае образования осадка, можно записать две полуреакции:



Осадок образует восстановленная форма, поэтому формальный электродный потенциал, учитывающий реально происходящие процессы, составит

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{K_s(\text{CuI})} = 0,16 + 0,059 \lg \frac{1}{1,1 \cdot 10^{-12}} = 0,85 \text{ В},$$

что значительно выше стандартного потенциала пары $E_{2\Gamma^-/1_2}^{\circ} = +0,54 \text{ В}$.

4.9.5. Кривые титрования в редоксиметрии

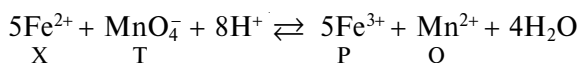
Процесс титрования, основанный на протекании окислительно-восстановительной реакции, можно описать с помощью зависимости равновесного потенциала системы от количества добавленного титранта $E = f(\tau)$.

После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие, и система приобретает потенциал E , зависящий от соотношения концентраций исходных веществ и продуктов.

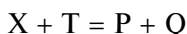
При равновесии потенциалы полуреакций равны $E = E_1 = E_2$, поэтому, в принципе, безразлично, какую из двух систем (полуреакций) использовать для расчета потенциала E в данной точке. При выборе руководствуются соображениями удобства и простоты вычислений. Удобнее до точки эквивалентности использовать уравнение для полуреакции с участием титруемого вещества, после точки эквивалентности — уравнение полуреакции с участием титранта.

Действительно, до точки эквивалентности весь добавленный титрант превращается в сопряженную форму, поэтому для расчета потенциала сначала необходимо вычислить константу равновесия реакции, чтобы найти равновесную концентрацию титранта. Расчет упрощается, если воспользоваться полуреакцией с участием титруемого вещества, так как концентрации его окисленной и восстановленной форм легко найти. За точкой эквивалентности, наоборот, все титруемое вещество перешло в продукт, равновесная концентрация исходной формы ничтожно мала. Чтобы ее найти, опять необходима константа равновесия, поэтому удобнее использовать полуреакцию титранта.

Пример 4.22. Рассмотрим титрование ионов Fe(II) раствором перманганата калия KMnO_4 в кислой среде ($1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$) (рис. 4.16):



Тип окислительно-восстановительной реакции:



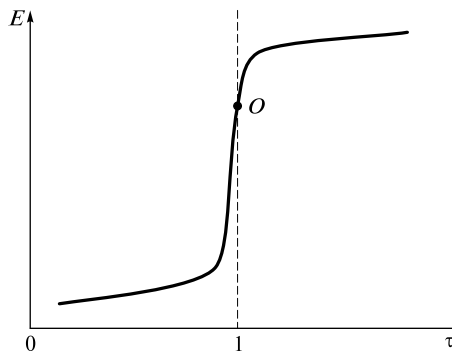
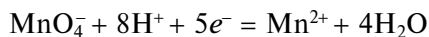
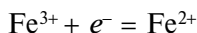


Рис. 4.16. Кривая перманганатометрического титрования ионов Fe^{2+} (O — точка эквивалентности)

Запишем полуреакции с участием определяемого вещества и титранта:



Значения стандартных потенциалов будут равны $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = +0,77 \text{ В}$, $E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^\circ = +1,51 \text{ В}$.

1. Нетитрованный раствор: $\tau = 0$. Состав раствора: ионы Fe^{2+} . Потенциал системы до начала титрования не рассчитывают, поскольку в исходном растворе известна концентрация только одной из сопряженных форм титруемого вещества, в нашем примере — только восстановленной формы — Fe^{2+} . Таким образом, значение потенциала не определено.

2. Недотитрованный раствор: $\tau < 1$. Состав раствора: ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} . Считаем равновесный потенциал по паре титруемого вещества:

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

однако продуктом являются ионы Fe^{3+} , а недотитрованным определяемым компонентом — Fe^{2+} :

$$[\text{Fe}^{3+}] \equiv [\text{P}] = C(X)_0 \tau R,$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \equiv [\text{X}] = C(X)_0 (1 - \tau) R.$$

Получаем формулу для расчета равновесного потенциала:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{\tau}{1 - \tau}$$

или в общем виде:

- если титруемое вещество — восстановитель

$$E = E_1^\circ + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{\tau}{1 - \tau},$$

- если титруемое вещество — окислитель

$$E = E_1^\circ + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1 - \tau}{\tau}.$$

3. Оттитрованный раствор: $\tau = 1$. Состав раствора: ионы Fe^{3+} , Mn^{2+} . В точке эквивалентности неудобно рассчитывать потенциал ни по полуреакции титранта, ни по полуреакции титруемого вещества, так как концентрации сопряженных форм X и T ничтожно малы. Поэтому для расчета потенциала в точке эквивалентности $E_{\text{т.э}}$ используют формальный прием. Складывают уравнения обеих полуреакций, предварительно умножив их на n_1 и n_2 для уравнивания числа электронов.

Сложим уравнение полуреакций в нашем примере:

$$E_{\text{т.э}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}.$$

Если в уравнение полуреакции входят ионы H^+ , OH^- или какие-либо другие, то их равновесные концентрации также следует включить в уравнение Нернста:

$$E_{\text{т.э}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Для того чтобы при объединении выражений, стоящих под знаком логарифма, концентрации различных частиц сократились, уравнение полуреакции умножим на коэффициент 5:

$$5E_{\text{т.э}} = 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^\circ + 0,059 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}.$$

Получим сумму уравнений полуреакций:

$$6E_{\text{т.э}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^\circ + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}.$$

В точке эквивалентности концентрации реагирующих веществ соответствуют стехиометрическим отношениям:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}], \quad [\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-],$$

тогда получаем

$$E_{\text{т.э}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^\circ}{6} + \frac{0,059}{6} \lg [\text{H}^+]^8.$$

Дополнительный член в уравнении для расчета потенциала в точке эквивалентности возникает только в том случае, если в уравнения полуреакций входят дополнительные ионы (H^+ , OH^-). Если этого не происходит, то расчет потенциала в точке эквивалентности проводят по формуле

$$E_{\text{т.э}} = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}.$$

4. Перетитрованный раствор: $\tau > 1$. Состав раствора: ионы MnO_4^- , Mn^{2+} , Fe^{3+} . Считаем потенциал по паре титранта:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

где $[\text{MnO}_4^-]$ — равновесная концентрация титранта; $[\text{MnO}_4^-] \equiv [\text{T}] = C(X)_0(\tau - 1)R$; $[\text{Mn}^{2+}]$ — продукт (Q); $[\text{Mn}^{2+}] \equiv [\text{Q}] = C(X)_0R$.

Тогда

$$E = E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg(\tau - 1)[\text{H}^+]^8.$$

В общем виде получим (без учета дополнительных участников полуреакций):

- если титрант — окислитель

$$E = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \lg(\tau - 1),$$

- если титрант — восстановитель

$$E = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1}{\tau - 1}.$$

Если титруемое вещество является окислителем, то кривая титрования будет идти сверху вниз. Кривая титрования будет симметричной относительно точки эквивалентности, если число электронов в обеих полуреакциях будет одинаковым ($n_1 = n_2$), тогда $E_{\text{т.э}} = \frac{1}{2}(E_1^\circ + E_2^\circ)$.

Если $n_1 \neq n_2$ или в реакциях участвуют ионы водорода, полиядерные частицы или комплексообразующие реагенты, то кривые несимметричны, и точка эквивалентности не совпадает с точкой перегиба.

На кривой титрования имеется область плавного изменения потенциала — область буферного действия. В начале кривой, где буферная емкость невелика, потенциал меняется резко (подобно кривым титрования слабых кислот и слабых оснований). Чем больше разность стандартных потенциалов титруемого вещества и титранта, тем больше скачок титрования и больше область буферного действия.

4.9.6. Способы обнаружения конечной точки титрования в редоксиметрии

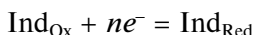
Для индикации конечной точки титрования используют:

1) безындикаторное титрование — исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества; например, при титровании раствором перманганата калия концентрацией не менее 0,02 М раствор окрашивается в розовый цвет при введении минимального избытка титранта (одна капля);

2) специфические индикаторы — вещества, которые образуют интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов окислительно-восстанови-

тельной системы; например, при титровании иода используют специфический индикатор — крахмал, образующий темно-синее соединение с ионами I_3^- ;

3) окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы) — соединения (чаще органические), способные к окислению или восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску:



Согласно уравнению Нернста имеем

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

Приняв предельные соотношения окисленной и восстановленной форм индикатора, при которых еще заметна окраска одной из форм, равными 10 : 1 и 1 : 10, для области перехода окраски индикатора получим

$$\Delta E = E_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}}^{\circ} \pm \frac{0,059}{n}$$

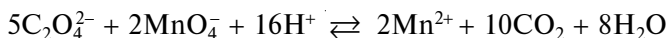
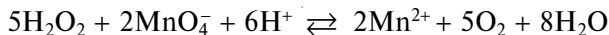
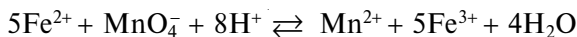
Примеры окислительно-восстановительных индикаторов: дифениламин ($E^{\circ} = 0,76$ В), ферроин ($E^{\circ} = 1,06$ В), метиленовый голубой ($E^{\circ} = 0,01$ В), индигосульфоновая кислота ($E^{\circ} = -0,11$ В).

4.9.7. Перманганатометрия

В основе перманганатометрического титрования лежит окислительно-восстановительный процесс с участием пары $\text{Mn(VII)}/\text{Mn(II)}$ ($E^{\circ} = 1,52$ В) в кислой среде:



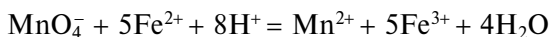
При использовании раствора перманганата калия в качестве титранта можно определять ионы железа, пероксид водорода, оксалаты:



Конечную точку определяют без индикатора по появлению собственной фиолетовой окраски перманганат-ионов.

Пример 4.23. Оцените массу навески перманганата калия, которую необходимо взять для приготовления 500 мл раствора для перманганатометрического титрования раствора железа(II) приблизительной концентрацией 0,05 моль/л.

Решение. Перманганатометрическое определение ионов железа(II) основано на реакции:

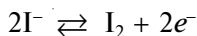


$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5, M(1/5\text{KMnO}_4) = 31,61 \text{ г/моль.}$$

Принимая $C(1/5\text{KMnO}_4) \cong C(\text{Fe}^{2+})$, получим
 $m(\text{KMnO}_4) = C(1/5\text{KMnO}_4)VM(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05 \cdot 0,5 \cdot 31,61 = 0,80 \text{ г.}$

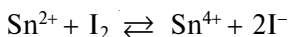
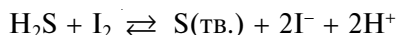
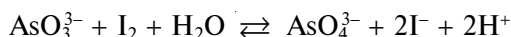
4.9.8. Иодометрия

Стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары

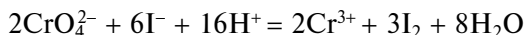
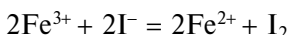


равен 0,54 В. В титровании применяют иод в качестве окислителя, иодид-ионы в качестве восстановителя.

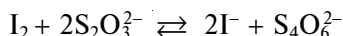
Иод как окислитель. Для титрования используют стандартные растворы иода I_2 в KI . Присутствие KI необходимо для обеспечения хорошей растворимости иода в воде (за счет образования комплекса KI_3). Титрованием иодом можно определять вещества, обладающие восстановительными свойствами:



Иодид как восстановитель. При титровании используют водные растворы иодида калия. В соответствии с окислительно-восстановительными потенциалами возможно, в частности, определение следующих окислителей:

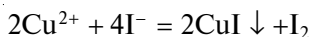


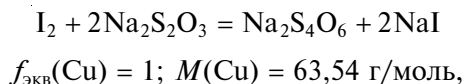
Индикация при иодометрии. Индикацию осуществляют потенциометрическим методом или визуально с крахмалом, образующим с иодом соединение включения интенсивно синего цвета. При титровании раствором иода крахмал добавляют в титруемый раствор в начале титрования. При использовании иодида титрование проводят непрямым методом. К анализируемому раствору добавляют избыток иодида, затем выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. При этом образуется тетраионат-ион:



Пример 4.24. Для приготовления стандартного раствора соли меди(II), используемого для установления точной концентрации тиосульфата натрия, навеску препарата меди квалификации «х. ч.» массой 0,7445 г растворили в азотной кислоте и после соответствующей подготовки перенесли в мерную колбу объемом $V_k = 500$ мл. Вычислите молярную концентрацию эквивалента меди в приготовленном растворе.

Решение. При определении ионов меди(II) иодометрическим титрованием используют метод замещения. В этом случае ионы меди(II) реагируют с иодид-ионами по уравнению





тогда

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{m(\text{Cu}^{2+}) \cdot 10^3}{M(\text{Cu}^{2+})V_{\text{к}}} = \frac{0,7445 \cdot 10^3}{63,54 \cdot 500,0} = 0,02343 \text{ моль/л.}$$

4.9.9. Другие виды редоксиметрии

Используют и другие виды окислительно-восстановительного титрования, такие как цериметрия (титрант — ионы Ce^{4+}), дихроматометрия (титрант — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), броматометрия (титрант — KBrO_3).

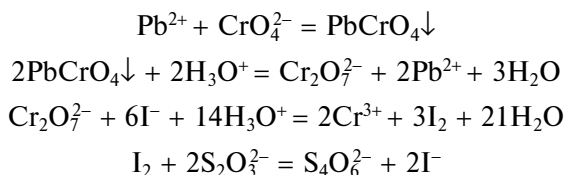
Условия проведения приведенных выше реакций окислительно-восстановительного титрования представлены в табл. 4.14.

С помощью редоксиметрического титрования можно определять некоторые катионы, которые сами не вступают в окислительно-восстановительные реакции. В этом случае используют способ титрования по замещению. Примером такого титрования служит определение ионов кальция, свинца, бария.

Пример 4.25. Навеску сплава, содержащего свинец массой $m_{\text{н}} = 0,3126$ г, растворили в азотной кислоте. Осадили свинец в виде хромата. Затем хромат свинца(II) растворили в кислоте и добавили избыток иодида калия, выделившийся иод оттитровали раствором тиосульфата натрия концентрацией $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1012$ моль/л, затратив $V_{\text{T}} = 15,75$ мл титранта. Вычислите массовую долю (%) свинца в сплаве.

Решение. Использован способ титрования по замещению и метод отдельных навесок.

Запишем уравнения реакций:



Согласно закону химических эквивалентов (учитывая цепочку превращений) получим

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = (\frac{1}{6}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n(\frac{1}{3}\text{PbCrO}_4) = n(\frac{1}{3}\text{Pb}^{2+}) = n(\frac{1}{3}\text{Pb}),$$

тогда

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\frac{1}{3}\text{Pb}) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V_{\text{T}}}{1000},$$

следовательно

Условия проведения перманганатометрического и иодометрического титрования

| Стандарт | Реакция | Химический эквивалент | Индикатор |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <i>Перманганатометрия</i> | | | |
| Первичный: KMnO_4 | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ | KMnO_4 |
| Вторичный: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ As_2O_3 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора) | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} - 2e^- = 2\text{CO}_2$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2e^- = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+$ $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$ | $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\frac{1}{4}\text{As}_2\text{O}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | KMnO_4 |
| <i>Иодометрия</i> | | | |
| Первичный: I_2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | $\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$ $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ | $\frac{1}{2}\text{I}_2$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Крахмал |
| Вторичный: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KIO_3 KBrO_3 | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\frac{1}{6}\text{KIO}_3$ $\frac{1}{6}\text{KBrO}_3$ | Крахмал |

$$W(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{m_{\text{H}}} 10^2 = \frac{n(\frac{1}{3} \text{Pb}) M(\frac{1}{3} \text{Pb})}{m_{\text{H}}} 10^2 =$$

$$= \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) V_{\text{T}} M(\frac{1}{3} \text{Pb})}{1000 m_{\text{H}}} 10^2 = \frac{0,1012 \cdot 15,75 \cdot \frac{1}{3} \cdot 207,2 \cdot 10^2}{1000 \cdot 0,3126} = 35,22 \%$$

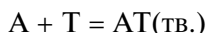
4.10. Осадительное титрование

4.10.1. Общие сведения

В осадительном титровании используют химические реакции, дающие практически нерастворимые, быстро выпадающие осадки постоянного состава. Применимость осадительной реакции для целей титрования определяют, задав полноту связывания вещества А титрантом Т (заряды ионов не указаны) в осадок АТ на 99,9 %. Тогда доля не связанного в осадок вещества равна 0,1 %. Если первоначальная концентрация вещества А равна 0,1 моль/л, то при данной полноте связывания его концентрация в растворе составит

$$\frac{0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1\%}{100\%} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Поскольку вещества реагируют в эквивалентных количествах, концентрация титранта Т в системе в точке эквивалентности также равна $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Следовательно, произведение растворимости полученного осадка АТ должно быть не более $1 \cdot 10^{-8}$ моль/л:



$$K_s(AT) \leq [A][T] \leq 1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-8}.$$

Осадков точного состава, имеющих низкую растворимость ($K_s < 10^{-8}$), известно немного. Наиболее подходящим для этой цели является осаждение галогенидов, тиоцианатов, цианидов серебра(I) и ртути(I), а также сульфата бария.

Для определения конечной точки титрования с использованием реакций осаждения применяют различные индикаторы (подробнее ряд методов будет рассмотрен далее). Кроме того, для этой цели используют потенциометрический способ (см. гл. 7).

4.10.2. Аргентометрия

Аргентометрическое титрование (аргентометрия) — титрование раствором нитрата серебра(I), образующего осадки с ионами галогенидов (AgCl, AgBr, AgI), тиоцианата (AgSCN) и цианида (AgCN), для определения которых и используется.

Применяют две разновидности аргентометрического титрования, отличающиеся друг от друга индикаторами: метод Мора и метод Фаянса. В методе

Мора индикатором является хромат калия, в методе Фаянса — индикаторы эозин и флюоресцеин.

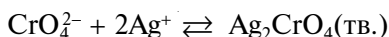
Основная титриметрическая реакция в аргентометрии:



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$.

Этот простой, но довольно медленный способ дает лучшие результаты при определении ионов Br^- и I^- , так как галогениды AgBr , AgI менее растворимы, чем AgCl .

Метод Мора. Данный метод относится к индикаторным способам титрования. Индикатором служат хромат-ионы, которые образуют красно-коричневый осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 , более растворимый, чем галогениды серебра:



Произведение растворимости Ag_2CrO_4 равно

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12}.$$

Тогда растворимость Ag_2CrO_4 определяется следующим образом:

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Аналогично можно рассчитать растворимость AgCl и AgBr :

$$S(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } S(\text{AgBr}) = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Поскольку растворимость AgCl и AgBr значительно меньше, чем Ag_2CrO_4 , из растворов при титровании ионов Cl^- или Br^- сначала выпадают осадки бромида серебра и хлорида серебра и лишь только после их практически полного осаждения образуется осадок хромата серебра. При завершении титрования осадки AgCl и AgBr окрашиваются в розовый цвет.

При применении хромата калия в качестве индикатора необходимо создать его оптимальную концентрацию. Это связано с тем, что избыток хромата калия может вызвать более раннее образование осадка хромата серебра(I), вследствие неравномерного распределения K_2CrO_4 в растворе при титровании.

Рассчитаем, какой должна быть концентрация ионов CrO_4^{2-} , чтобы осадок Ag_2CrO_4 образовался только тогда, когда практически все ионы Cl^- окажутся оттитрованными:

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-12},$$

тогда

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{[\text{Ag}^+]^2}.$$

В точке эквивалентности при титровании ионов Cl^- ионами Ag^+ имеем $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, поэтому, учитывая, что $K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$, получим

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Подставив значение $[Ag^+]$, находим

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{[Ag^+]^2} = \frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{(\sqrt{K_s(AgCl)})^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{(\sqrt{2 \cdot 10^{-10}})^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{2 \cdot 10^{-10}} = 10^{-2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, при титровании ионов Cl^- раствором нитрата серебра(I) осадок хромата серебра(I) начнет образовываться в тот момент, когда хлорид-ионы будут практически полностью оттитрованы, если концентрация хромат-ионов будет равна $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Обычно используют 1 М раствор хромата калия. Если объем раствора V_p в конце титрования хлорид-ионов составляет около 20 мл, легко оценить объем V этого раствора, необходимый для создания указанной выше концентрации хромат-ионов:

$$V = \frac{V_p C(CrO_4^{2-})}{C(K_2CrO_4)} = \frac{20 \cdot 1 \cdot 10^{-2}}{1} = 0,2 \text{ мл.}$$

Если объем капли составляет $\sim 0,05$ мл, то достаточно взять 4 капли 1 М раствора хромата калия и добавить их в титруемый раствор.

Метод Мора применяют для определения хлорид- и бромид-ионов. Иодиды и тиоцианаты этим методом не определяют, так как осадки иодида и тиоцианата серебра адсорбируют на своей поверхности индикатор, вследствие чего окрашиваются до завершения титрования. Метод Мора можно использовать только в нейтральной или слабощелочной среде (pH 7—10). В кислой среде хромат серебра растворяется, а в сильнощелочной среде образуется Ag_2O .

Метод Фаянса. В методе Фаянса используют адсорбционные индикаторы — флюоресцеин и эозин.

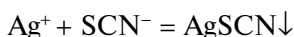
Флюоресцеин и эозин представляют собой слабые кислоты, в растворах диссоциируют: $HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$.

При добавлении в титруемый раствор хлорид-ионов раствор флюоресцеина приобретает желто-зеленую окраску.

При титровании хлоридов раствором $AgNO_3$ образуется осадок $AgCl$, который до точки эквивалентности адсорбирует ионы Cl^- , присутствующие в избытке, и имеет отрицательный заряд ($AgCl \cdot nCl^-$). Ионы Ind^- при этом не адсорбируются как одноименные заряды.

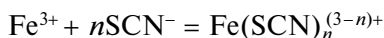
В точке эквивалентности практически все ионы Cl^- связываются в $AgCl$. Появляется избыток ионов Ag^+ , адсорбирующихся на осадке $AgCl$. Осадок приобретает положительный заряд ($AgCl \cdot mAg^+$), на нем адсорбируются ионы Ind^- и осадок $AgCl$ становится ярко-розовым. Эозин используют при титровании бромидов, иодидов и тиоцианатов.

Метод Фольгарда. Данный метод основан на титровании раствора, содержащего ионы Ag^+ , раствором $KSCN$ или NH_4SCN по реакции



Рабочими служат растворы ионов Ag^+ и растворы $KSCN$ или NH_4SCN . В качестве индикатора применяют раствор железоаммонийных квасцов

$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Окончание титрования определяют по появлению не исчезающей красноватой окраски раствора, связанной с образованием комплексного иона $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ по реакции



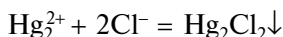
После оттитровывания ионов Ag^+ избыток титранта дает с ионами Fe^{3+} комплекс красного цвета. Обычно создают концентрацию ионов Fe^{3+} около 0,01 моль/л. Титрование проводят в кислой среде.

Для определения анионов (Cl^- , Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-}) этим методом проводят обратное титрование. К раствору титруемого иона добавляют избыток стандартного раствора AgNO_3 . После образования осадка оттитровывают избыток AgNO_3 стандартным раствором KSCN в присутствии раствора соли железа(III).

4.10.3. Меркуриметрия

Меркурометрическое титрование (меркуриметрия) — титрование раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ — применяют для определения галогенид-ионов (осадки Hg_2Cl_2 , Hg_2I_2 , Hg_2Br_2), тиоцианатов (осадок $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$).

Меркуриметрия основана на титровании галогенид-ионов раствором нитрата ртути(I), например, по реакции



Этот метод гораздо дешевле аргентометрии, но имеет недостаток, связанный с тем, что соли ртути(I) чрезвычайно ядовиты. В качестве индикатора применяют дифенилкарбазон, образующий с избытком ионов Hg_2^{2+} комплекс фиолетового цвета.

4.10.4. Сульфатометрия

Сульфатометрическое титрование (сульфатометрия) — титрование растворами H_2SO_4 и BaCl_2 . Метод используют для определения сульфат-ионов и ионов солей бария (осадок BaSO_4).

В методе используют два титранта: 0,1 М раствор серной кислоты (при определении ионов Ba^{2+}) или 0,1 М раствор хлорида бария (при определении ионов SO_4^{2-}).

Индикаторами служат металлохромные индикаторы — нитрохромазо и ортаниловый А. В свободном виде они имеют розовый цвет. При завершении титрования ионов SO_4^{2-} эти индикаторы образуют с первой избыточной каплей раствора соли бария комплексные соединения фиолетового цвета.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. После приливания титранта (раствора гидроксида натрия) к раствору уксусной кислоты рН раствора составил 9,5 ($C(\text{CH}_3\text{COOH})_0 = C(\text{NaOH})_0 = 0,2$ моль/л). Выведите формулу и рассчитайте рН раствора.

2. При титровании гидроксида калия ($C(\text{KOH})_0 \approx 0,1$ моль/л) титрантом — хлороводородной кислотой ($C(\text{HCl})_0 = 0,1000$ моль/л) рН раствора изменился на 6,0. Укажите преобладающие в растворе компоненты и рассчитайте значение рН.

3. При титровании к 10,00 мл раствора гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,10 моль/л добавили 14,80 мл раствора хлороводородной кислоты такой же концентрации. Как изменится рН титруемого раствора ($K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$)?

4. К 10,00 мл гидроксида натрия ($C(\text{NaOH})_0 \approx 0,1$ моль/л) прибавили 10,20 мл раствора титранта — хлороводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитайте состав полученного раствора и значение рН.

5. К 10,00 мл раствора фосфата натрия Na_3PO_4 добавили 16,00 мл раствора хлороводородной кислоты концентрацией 0,1000 моль/л. Оцените концентрацию катионов натрия в растворе при степени оттитрованности 1,6.

6. Титруют сернистую кислоту H_2SO_3 ($C(\text{H}_2\text{SO}_3)_0 = 0,05$ моль/л) раствором NaOH ($C(\text{NaOH})_0 = 0,1000$ моль/л). Какой области значений степени оттитрованности соответствует следующий состав титруемого раствора: HSO_3^- , H_2O . Рассчитайте значение рН титруемого раствора.

7. Какой индикатор позволит оттитровать 0,10 М раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,1000 М раствором хлороводородной кислоты с меньшей погрешностью: метиловый оранжевый ($pT = 4,0$) или метиловый красный ($pT = 5,0$); $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

8. Раствор объемом 10,00 мл, содержащий сульфат меди концентрацией 0,032 моль/л, титруют раствором комплексона III концентрацией 0,0255 моль/л при рН 5. Напишите формулы химических частиц, преобладающих в растворе, после добавления 10,20 мл раствора титранта.

9. При титровании ионов Ca^{2+} трилоном Б при рН 10 в качестве индикатора используется мурексид. Рассчитайте состав раствора в конечной точке титрования: $X \equiv \text{Ca}^{2+}$; $C(X)_0 \approx 0,1$ моль/л; $T \equiv$ трилон Б; $C(T)_0 \approx 0,1$ моль/л; рН 10; $\beta_{\text{CaY}^{2-}} = 3,72 \cdot 10^{10}$; $\beta_{\text{CaInd}} = 10^4$; $\alpha_{Y^{4-}} = 0,35$.

10. Оцените условную константу устойчивости комплексоната магния в 0,01 М растворе аммиака ($\beta_{\text{MgY}^{2-}} = 4,9 \cdot 10^8$; $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$).

11. Раствор концентрацией ионов меди $C(\text{Cu}^{2+})_0 = 0,001$ моль/л титруют раствором трилона Б при рН 9 (аммиачный буферный раствор). Изобразите вид кривых титрования в координатах $p\text{Cu} = f(\tau)$, если титрование проводят при концентрациях аммиака: а) 0,01 моль/л; б) 0,1 моль/л.

12. Раствор трилона Б титруют раствором сульфата магния MgSO_4 при рН = 8 — 10. Изобразите вид кривой титрования и рассчитайте значения равновесной концентрации магния $[\text{Mg}^{2+}]$: а) при $\tau = 0$; б) $\tau = 0,5$; в) $\tau = 1,5$.

13. Рассчитайте, на какое значение (в вольтах) изменится скачок потенциала при титровании ионов железа(II) дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде при изменении рН раствора от нуля до единицы ($E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ В}$).

14. Как изменится кривая титрования дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ титрантом — ионами железа Fe^{2+} , если к аликвотной части титруемого раствора добавить раствор, содержащий ионы Cr^{3+} ?

15. Осуществимо ли титрование ионов Fe^{2+} титрантом KMnO_4 в кислой среде с погрешностью $\Delta_{\tau} = \pm 1 \%$ ($C(\text{Fe}^{2+})_0 = 0,1$ моль/л; $C(\text{KMnO}_4)_0 = 0,02000$ моль/л; $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$)?

16. Как по кривой титрования $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ титрантом FeSO_4 при рН 1 найти значение стандартного потенциала $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$?

17. Рассчитайте равновесную концентрацию $[\text{Fe}^{3+}]$ в растворе после установления равновесия реакции между 0,1 М раствором FeCl_3 и 0,1 М раствором SnCl_2 . Изобразите зависимость $[\text{Fe}^{3+}] = f(\tau)$ ($E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$; $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 1,51 \text{ В}$).

18. Изобразите вид кривой титрования раствора, содержащего ионы Ce^{4+} , титрантом — раствором, содержащим ионы Fe^{2+} . Предложите метод анализа ионов Ce^{4+} без использования окислительно-восстановительного индикатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. : пер. с англ. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. — М. : Мир : АСТ, 2004.

Лабораторный практикум по титриметрии / [А. П. Рысев, В. А. Соломонов, Л. Е. Романовская, И. Ю. Ловчиновский] ; под ред. В. А. Соломонова. — М. : МИТХТ, 2002.

Методические указания для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Основы химического анализа» / [А. П. Рысев, В. А. Соломонов, И. Ю. Ловчиновский, Л. И. Федорина]. — М. : МИХТ, 2004.

Основы аналитической химии : в 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Издательский центр «Академия», 2010.

Отто М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. — М. : Техносфера, 2006.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

5.1. Основные понятия

Для проведения аналитического процесса требуется подготовленная к измерению проба вещества. В пробе могут присутствовать компоненты, которые мешают или препятствуют определению и должны быть удалены. Кроме того, концентрация определяемого компонента может быть ниже предела обнаружения метода. Определяемые компоненты могут быть распределены неравномерно в пробе исследуемого вещества (см. гл. 20). Проба может содержать токсичные и (или) радиоактивные вещества. В этих случаях проведение анализа предполагает необходимость осуществления процессов разделения и концентрирования. В *процессе разделения* осуществляется отделение компонентов, составляющих исходную смесь.

Компонентами системы называют вещества, изменения масс которых независимы и выражают все возможные изменения в составе системы. Если в системе отсутствуют обратимые химические реакции, число компонентов равно числу веществ, содержащихся в системе. В случае систем с химическими превращениями число компонентов равно разности между числом сортов частиц, содержащихся в системе, и числом независимых реакций. Это объясняется тем, что условия химического равновесия выражаются как количественные связи между концентрациями веществ, а число таких связей равно числу независимых химических реакций. Число компонентов, вообще говоря, зависит от условий, в которых находится система. Изменяя условия, можно инициировать или тормозить химические реакции и тем самым менять число связей, накладываемых на изменения концентраций веществ. Число компонентов может зависеть от точности экспериментального исследования, так как в отдельных случаях требуется учитывать концентрации веществ, присутствующих в очень малых количествах.

Отсутствие стандартных образцов, необходимых для градуировки аналитического оборудования и приборов, также может привести к необходимости выполнения разделения и концентрирования. *Процесс концентрирования* состоит в повышении величины, равной отношению концентраций микрокомпонентов к концентрациям макрокомпонентов пробы анализируемого вещества. Концентрирование проводят при больших различиях в концентрациях компонентов смеси. Критерии и процессы, играющие роль в разделении компонентов, не могут быть строго разграничены. Нередко они перекрываются и действуют одновременно. Таким образом, классификация методов разделения не свободна от некоторого произвола. Тем не менее можно выделить некоторые основные принципы методов разделения и концентрирования.

Химическое разделение в узком смысле слова означает разделение при помощи химических и электрохимических процессов, в основе которых лежат те же закономерности, что и у соответствующих методов анализа. Например, это разделение, основанное на различной растворимости определяемых соединений, реакциях осаждения, выделения газов. Особый случай химического осаждения представляет собой *маскирование*, которое можно рассматривать как внутреннее разделение: мешающие составные части обычно переводят в координационные соединения либо в другое состояние окисления (окислением или восстановлением), и в этих формах они не искажают процесс аналитического измерения.

Другие методы разделения, основанные не на химическом или электрохимическом превращении веществ, а на кинетическом или термодинамическом равновесиях, могут быть сведены к двум основным принципам. Это либо *процессы перемещения*, обусловленные броуновским движением частиц вещества, либо *процессы распределения* на основе термодинамических равновесий, связанных с адсорбцией и растворимостью; те и другие влияют на градиенты концентраций веществ и процессы переноса вещества.

Арсенал методов разделения и концентрирования велик и постоянно пополняется. В настоящее время для решения возникающих проблем используют практически все химические, физико-химические и физические характеристики и свойства веществ и процессы, происходящие с ними. Для каждой сферы приложения аналитической науки имеется свой специфический выбор методов разделения и концентрирования. Например, в нефтехимической промышленности это в основном хроматографические методы, в токсикологической химии — экстракция и хроматография, в электронной промышленности — дистилляция и экстракция.

Огромным вкладом в развитие методов разделения и концентрирования стали работы выдающегося ученого России академика Ю. А. Золотова и его научной школы.

Ранее отмечалось, что методы анализа бывают селективными и неселективными. Первые позволяют определять один или небольшое число компонентов на фоне многих, в том числе матрицы. Вторые не позволяют делать этого, они дают аналитический сигнал от большого числа определяемых веществ. Однако, устранив влияние мешающих компонентов, можно получать правильные результаты определения. Добиться данного эффекта удастся с помощью методов разделения и концентрирования. В аналитической практике часто бывает, что имеющийся селективный метод определения невозможно, трудно или нежелательно использовать. Это может быть обусловлено следующими факторами: концентрация определяемых компонентов ниже предела обнаружения метода; определяемый компонент неоднородно распределен в пробе; отсутствует адекватный по составу и форме анализируемого объекта стандартный образец для градуировки прибора; физическое состояние пробы не позволяет использовать ее в приборе и т. п. Пробоподготовка анализируемого объекта (см. гл. 20), включающая разложение, концентрирование, разделение и выделение, позволяет нивелировать указанные недостатки и тем самым расширить возможности методов определения. Классическим примером подтверждения отмеченного является пробирная плавка, позволяющая провести количественное выделение и концентрирование благородных металлов

при неоднородном и малом их содержании в рудах. Имеется еще ряд других причин, делающих применение методов разделения и концентрирования желательным и даже необходимым. Их использование обеспечивает надежную представительность пробы и минимизирует погрешность пробоотбора. На стадии концентрирования и разделения удобно вводить внутренние стандарты и известные количества специальных компонентов, если количественный анализ осуществляется способом добавок.

Методы концентрирования и разделения не являются универсальным способом решения аналитических задач. Этим методам свойственны также некоторые недостатки. Они усложняют анализ и увеличивают время его проведения, возможны потери, загрязнение мешающим компонентом, ухудшение метрологических характеристик, требуется введение дополнительных операций и повышенный расход реактивов. Разумное применение методов разделения и концентрирования устраняет или минимизирует данные недостатки.

Использование методов разделения и концентрирования совместно с некоторыми методами определения иногда приводит к созданию методов анализа, уникальных по своим возможностям и характеристикам. Результаты таких методов нельзя получить при прямых измерениях аналитического сигнала определяемого компонента. Примерами таких методов являются сорбционно-спектроскопические методы, хромато-масс-спектрометрия (см. гл. 9), капиллярная газовая хроматография в сочетании с инфракрасной спектроскопией (см. гл. 6).

Методы разделения и концентрирования имеют самостоятельную ценность и как составная часть комбинированных методов анализа, и как препаративные методы. С их помощью получают многие вещества необходимой для анализа чистоты и формы определяемого компонента, в том числе для приготовления стандартных веществ и образцов сравнения.

Разделение — процесс (операция), при проведении которого из исходной смеси веществ получают несколько фракций ее компонентов в индивидуальном виде или в виде смесей с новым качественным и количественным составом. В результате разделения компоненты смеси отделяются друг от друга с определенной эффективностью. При разделении гомогенных смесей получают фракции, различающиеся по изотопному, атомному, ионному, молекулярному и структурному составу компонентов. Из гетерогенных смесей получают фракции частиц, отличающихся агрегатным состоянием, фазовым составом и степенью дисперсности.

Концентрирование — процесс (операция) повышения содержания определяемого вещества или группы веществ по отношению к матрице или матричным компонентам. Концентрирование является частным случаем разделения; в его основе лежат тождественные процессу разделения физико-химические принципы.

По характеру изменения концентрации или соотношения между компонентами различают абсолютное и относительное концентрирование. При *абсолютном концентрировании* соответствующие компоненты переходят из большей массы (объема) в меньшую. При этом их концентрация повышается. Такого вида концентрирование имеет место при удалении матрицы выпариванием, отгонкой, отделением сорбентами или вымораживанием.

Обычно этот вид концентрирования используют при анализе различного типа вод, растворов минеральных солей и органических растворителей. При *относительном концентрировании* происходит увеличение соотношения между концентрациями соответствующих компонентов. Например, между целенаправленно выделяемым и сопутствующим или мешающим ему элементом-примесью и элементом-основой; к последним растворитель не относят.

По числу концентрируемых компонентов концентрирование бывает индивидуальным и групповым. *Индивидуальное концентрирование* — это процесс, в результате которого выделяется один или последовательно несколько компонентов. *Групповое концентрирование* — это процесс выделения за один прием нескольких компонентов. Необходимость проведения любого из указанных видов концентрирования определяется целью выполняемой работы, его сочетанием с применяемым методом анализа. Использование одноэлементных методов анализа и исследования (фотометрия, флуориметрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, определение индивидуальных характеристик вещества) требует создания условий, при которых матрица и другие присутствующие компоненты не влияют на анализ. Это достигается путем проведения индивидуального концентрирования. Возможность и эффективность такого вида концентрирования возрастают при использовании многоступенчатых процессов, например ректификации, экстракции, хроматографии, зонной плавки. В случае использования многоэлементных методов определения или получения особо чистых веществ целесообразно проводить групповое концентрирование.

По техническому выполнению (способу осуществления) процесс концентрирования может быть периодическим и непрерывным, одно- и многоступенчатым. Примером такого вида концентрирования является сорбция в статических и динамических условиях соответственно.

Концентрирования достигают удалением матрицы или выделением нужного компонента. Трудно отдать предпочтение какому-либо из указанных способов. Приходится принимать во внимание ряд факторов: природу анализируемого объекта и формы существования в нем отдельных компонентов; используемый метод анализа; сложность, доступность и продолжительность выполнения анализа; возможность сочетания с другими стадиями анализа и прежде всего такими, например, как отбор пробы, разложение. Если матрица является простой по химическому составу, то удаляют ее. Особенно часто к этому прибегают при анализе веществ высокой чистоты. При сложном составе матрицы, что встречается при анализе пород, минералов, сплавов, почв, смесей различной природы, выделяют нужный компонент. Выделение матрицы по сравнению с удалением соответствующего компонента требует, как правило, повышенного расхода реактивов, увеличивает трудоемкость, потери компонентов.

Универсального метода концентрирования и разделения по селективности не существует. Можно говорить лишь о большей или меньшей эффективности и применимости каждого из них. Предпочтение отдается простым методам. Сочетание нескольких из них не менее эффективно, чем применение одного сложного метода. Обычно пользуются простым методом, если он обеспечивает 30—40-кратное концентрирование.

5.2. Общие количественные характеристики разделения и концентрирования

В качестве общих количественных характеристик разделения и концентрирования приняты: степень выделения (или степень извлечения) и соответствующие коэффициенты, определяющие эти величины.

Степень выделения (или *степень извлечения*) i -го компонента (R_i) — это доля абсолютного количества вещества, содержащегося в извлекающей фазе-концентрате ($q_{i,\text{конц}}$), по отношению к количеству этого вещества в исходной пробе ($q_{i,\text{исх}}$):

$$R_i = \frac{q_{i,\text{конц}}}{q_{i,\text{исх}}}. \quad (5.1)$$

Величину R_i часто выражают в процентах. Приемлемая степень выделения обычно предполагает, что степень выделения находится в интервале 95—100 %. Потери вещества вследствие неполноты извлечения, сорбции на стенках посуды, механических потерь снижают этот показатель. Если вычисленное значение степени выделения оказывается больше 100 %, то это указывает на вероятность загрязнения пробы. При прочих равных условиях степень выделения зависит от концентрации и состояния извлекаемого компонента. Обычно с уменьшением концентрации и переходом вещества в мало извлекаемую форму степень выделения уменьшается. В неорганическом анализе извлечение 95—100 % принято считать удовлетворительным. В органическом анализе допустимо меньшее значение. Информация о степени выделения позволяет корректировать результаты анализа. Для этого полученный результат анализа делят на значение степени выделения R_i (см. уравнение (5.1)).

Коэффициент концентрирования ($K_{\text{конц}}$) показывает, во сколько раз изменяется отношение абсолютных количеств (q) выделяемого i -го и отделяемого j -го веществ в концентрате по сравнению с этим же отношением в исходной смеси:

$$K_{\text{конц}} = \frac{q_{i,\text{конц}}/q_{j,\text{конц}}}{q_{i,\text{исх}}/q_{j,\text{исх}}}. \quad (5.2)$$

Необходимое значение коэффициента концентрирования определяется концентрацией вещества в пробе и рабочим интервалом определяемых концентраций. Чем меньше концентрация вещества в пробе и шире интервал определяемых концентраций, тем больше должен быть коэффициент концентрирования. При анализе следовых количеств веществ часто требуется, чтобы $K_{\text{конц}} \geq 10^5$. Однако для практических целей часто бывает достаточно, если $K_{\text{конц}}$ составляет 10^2 — 10^3 . Многоступенчатые методы с малыми потерями, например хроматография, позволяют достичь необходимых значений.

Рассмотренные характеристики связаны между собой простым соотношением:

$$K_{\text{конц}} = \frac{R_i}{R_j}. \quad (5.3)$$

Коэффициент разделения (S) — обратная величина коэффициента концентрирования:

$$S = \frac{q_{i,\text{исх}}/q_{i,\text{конц}}}{q_{i,\text{исх}}/q_{j,\text{конц}}} = \frac{q_{j,\text{конц}}}{q_{j,\text{исх}}} \frac{q_{i,\text{исх}}}{q_{i,\text{конц}}} = \frac{1}{K_{\text{конц}}}. \quad (5.4)$$

Коэффициент разделения равен отношению степеней выделения (степеней извлечения) в концентрате и исходной смеси:

$$S = R_j/R_i. \quad (5.5)$$

5.3. Классификация методов разделения и концентрирования

Методы разделения и концентрирования веществ чрезвычайно многочисленны и разнообразны. Некоторые из них больше пригодны для разделения (например, хроматография; см. гл. 6), другие — преимущественно для концентрирования (например, сорбционное концентрирование, пробирная плавка). Большинство же применимо как для разделения, так и для концентрирования.

Методы, применяемые для разделения гетерогенных и гомогенных систем, отличаются по своей сущности.

Методы разделения гетерогенных систем. Эти методы основаны на различиях в физических свойствах (плотности, вязкости, заряде и массе) составляющих этих систем, в поведении в полях и средах различной природы. К этой группе методов относятся, например, дистилляция, фильтрация, гель-фильтрация, седиментация, центрифугирование, флотация, просеивание, разделение в жидкостях различной плотности, магнитная сепарация. Их обычно используют на стадиях предварительной подготовки проб и выделения конечных продуктов; они, как правило, играют вспомогательную роль. Эти методы не позволяют разделить смеси на индивидуальные компоненты. С их помощью получают только фракции, различающиеся по агрегатному состоянию, фазовому составу и степени дисперсности. Из перечисленных методов наиболее широкое применение в анализе находят фильтрация, седиментация и центрифугирование. Особое место занимает флотация.

Фильтрация (фильтрование) — процесс движения через пористую перегородку (среду) жидкости или газа, сопровождающийся отложением или осаждением на ней взвешенных твердых частиц. Прошедшую через пористую перегородку жидкость или газ называют фильтратом. Фильтрация позволяет провести концентрирование или разделение компонентов суспензий, т.е. повысить концентрацию или отделить твердые частицы за счет частичного или полного удаления жидкости. Ее также используют для осветления — очистки от небольших количеств тонких взвесей. Ультрафильтрация позволяет отделить коллоидные частицы, бактерии, молекулы полимерных частиц, пропуская суспензии или аэрозоли через полупроницаемую перегородку с порами размером от 1 мкм до размеров молекул. Движущей силой процесса ультрафильтрации является разность давлений по обе стороны мембраны.

Седиментация — расслоение дисперсных систем под действием силы тяжести с отделением взвешенной фазы в виде осадка, «сливок» и т. д. Простейшим примером седиментации является оседание взвешенных в жидкости или газе твердых частиц при стоянии. Скорость оседания определяется физическими свойствами частиц (формой, размерами, плотностью) и дисперсионной среды (плотностью, вязкостью).

Центрифугирование — разделение в поле центробежных сил, возникающих при вращении ротора центрифуги; при этом твердые частицы отбрасываются на стенки в соответствии с их массой и размерами. Скорость осаждения при прочих равных условиях определяется разностью плотностей жидкой и твердой фаз, вязкостью жидкой фазы, угловой скоростью вращения, расстоянием от оси вращения ротора до частицы. Фактор разделения может достигать $(1 - 5) \cdot 10^6$.

Флотация — выделение из суспензий и разделение твердых частиц, основанное на различии в их смачиваемости. Флотируемые вещества обладают гидрофобными свойствами. Для этого водную суспензию обрабатывают реагентами-собирателями. Эти реагенты сорбируются на поверхности частиц извлекаемого компонента, понижая их смачиваемость. Пропускают воздух в виде мелких пузырьков. К ним прилипают образовавшиеся гидрофобные частицы и выносятся наверх (флотируются). Для удержания флотируемых осадков на поверхности раствора в систему добавляют поверхностно-активные вещества, образующие стабильный слой пены. Для предотвращения выноса нежелательных веществ вводят реагенты-подавители (депрессоры), гидрофилизующие поверхность этих частиц. В результате на поверхности образуется устойчивый слой, обогащенный флотируемым компонентом. Концентрирование флотацией используют при анализе вод и веществ различной природы, содержащих микропримеси на уровне 10^{-9} — 10^{-6} г/л (г/г). Этот метод более удобен и менее трудоемок, чем метод осаждения.

Методы разделения гомогенных систем. Носителями индивидуальных химических свойств являются атомы, молекулы, радикалы или ионы. Только после диспергирования вещества до уровня данных частиц можно использовать их индивидуальные свойства для разделения. Диспергирование до данного уровня происходит в гомогенных средах — жидких или газообразных. Методы разделения в таких системах основаны на различиях в химических и физико-химических свойствах, например растворимости, сорбируемости, летучести, электрохимическом поведении, подвижности отдельных частиц вещества. К этой группе методов относятся отгонка после химических превращений, осаждение и соосаждение, пробирная плавка, жидкостная экстракция, ионный обмен, сорбция, флотация, химические транспортные реакции, неполное растворение матрицы, электрохимические методы (электролиз, электродиализ, электрофорез).

Химические методы имеют некоторые ограничения: при их проведении можно легко как потерять, так и дополнительно внести выделяемый компонент, особенно если он является широко распространенным, например ионы Fe^{3+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и др. Источниками потерь и загрязнений могут быть реактивы, посуда, воздушная среда, вода. Использование адекватных реакций, материалов, строгое выполнение условий анализа позволяет избежать данных ограничений.

По наличию и характеру фазовых переходов веществ основные методы разделения гомогенных смесей можно классифицировать на несколько групп по следующим признакам: образование выделяемым веществом новой фазы, различие в распределении вещества между фазами при простом или индуцированном через третью фазу переходе, различие в скорости пространственного перемещения в пределах одной фазы.

К методам, основанным на образовании новой фазы, относятся осаждение и кристаллизация, вымораживание, отгонка, упаривание, дистилляция и ректификация, вымораживание и селективное растворение. Твердая фаза выделяется из жидкой и газообразной смеси, газообразная — из жидкой и твердой, жидкая — из газовой и твердой смеси.

Группа методов разделения, основанных на различиях в распределении вещества между фазами, включает статическую и динамическую сорбцию, соосаждение, зонную плавку и направленную кристаллизацию, твердофазную (жидкость — твердое вещество), жидкостную (жидкость — жидкость) и газовую (жидкость — газ) экстракцию, а также адсорбцию (газ — твердое вещество) и абсорбцию (газ — жидкость). К этой же группе относятся различные виды хроматографии, рассматриваемые в гл. 6.

Методы, основанные на индуцированном переходе из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу (мембрану), различают по движущей (индуцирующей) силе межфазового процесса. Часто методы этой группы называют мембранными. Если переход вещества обусловлен градиентом химического потенциала, то эти методы по своей природе являются диффузионными, если градиентом электрохимического потенциала — электромембранными, если градиентом давления — баромембранными. К диффузионным методам относятся: диализ через жидкие мембраны в системе жидкость — жидкость — жидкость, диализ в системе жидкость — твердое тело — жидкость, испарение через мембраны в системе жидкость — твердое — газ, а также газодиффузное разделение в системе газ — твердое вещество — газ. Электромембранные методы включают электродиализ через жидкие и твердые мембраны, а также электроосмос. К баромембранным методам относятся микро- и ультрафильтрация, обратный осмос и пьезодиализ, осуществляемые через твердые мембраны в системе из двух жидких или газовых фаз. В аналитической практике наибольшее применение находят диффузионные методы.

Методы внутрифазового разделения основаны на различиях в пространственном перемещении ионов, атомов или молекул, проявляющихся в пределах одной гомогенной системы при воздействии электрического, магнитного, теплового полей или центробежных сил. Различия в скорости движения указанных частиц определяются их массой, размерами, зарядом, энергией взаимодействия с компонентами окружающей среды. Данная зависимость лежит в основе электрофоретических, сепарационных методов и ультрацентрифугирования. Влияние поля используется также в методах, основанных на проточном фракционировании в поперечном поле (ППФ). Аббревиатура ППФ происходит от сочетания слов «поле — поток — фракционирование». В англоязычной литературе эти методы называют FFF-методами (Field — Flow — Fraction). В этих методах используется перпендикулярно направленное воздействие соответствующего поля на поток в узком канале-капилляре. Воздействующее поле может быть гравитационным (ГППФ), термическим (ТППФ),

электрическим (ЭППФ), гидродинамическим (ПППФ). В результате действия поля одни частицы движутся быстрее, другие — медленнее. Вещества выходят из канала с различным временем удерживания. Как следствие, происходит фракционирование.

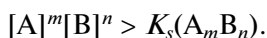
Существуют комбинированные методы разделения. В них суммируются эффекты разделения методов, принадлежащих разным классификационным группам. Сочетание хроматографии и масс-сепарации используется в хромато-масс-спектрометрии (см. гл. 9) и ионообменной хроматографии (см. гл. 6). Далее будут рассмотрены группы методов, находящих широкое применение в аналитической химии.

5.4. Методы разделения, основанные на образовании новой фазы

В основном следует различать разделение однофазных систем путем перевода их в многофазные системы и разделение многофазных систем. В последнем случае речь идет об основных химико-аналитических или технологических операциях. Они нередко примыкают к первоначальным операциям собственно аналитического разделения.

Осаждение

Осаждение — это наиболее простой, ставший классическим метод разделения. Он сводится к тому, что необходимый компонент выделяют в осадок, который отделяют от маточного раствора одним из методов разделения, характерных для гетерогенных смесей, т. е. фильтрацией, центрифугированием или седиментацией. В результате этот компонент отделяют от других сопутствующих ему компонентов. Образование осадка происходит в результате взаимодействия с вводимыми в раствор или генерируемыми в нем реагентами-осадителями. Специфичности взаимодействия, полноты осаждения и чистоты получаемых осадков добиваются путем подбора реагентов и условий проведения осаждения. Для этого, прежде всего, в растворе поддерживают определенный уровень pH и концентрации маскирующего реагента. Это обеспечивает получение трудно растворимых, плотных, легко фильтруемых и хорошо промываемых осадков. Одновременное образование осадков несколькими компонентами исходного раствора рассматривают как совместное осаждение. В этом случае для каждого осаждающегося соединения выполняется обязательное условие осаждения — достигается произведение концентраций ионов А и В, превышающее константу растворимости:

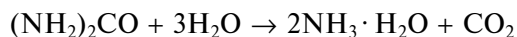


Осаждение широко используют для выделения и концентрирования неорганических веществ. Гораздо реже этот метод применяют к органическим веществам, что в значительной мере связано с их высокой растворимостью.

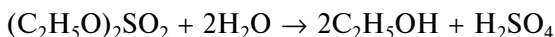
В большинстве случаев осаждение катионов многих металлов из водных растворов проводят в виде гидроксидов (большинство переходных металлов) и слабых минеральных кислот (например, молибденовая и вольфрамовая кислоты), солей некоторых минеральных и органических кислот (фториды, хлориды, сульфаты, карбонаты, фосфаты, сульфиды, оксалаты и др.) и ацидокомплексов (например, цианоферраты, хлороплатинаты), соединений с органическими реагентами (хелаты и ионные ассоциаты), веществ в элементарном состоянии (селен, теллур, благородные металлы).

Очень удобны различные органические осадители, поскольку образованные ими осадки отличаются низкой растворимостью, легкой фильтруемостью, не сильно выраженными сорбирующими свойствами. Кроме того, для них характерна высокая специфичность и хорошая сочетаемость с рядом современных методов, предназначенных для анализа твердых образцов. Обычно применяют 8-оксихинолин, диметилглиоксим, α -нитрозо- β -нафтол, купферон, тиоанилид, а также миндальную, антраниловую, хинальдиновую кислоты.

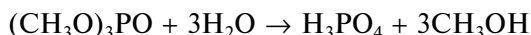
Управляемое генерирование осадителя широко используют на практике. Этот метод составляет основу гомогенного осаждения, который иногда называют методом возникающих реагентов. В таком случае осадитель не вводится в раствор, а генерируется в нем в результате контролируемого протекания определенной химической реакции. Так, ионы гидроксида генерируют медленным нагреванием раствора карбамида или ацетамида:



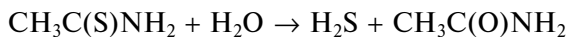
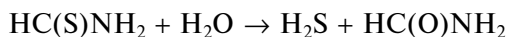
сульфат-ионы — диметил(этил)сульфата или сульфаминовой кислоты:



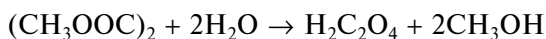
фосфат-ионы — триметилфосфата:



сульфид-ионы — тиоформ(ацет)амида:



оксалат-ионы — диметил(этил)оксалата:



карбонат-ионы — трихлорацетата натрия, хромат-ионы — смеси карбамида и дихромата калия.

При таком способе получения осадителя его концентрация во всем объеме раствора одинакова и контролируется, даже кинетически.

Выделение и концентрирование методом осаждения выполняют либо осаждением макрокомпонента (матрицы), либо микрокомпонента (примеси). Осаждение матрицы позволяет отделяемые примеси оставить в растворе. Его проведение приводит к большому расходу реактивов, длительно и трудоемко, часто вызывает потери микрокомпонентов, особенно за счет соосаждения. Правильно подобранные условия нивелируют эти недостатки. Удаление матрицы

является одной из основных областей применения осаждения. Осаждение как метод устранения матричных элементов при определении примесей проводят при анализе Pb, Tl, Te, Si, Ge. Эти элементы осаждают в виде $PbCl_2$, $PbSO_4$, Tl , TeO_2 , Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 . Для выделения микрокомпонентов используют не осаждение, а соосаждение.

Методы испарения

К методам испарения относятся: отгонка без химических превращений и с химическими превращениями, ректификация, молекулярная дистилляция (дистилляция в вакууме) и сублимация (возгонка). В основе этих методов лежит различие в давлении пара компонентов смеси при данной температуре и, как следствие, различие в коэффициентах распределения (K_d) в системах жидкость — пар или твердое тело — пар (газ). Чем больше коэффициент распределения отличается от единицы, тем больше различие в распределении. При $K_d < 1$ компонент концентрируется в паровой фазе, при $K_d > 1$ — в конденсированной фазе.

Простую отгонку (без химических превращений) используют в случае, если отделяемый компонент уже существует в конденсированной фазе в виде веществ, имеющих высокое давление паров при данных условиях. Обычно простую отгонку используют для отгонки матрицы, если она обладает более высокой летучестью, чем другие присутствующие компоненты. К ней прибегают для удаления воды, летучих кислот или органических растворителей из разбавленных растворов. Эффективно ее применение при групповом концентрировании и последующем использовании многоэлементных методов анализа, что имеет место, например, при анализе высокочистых кислот HCl , HNO_3 , CH_3COOH на многие металлы с содержанием до $10^{-7}\%$ эмиссионными методами (см. гл. 8). При этом упаривание проводят до небольшого объема или досуха в присутствии коллектора.

Неорганические соединения редко присутствуют в растворе в форме, готовой к испарению. Обычно их получают проведением химических реакций. Выделения образовавшихся летучих соединений добываются кипячением раствора (выделение с паром), пропусканием через раствор инертного газа-носителя, понижением давления. Этот вид отгонки применяют для удаления как матрицы, так и микрокомпонентов. Так, при анализе кремнийсодержащих материалов (силикатов, SiO_2 , Si) матричную основу отделяют в виде газообразного SiF_4 , борсодержащих — в виде BF_3 или $B(OCH_3)_3$. Образование и отгонка легколетучих гидридов лежат в основе концентрирования и определения микроколичеств As, Sb, Se, Bi, Sn, In, Tl, Ge, Pb, Te в различных объектах. Для этих же целей используют образование летучих галогенидов, оксидов и ряда координационных соединений элементов.

Для метода отгонки характерны недостаточная селективность, универсальность, потери микрокомпонентов. Он не позволяет разделять сложные смеси веществ на индивидуальные компоненты. Избежать указанных недостатков можно, если осуществлять *ректификацию* — многократное испарение и конденсацию с частичным возвратом дистиллята, что достигается путем использования ректификационных колонок. Возможности метода определяются чис-

лом ступеней, на которых реализуется единичный акт испарения — конденсации, его рассчитывают согласно уравнению

$$\frac{Y_A}{1 - Y_A} = \alpha^n \frac{X_A}{1 - X_A},$$

где X_A , Y_A — мольная доля компонента А в конденсированной и газовой фазе соответственно; α — коэффициент относительной летучести, равный отношению давлений насыщенных паров разделяемых компонентов А и В при температуре кипения, определяемый из соотношения:

$$\ln \alpha = (\Delta H_B - \Delta H_A)/(RT),$$

ΔH_B , ΔH_A — молярная энтальпия испарения компонента В и А соответственно.

Молярную энтальпию испарения ΔH оценивают согласно *правилу Трутона*:

$$\frac{\Delta H}{T_{\text{кип}}} \approx 97 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Этот метод позволяет разделять компоненты с близкими свойствами, например изотопы одного и того же элемента. Основная область его применения — концентрирование, разделение и выделение органических веществ.

5.5. Методы разделения, основанные на различиях в распределении веществ между фазами

К группе методов, основанных на различиях в распределении веществ между фазами, относятся соосаждение, твердофазная (жидкость — твердое тело), жидкостная (жидкость — жидкость) и газовая (жидкость — газ) экстракция, а также адсорбция (газ — твердое тело), абсорбция (газ — жидкость) и хроматография.

Соосаждение

Иногда из раствора осаждаются компоненты, хотя они присутствуют в концентрациях, недостаточных для образования собственной твердой фазы: $[A]^m[B]^n < K_s(A_m B_n)$.

Явление перехода вещества в осадок какого-либо соединения без образования собственной твердой фазы принято считать *соосаждением*. Оно происходит при наличии в системе осадка, способного захватывать это вещество. Причиной захвата может быть, например, сорбция поверхностью и всем объемом существующего осадка, образование изоморфных кристаллов и смешанных соединений, окклюзия. Часто все эти факторы реализуются в той или иной мере одновременно. Соосаждение широко используют для концентрирования и выделения неорганических соединений, заметно реже — для органических веществ, что в значительной мере связано с их заметной растворимостью.

Количественного соосаждения добиваются, используя подходящий коллектор, который играет роль захватчика-носителя выделяемого вещества. Обычно его получают «внутри раствора» путем введения в этот раствор реагента, образующего малорастворимое соединение с одним из макрокомпонентов разделяемой смеси или со специально добавленным веществом. Иногда в раствор вводят уже заранее приготовленный осадок коллектора. В первом случае реализуются все возможные причины захвата микрокомпонента: различного рода сокристаллизация, первичная, вторичная и внутренняя адсорбция и т. д. Происходит объемное, объемно-поверхностное и поверхностное поглощение микрокомпонента твердой фазой. Этот прием используют при анализе солей тяжелых металлов на содержание железа, для чего проводят частичное осаждение матричных элементов в виде фосфатов или гидроксидов. В другом случае происходит только поверхностная сорбция. Независимо от способа проведения соосаждения распределение микрокомпонента подчиняется закономерностям межфазового распределения.

Обычно в качестве коллекторов используют различные осадки с хорошо развитой активной поверхностью: гидроксиды, сульфиды, фториды, гетерополисоединения, хелаты и ионные ассоциаты различных металлов. Эффективно применение смеси основных осадителей с индифферентными соосадителями, например с фенолфталеином, β -нафтолом, дифениламинол. При выборе коллектора учитывают полноту выделения нужных компонентов, селективность, легкость отделения от маточного раствора и выделенного компонента, отсутствие мешающего влияния при последующих стадиях анализа, доступность и легкость получения в чистом виде. Полнота соосаждения сильно зависит от химических и кристаллохимических свойств компонентов, их состояния в растворе, скорости и порядка добавления реагентов, протекающих процессов старения, кислотности раствора, продолжительности и температуры нагревания.

По степени абсолютного концентрирования, простоте выполнения и применяемой аппаратуре, сочетаемости с методами определения соосаждение является одним из лучших методов. При его выполнении коэффициент концентрирования для тяжелых металлов при исходном содержании в пробе 10^{-9} — 10^{-6} г/л нередко достигает 10^3 , а степень извлечения превышает 90 %. Недостатком соосаждения является длительность и трудоемкость. Применяется соосаждение при анализе вод различного происхождения, веществ высокой чистоты, сложных по составу объектов.

Сорбционные методы

Сорбционные методы основаны на различном поглощении газов, паров или растворенных веществ жидкими или твердыми поглотителями. При этом вещество распределяется между несмешивающимися фазами. Поглощающее при сорбции вещество называют *сорбентом*, поглощаемое — *сорбатом*.

Сорбция протекает как в статических, так и в динамических условиях. *Статическая сорбция* представляет собой однократное распределение компонентов между фазами, ее выполняют путем помещения на определенное время сорбента известной массы в среду (раствор), из которой проводят выделение

компонента. *Динамическая сорбция* — это процесс многократного распределения компонентов, протекающий за счет молекулярной сорбции и хемосорбции. В простейшем случае его осуществляют, медленно пропуская раствор пробы через тонкий слой мелкозернистого сорбента, нанесенного на пористую подложку, специальную бумагу или мембрану. Иногда этот процесс повторяют несколько раз. Сорбцию используют при большой разнице в коэффициентах распределения разделяемых компонентов и быстром установлении сорбционного равновесия. Это позволяет проводить индивидуальное и групповое концентрирование и выделение компонентов. Промывание сорбента и десорбцию поглощенных им компонентов проводят, пропуская через него соответствующие растворы.

Применяемые на практике сорбенты должны удовлетворять ряду требований: иметь достаточно хорошую поглотительную способность, высокую избирательность, химическую и механическую устойчивость, легкую регенерируемость.

По механизму взаимодействия разделяемых веществ с сорбентом сорбция подразделяется на молекулярную и хемосорбционную. При *молекулярной (физической) сорбции* силы взаимодействия между разделяемым веществом и сорбентом малы; происходит сорбция молекул, практически сохраняющих свои первоначальные свойства. Различают *адсорбцию* — поглощение поверхностью сорбента и *абсорбцию* — поглощение всем объемом жидкого поглотителя. При *хемосорбции* имеет место достаточно сильное и специфичное взаимодействие сорбата с сорбентом, оно протекает с образованием на поверхности последнего химических соединений. Такой механизм сорбции реализуется на сорбентах с ионогенными и хелатообразующими группами. Рассмотренные механизмы сопутствуют друг другу, при этом адсорбция предшествует хемосорбции.

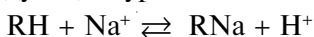
Сорбенты, работающие преимущественно по механизму молекулярной сорбции, различают по природе их поверхности. Некоторые из них имеют поверхность, не содержащую локализованных зарядов, — углеродные сорбенты (графитированная сажа, угольные молекулярные сита, активированные угли), неполярные полимерные сорбенты и модифицированные неполярными группами кремнеземы. Ряд сорбентов имеют поверхность, содержащую локализованные положительные (силикагели, цеолиты, оксид алюминия) или отрицательные (полимерные сорбенты с привитыми полярными группами) заряды. Такие сорбенты принято называть полярными. неполярные сорбенты используют для выделения и концентрирования из газовой и жидкой фазы неполярных и слабополярных веществ, молекулы которых не содержат полярных функциональных групп с повышенной электронной плотностью, а также для их разделения. Адсорбируемость органических веществ на таких сорбентах из водных растворов изменяется в ряду: алкан > алкен > алкин > арен > простой эфир > сложный эфир > кетон > альдегид > спирт > амин. Некоторые неполярные сорбенты, например активированные угли, очень часто используют для группового выделения и концентрирования микропримесей металлов из природных вод в виде их хелатных комплексов. В этом случае коэффициент концентрирования может достигать $\sim 10^4$. Полярные сорбенты используют для концентрирования полярных соединений из неполярных органических и газообразных сред. Эта их особенность реализуется, когда они выступают в ка-

честве осушителей указанных сред. Ряд адсорбируемости для них обратен ранее приведенному.

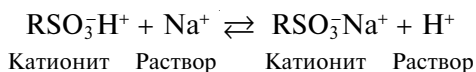
Типичным примером хемосорбции является *ионообменная сорбция*. Этот вид сорбции характерен для сорбентов, проявляющих способность к ионному обмену. Обычно это полимерные вещества, которые имеют в составе функциональные группы, обменивающиеся анионами или катионами с сорбируемыми компонентами. Неорганическими веществами этого типа являются оксигидратные $(\text{HO})_x\text{M}_y\text{Э}_z\text{O}_{p-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M, Э — элементы III—VI групп), сульфидные $\text{M}_x\text{Э}_y\text{S}_z$, цианоферратные $\text{MЭ}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ (M — одно- или двухзарядный катион) сорбенты, а также сорбенты на основе гетерополярных солей типа BaSO_4 , LaF_3 . К органическим веществам с ионообменными свойствами относятся органические материалы с привитыми к матрице функциональными группами. Их различают по составу и структуре полимерной матрицы и природе ионогенных групп. Примерами органических ионитов являются химически модифицированные активированные угли и целлюлоза, а также ионообменные смолы со специальной сетчатой структурой.

По химической природе фиксированных в матрице функциональных групп ионообменные смолы подразделяют на катиониты и аниониты. Они представляют поликислоты и полиоснования соответственно.

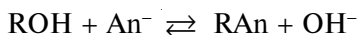
Катиониты имеют ионогенные группы кислотного типа: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OP}(\text{OH})_2$, $-\text{OAs}(\text{OH})_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$. Химические формулы катионитов изображают как RH (H^+ -форма) или RNa (Na^+ -форма). Обменные реакции на них протекают в соответствии со следующим уравнением:



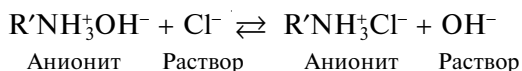
например:



Аниониты содержат ионогенные группы основного типа: $-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_2\text{HOH}^-$, $=\overset{+}{\text{N}}\text{RHOH}^-$, $\equiv\overset{+}{\text{N}}\text{HOH}^-$. Химические формулы анионитов изображают как ROH (OH^- -форма) или RCl (Cl^- -форма). Обменные реакции на анионитах отображают уравнением



например:



Свойства ионитов зависят в значительной мере от типа и числа фиксированных и противоположных ионов, а также от структуры матрицы: линейной или разветвленной. Иониты различают по степени выраженности кислотно-основных свойств ионогенных функциональных групп. Иониты с сильно выраженными свойствами функциональных групп являются сильнокислотными или сильноосновными. Сильнокислотные иониты содержат сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$, а сильноосновные — четвертичную аммонийную группу $-\text{CH}_2\text{NR}_3\text{OH}$. Эти иониты способны к ионному обмену в кислой, нейтральной и щелочной

средах. Иониты же, в которых это свойство выражено слабо, принадлежат к слабым полиэлектролитам. Слабокислотные иониты содержат такие группы, как $-\text{COOH}$, $-\text{SiO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, а слабоосновные $-\text{CH}_2\text{NHR}_2\text{OH}$. В молекуле ионита ионогенные группы могут быть как однотипными (например, $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{COOH}$), так и разнотипными (например, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$).

Одной из важнейших характеристик ионитов является их *обменная емкость*, характеризующая способность поглощать то или иное количество ионов из раствора. Она определяется числом ионогенных групп в ионите и степенью их ионизации. Обычно ее выражают числом молей эквивалентов обменивающихся ионов на 1 г сухой отмытой смолы в H^+ -форме или Cl^- -форме. Емкость, найденную статическим методом в условиях полного насыщения, называют *полной объемной емкостью* ($E_{\text{п.о}}$), или *статической обменной емкостью* ($E_{\text{с.о}}$):

$$E_{\text{п.о}} = \frac{(C_{i,\text{нач}} - C_{i,\text{кон}})V_{\text{ж}}}{Q_{\text{T}}}, \quad (5.6)$$

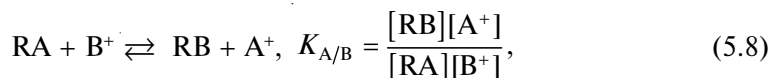
где $C_{i,\text{нач}}$, $C_{i,\text{кон}}$ — соответственно начальная и конечная (равновесная) концентрация поглощаемого ионитом компонента из раствора объемом $V_{\text{ж}}$; Q_{T} — масса ионита.

Емкость, найденная динамическим методом, т.е. при пропускании насыщающего раствора через слой ионита до проскока, известна как *динамическая обменная емкость до проскока* ($E_{\text{д.о}}$), а при пропускании до полного прекращения извлечения — *полная динамическая обменная емкость* ($E_{\text{п.д.о}}$). Последняя всегда больше, чем динамическая обменная емкость до проскока, которая рассчитывается по формуле:

$$E_{\text{д.о}} = \frac{C_{i,\text{нач}}V_{\text{ж}}}{Q_{\text{T}}}, \quad (5.7)$$

где $V_{\text{ж}}$ — объем раствора концентрацией $C_{i,\text{нач}}$, пропущенный через слой ионита массой Q_{T} до начала проскока.

В простейших случаях ионный обмен описывается уравнением реакции обмена. Такие реакции протекают при разделении катионов щелочных металлов на катионитах и анионов сильных минеральных кислот на анионитах:



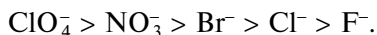
где $[\text{RA}]$, $[\text{RB}]$ — концентрация ионов в фазе ионита; $[\text{A}^+]$, $[\text{B}^+]$ — концентрация ионов в растворе.

Константу равновесия такой реакции $K_{\text{A/B}}$ принято называть *константой ионного обмена*, или *коэффициентом избирательности (селективности)*. Она характеризует относительное сродство двух противоионов к иониту. Если $K_{\text{A/B}} > 1$, то ион B^+ имеет большее сродство к иониту, чем ион A^+ . В этом случае происходит замещение иона A^+ в ионите на ион B^+ . Если $K_{\text{A/B}} < 1$, то ион B^+ имеет меньшее сродство к иониту, чем ион A^+ ; обмен незначителен. При $K_{\text{A/B}} = 1$ сродство обоих ионов одинаково, избирательность отсутствует.

Относительное сродство ионов к иониту отражается рядами селективности. Для сильнокислотных катионитов в случае щелочных катионов этот ряд имеет вид:



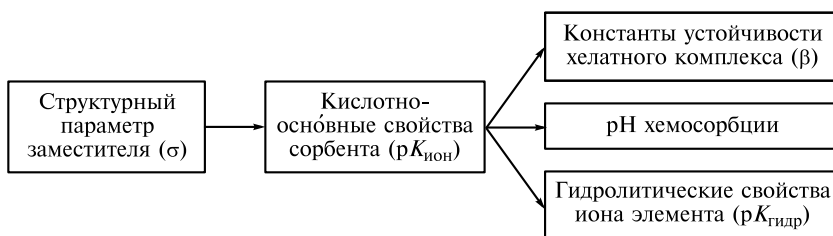
для сильноосновных анионитов:



Ионообменные сорбенты используют для деионизации воды, что позволяет получить ее в лабораторной практике в высокочистом виде. Кроме того, их применяют для концентрирования и выделения многих тяжелых металлов из водных растворов, подвергающихся анализу. Например, целлюлозу используют для концентрирования платиновых металлов из разбавленных растворов.

В случае *комплексобразующей сорбции* поглощение и удерживание веществ сорбентами обусловлено значительным донорно-акцепторным взаимодействием между ними. Это связано с одновременным наличием в сорбенте кислотных и основных групп. Сорбенты данного типа часто называют комплексобразующими сорбентами, или комплекситами. В аналитической практике широко распространены сорбенты с хелатообразующими группировками. Их сорбционная емкость сильно зависит от структуры матрицы, числа и природы функциональных групп в ней. Это приводит к тому, что их характеристики не всегда однозначны для различных партий данного сорбента. По этой причине сорбенты различных партий не могут быть использованы для сравнительной оценки без определения их сорбционной емкости. Более определенной является характеристика, например сорбционная емкость, относящаяся к одному отдельно сорбируемому иону. Именно по этой причине для сорбентов с иминодиацетатными, оксихинолиновыми группировками сорбционную емкость определяют по ионам Cu^{2+} , а с гидразинными — по Zn^{2+} .

В последние 25 лет для комплексобразующих хелатных сорбентов, синтезируемых на основе полистирольной матрицы с введением в нее функциональных аналитических групп, взаимодействующих с катионом элемента с образованием комплекса, российскими учеными (Н. Н. Басаргиным и др.) разработаны теоретические основы их действия. Созданная логическая система количественных корреляций является основой прогнозирования параметров процесса хемосорбции, константы устойчивости хелатного комплекса исходя из структурного параметра заместителя в молекуле сорбента — электронной константы Гаммета (σ):



Теоретические основы действия и применения полимерных хелатообразующих сорбентов, представленные логической системой количественных корреляций, вносят существенный вклад в область процессов хемосорбции и практики ее применения в анализе вещества.

Экстракционные методы

Экстракция — это метод выделения, разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении компонента между двумя несмешивающимися фазами. По агрегатному состоянию сочетание этих фаз может быть различным. В жидкостной экстракции это — жидкость и жидкость (расплав), в газовой — твердое (жидкость) и газ, в твердофазной — твердое и жидкость или флюид.

Наиболее часто используют системы, в которых одной фазой является водный раствор, другой — не смешивающийся с ним органический растворитель. Последний может быть веществом, которое непосредственно взаимодействует с извлекаемым веществом с образованием экстрагируемого соединения, или средой, которая содержит активный реагент, образующий это соединение. Вещество, ответственное за образование экстрагируемого соединения, называют *экстрагентом*, вещество, служащее для улучшения физико-химических характеристик экстракционной системы в целом, — *разбавителем*. Органическую фазу, содержащую извлеченное соединение, называют *экстрактом*. Процесс перевода вещества из экстракта в другую фазу принято называть *реэкстракцией*; фазу, предназначенную для проведения реэкстракции, называют *реэкстрагентом*. В жидкостной экстракции роль реэкстрагента выполняет водный раствор определенного состава, им может быть также чистая вода.

Экстракция достаточно простая, экспрессная, легко автоматизирующаяся операция. В лабораторной практике ее проводят в делительной воронке, в которой фазы перемешивают встряхиванием вручную или механически. После перемешивания фазы отстаивают и разделяют. Достоинством экстракции является ее универсальность. Экстракция применима для извлечения различных по природе компонентов, образованных практически всеми элементами. С помощью экстракции осуществляют все виды концентрирования и разделения.

В сочетании с инструментальными методами анализа экстракция позволяет решать самые сложные задачи анализа многокомпонентных объектов, например руд, сплавов, чистых веществ, природных и синтетических продуктов растительного и биологического происхождения.

В основе экстракции — различная растворимость вещества в контактирующих фазах. При ее проведении вещество переходит из одной фазы в другую, до тех пор пока не установится химическое равновесие, которое характеризуют *коэффициентом распределения* (K_d) или *степенью извлечения вещества* (R). Применительно к жидкостной экстракции имеем:

$$K_d = \frac{C_o}{C_B}, \quad (5.9)$$

$$R = \frac{q_o}{q_{\text{исх}}} = \frac{q_o}{q_o + q_B} = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_B V_B} = \frac{K_d \frac{V_o}{V_B}}{K_d \frac{V_o}{V_B} + 1}, \quad (5.10)$$

где C_o , C_B — равновесная концентрация извлекаемого вещества в органической и водной фазе соответственно; $q_{\text{исх}}$, q_B , q_o — концентрация извлекаемого вещества в исходной, равновесной водной и органической фазе соответственно; V_o , V_B — объем равновесной водной и органической фазы соответственно.

При равенстве объемов равновесных фаз, как следует из уравнения (5.10), получим

$$R = \frac{K_d}{K_d + 1} 100 \%. \quad (5.11)$$

При $K_d \gg 1$ наблюдается практически полное извлечение ($R \approx 100 \%$). Если коэффициент распределения не очень велик, то для достижения желаемого значения R приходится прибегать к многократному повторению экстракции. Число повторений n рассчитывают из соотношения

$$n = \frac{\lg \frac{C_{\text{исх}}}{C_B}}{\lg \left(K_d \frac{V_o}{V_B} + 1 \right)}, \quad (5.12)$$

где $C_{\text{исх}}$ — равновесная концентрация извлекаемого вещества в исходной фазе.

Для характеристики разделения двух веществ X и Y используют коэффициент разделения:

$$\alpha_{X/Y} = \frac{K_d(X)}{K_d(Y)} \quad (5.13)$$

или коэффициент концентрирования:

$$K_{\text{конц}} = \frac{K_d(X)(K_d(Y) + 1)}{K_d(Y)(K_d(X) + 1)}. \quad (5.14)$$

Коэффициент концентрирования более реально характеризует разделение веществ. Приемлемые результаты получают при $\alpha_{X/Y} \geq 10^4$ и $K_d(Y)K_d(X) \approx 1$.

Пример 5.1. Одним экстрагентом вещество X экстрагируется с коэффициентом распределения 1 000, а вещество Y — 0,1. Другой экстрагент извлекает те же вещества с коэффициентами распределения соответственно 100 и 0,01. Оцените эффективность разделения.

Решение. Используя формулы (5.9) — (5.14), находим

1) $\alpha_{X/Y} = 1\,000 : 0,1 = 10^4$; $R_X = 99,9 \%$; $R_Y = 9,1 \%$; $K_{\text{конц}} = 11,0$;

2) $\alpha_{X/Y} = 100 : 0,01 = 10^4$; $R_X = 99,0 \%$; $R_Y = 1,0 \%$; $K_{\text{конц}} = 100$.

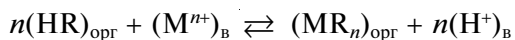
Во втором случае концентрирование происходит в 9 раз лучше.

При экстракции одновременно протекает ряд процессов, представляющих собой образование экстрагируемых соединений, распределение их между фазами, реакции образования (диссоциации, ассоциации, полимеризации) стабильных форм, перешедших в экстрагент компонентов. По механизму межфазовых переходов экстракционные процессы можно разделить на две большие группы: экстракцию по механизму физического распределения и реакционную экстракцию.

Экстракция по механизму физического распределения. В данном случае распределение связано с различиями энергий сольватации извлекаемого вещества. Преимущественный переход в органическую фазу наблюдается для слабо гидратированных веществ, молекулы которых нейтральны, имеют большие размеры, неполярны или малополярны. Из неорганических веществ к ним относятся молекулы, например, I_2 , $HgCl_2$, $SnBr_4$, $AsCl_3$, BiI_3 , OsO_4 . Для органических веществ, например нефтепродуктов, растворенных в водных растворах, этот механизм более характерен. Поскольку энергии сольватации указанных веществ различаются незначительно, селективность физической экстракции невелика. Ее применение целесообразно для группового концентрирования. В качестве экстрагентов при проведении физической экстракции применяют нейтральные органические растворители — пентан, гексан, тетрахлорметан, трихлорметан, дихлорметан, сероуглерод. Практическое значение этот вид экстракции имеет, например, для выделения тетрахлорида германия из растворов хлороводородной кислоты, осмия и рутения в виде оксидов состава MO_4 из растворов сильных кислот, радионуклидов иода из смеси продуктов деления ядер радиоактивных изотопов.

Реакционная экстракция. Для осуществления реакционной экстракции применяют нейтральные, кислотные и основные экстрагенты. По природе донорных атомов, ответственных за образование химической связи с экстрагируемым компонентом, и структурному подобию молекул экстрагентов различают кислород-, азот- и серасодержащие, хелатообразующие и макроциклические соединения.

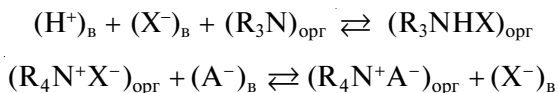
К *кислородсодержащим экстрагентам* относят кетоны $R_1-C(O)-R_2$, простые R_1-O-R_2 и сложные $R_1-C(O)O-R_2$ или $(RO)_3PO$ эфиры, сульфоксиды $(R)_2SO$, фенолы $ArOH$, карбоновые $RCOOH$ и фосфорорганические $(RO)_2P(O)OH$ кислоты. Нейтральные экстрагенты этой группы извлекают катионы металлов в виде сольватов, образующихся по координационному механизму, или ионных ассоциатов с анионными формами экстрагируемых соединений. Коэффициенты распределения извлекаемых соединений возрастают с увеличением основности экстрагентов, например, в ряду: фосфаты $(RO)_3PO <$ фосфонаты $(RO)_2R_1PO <$ фосфинаты $(RO)R_1R_2PO <$ фосфиноксиды $(R)_3PO$. Кислотные экстрагенты экстрагируют катионные формы по механизму ионообменного замещения протона на ионы металла в их молекулах. Экстрагенты этого типа часто называют жидкими катионообменниками:



Здесь и далее индексами «орг», «в» обозначены соответственно органическая и водная фазы.

Широко применяемым представителем этой группы экстрагентов является ди-2-этилгексилфосфорная кислота, позволяющая разделить многие близкие по свойствам элементы.

К азотсодержащим экстрагентам относятся амины различной степени замещенности R_nNH_{3-n} и соли R_4NX . Амины экстрагируют по механизму присоединения и ионного обмена:



По реакции присоединения азотсодержащими экстрагентами экстрагируются кислоты, их извлечение увеличивается с ростом силы и радиуса иона X^- . Данная реакция лежит в основе извлечения из растворов ацидокомплексов металлов.

Серасодержащие экстрагенты являются аналогами многих кислородсодержащих экстрагентов, в которых атом кислорода замещен на атом серы. Из них наибольшее применение находят тиоэфиры. Их экстракционные свойства обусловлены склонностью участвовать в гетерогенных реакциях внутрисферного замещения лигандов в комплексных соединениях халькофильных элементов. Наиболее прочные связи образуются с медью, серебром, ртутью, золотом, платиновыми металлами. Образующиеся комплексы отличаются кинетической инертностью и плохой реэкстрагируемостью. По этой причине их преимущественно используют для группового концентрирования и выделения данных элементов.

Хелатообразующие экстрагенты имеют те же функциональные группы, что и комплексообразующие сорбенты. В качестве донорных в них присутствуют атомы кислорода, азота и серы в различных сочетаниях. Осложняющим фактором является множество побочных реакций, протекающих в обеих контактирующих фазах. Коэффициенты распределения имеют высокие значения. Характерна малая селективность и полная растворимость. Поэтому данный тип экстрагентов используют главным образом для групповой экстракции. Создавая определенные условия экстракции: рН, концентрации экстракционного реагента, разбавителя, маскирующих веществ, можно добиться избирательности извлечения.

Макроциклические экстрагенты представляют собой макроциклические соединения из нескольких чередующихся фрагментов $-CH_2-CH_2-X-$, где X — атомы кислорода, серы и (или) азота. Макроциклы, в которых гетероатомом является атом кислорода, называются краун-эфирами. Экстракционная способность и селективность этих соединений определяется размером и конформацией цикла, а также природой активных гетероатомов и заместителей в кольце. Селективная экстракция ими происходит в виде ионной пары, если имеется соответствие размеров полости экстрагента и катиона. Их применяют для выделения ионов K^+ , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и других металлов.

Сверхкритическая флюидная экстракция. Жидкостную экстракцию, в которой экстрагентом служит флюид, называют *сверхкритической флюидной экстракцией*.

Флюид представляет собой вещество, находящееся в сверхкритическом состоянии, т. е. при значениях температуры и давления, превышающих критические. По агрегатному состоянию флюид занимает промежуточное положение между жидкостью и газом. Его плотность в 10^2-10^3 раз больше, чем плотность газа, и меньше или близка к значениям, характерным для вещества в

жидком состоянии. Вязкость же флюида практически равна вязкости газа, в то же время она в 10—100 раз меньше, чем вязкость соответствующей жидкости. Обычно роль флюида выполняют CO_2 , NH_3 , NO , алканы C_2 — C_6 и некоторые их галогенозамещенные, низшие алканола C_1 — C_3 , бензол. Как правило, используемые флюиды позволяют работать при давлении от 4 до 20 МПа и температуре до 300 °С. Предпочтительным по своим свойствам и доступности является оксид углерода(IV). Селективность разделения регулируют добавками тех или иных веществ к флюидам. Наиболее широко сверхкритическую флюидную экстракцию применяют для извлечения высокомолекулярных соединений. С ее помощью анализируют, например, объекты окружающей среды, продукты питания, лекарства, нефтепродукты. Особенно эффективно применение сверхкритической флюидной экстракции при определении следов стойких органических загрязнителей и суперэкоотоксикантов.

Газовая экстракция. Это метод выделения и разделения, основанный на распределении веществ между конденсированной и газовой фазами. При осуществлении газовой экстракции компоненты переходят из жидкой или твердой фазы в газовую. Процесс газовой экстракции во многом аналогичен физическому распределению в жидкостной экстракции. Коэффициент распределения принято представлять как отношение концентрации компонента в исходной конденсированной фазе ($C_{\text{ж(тв)0}}$) к его концентрации в газовой фазе ($C_{\text{г}}$):

$$K_d = \frac{C_{\text{ж(тв)0}}}{C_{\text{г}}}. \quad (5.15)$$

Величина K_d мало зависит от природы газовой фазы и существенно зависит от температуры:

$$\ln K_d = \frac{A_i}{RT} - B_i, \quad (5.16)$$

где A_i , B_i — характерные для извлекаемого компонента параметры.

Динамический вариант газовой экстракции, называемый также непрерывной газовой экстракцией, реализуется при *барботаже* — постоянном пропускании газовой фазы в течение некоторого промежутка времени. Этот вариант применяют при малых значениях коэффициента распределения. Он лежит в основе *динамического фазового анализа*. Выдуваемые компоненты улавливают в сорбционной трубке или в криогенной ловушке и затем определяют методом газовой хроматографии. Концентрацию компонентов рассчитывают по формуле

$$C_{\text{г}} = \frac{C_{\text{ж0}}}{K_d} \exp\left(\frac{-V_{\text{г}}}{V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}}\right),$$

где $V_{\text{г}}$, $V_{\text{ж}}$ — объем газа-экстрагента, соответственно пропущенного и оставшегося над пробой.

Газовую экстракцию используют для выделения и концентрирования летучих микропримесей из вод и твердых образцов — почв, пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и полимерных материалов.

5.6. Выбор метода концентрирования и разделения

Выбор того или иного метода разделения и концентрирования определяется многими факторами:

- конкретной решаемой задачей;
- природой объекта и определяемых компонентов, наличием и характером взаимного влияния;
- требуемыми метрологическими параметрами (коэффициентом концентрирования, степенью извлечения, коэффициентами распределения и разделения, воспроизводимостью получаемых результатов);
- сочетаемостью выбранного метода концентрирования и используемого в последующем метода анализа;
- простотой, доступностью и продолжительностью осуществления анализа, подготовленностью лаборатории к его выполнению (наличие соответствующего оборудования и реактивов, квалифицированных специалистов, безопасных условий работы);
- экономической эффективностью.

Правильно поставленная аналитическая задача позволяет рационально выбрать метод анализа. В случае анализа простых малокомпонентных объектов, проведения идентификации чаще всего отсутствует необходимость использования сложных методов концентрирования. При анализе сложных многокомпонентных систем, особенно содержащих близкие по свойствам или в «следовых» количествах вещества, достаточно часто приходится применять многостадийные, сложные в техническом отношении методы.

Природа объекта, его агрегатное состояние, форма существования и уровень концентраций определяемых компонентов в нем, присутствие мешающих веществ сильно влияют на применимость метода. При анализе природных неорганических продуктов обычно используют осаждение и соосаждение, сорбцию, экстракцию, селективное растворение, в то время как при анализе органических и биоорганических — кристаллизацию, испарение, сорбцию, хроматографию. Часто оказывается, что возможности концентрирования одного и того же вещества, находящегося в различных формах и в разных агрегатных состояниях, различны. По этой причине, например, определение стойких органических загрязнителей в воде проводят преимущественно с применением жидкостной экстракции, сорбции, упаривания и дистилляции; в воздухе — методами сорбции, мембранного разделения и вымораживания; в почвах — методами сорбции, сверхкритической флюидной экстракции; в растениях — путем экстракции, сорбции, хроматографии. При анализе веществ высокой чистоты особые требования предъявляют к чистоте окружающей среды, посуды, аппаратуры, реактивов. В силу этого используют, как правило, безреагентные методы, например термическое испарение матрицы, кристаллизационные методы. Взаимное влияние компонентов анализируемого раствора в ходе концентрирования может быть как полезным, так и вредным фактором. Это связано с протеканием побочных процессов. Например, экстракции и осаждению одного компонента сопутствует соответственно соэкстракция и соосаждение другого. Испарение осложняется образованием азеотропных смесей.

Сочетаемость методов концентрирования и определения микроэлементов

| Метод концентрирования | Методы определения* |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Потенциостатический электролиз (электроосаждение) | Вольтамперометрия, гравиметрия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный, атомно-флуоресцентный, активационный анализ |
| Экстракция жидкостная | Фотометрический, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, атомно-флуоресцентный анализ, вольтамперометрия, люминесцентный, активационный, титриметрический анализ, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса |
| Экстракция расплавами | Рентгенофлуоресцентный анализ, вольтамперометрия |
| Сорбция | Фотометрический, рентгенофлуоресцентный, активационный, атомно-абсорбционный анализ, масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный анализ |
| Хроматография ионообменная | Фотометрический, люминесцентный, атомно-абсорбционный анализ, масс-спектрометрия |
| Хроматография газовая, хроматография высокоэффективная, хроматография ионная, хроматография тонкослойная | Атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, фотометрический анализ, масс-спектрометрия |
| Осаждение и соосаждение | Гравиметрия, атомно-эмиссионный, активационный, атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный анализ |
| Дистилляция и сублимация | Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, люминесцентный, активационный анализ, гравиметрия |
| Отгонка после химического превращения | Атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, титриметрический, гравиметрический, атомно-флуоресцентный, активационный, рентгенофлуоресцентный анализ |
| Минерализация сухая (озоление) | Гравиметрия, атомно-эмиссионный, активационный, атомно-абсорбционный анализ, масс-спектрометрия |
| Минерализация мокрая | Атомно-эмиссионный, активационный анализ |
| Направленная кристаллизация и зонная плавка | Атомно-эмиссионный анализ |
| Пробирная плавка | Гравиметрия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, активационный анализ |
| Фильтрация | Атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, активационный анализ |
| Электрофорез | Фотометрический, люминесцентный анализ, радиометрия |

* Методы приведены в порядке частоты их использования в указанном сочетании.

Если в качестве характеристики методов концентрирования использовать коэффициент концентрирования, то можно сравнить их эффективность. Следует, однако, иметь в виду, что коэффициент концентрирования не является универсальным параметром. Другие параметры (например, экспрессность, воспроизводимость, доступность) часто имеют не меньшее значение.

Частота применения каждого метода концентрирования в значительной мере зависит от того, с каким методом анализа и насколько он сочетается.

В табл. 5.1 приведены наиболее часто встречающиеся комбинации методов концентрирования и определения.

Известны случаи, когда такое сочетание обеспечивает получение аналитических характеристик, не достижимых при раздельном использовании этих методов. Указанные методы особенно эффективны при анализе многокомпонентных и нестандартных объектов, высокочистых веществ и материалов и в других областях современной науки и техники. В дальнейшем следует ожидать развития существующих и появления новых комбинированных методов, использующих как селективные, так и неселективные методы конечного определения.

Сравнение методов концентрирования является трудной многопараметрической задачей, обычно не имеющей однозначного решения. Выявить метод лучший по всем параметрам практически невозможно. Обычно один метод концентрирования превосходит другой по одной части параметров, но уступает по другой. Кроме того, всегда существует вероятность того, что какой-либо параметр не выявлен или некорректно оценен. В силу этого можно считать, что универсального метода концентрирования и разделения не существует. Необходимо иметь в виду, что конечная цель концентрирования может быть достигнута, как правило, несколькими альтернативными методами, причем часто далеко не лучшими по своим характеристикам. Это может быть связано с объективными причинами, например реально существующими практическими возможностями, природой и размером пробы, формой существования определяемого компонента в ней и т. д. В аналитической практике концентрирования и разделения неорганических веществ чаще всего применяют экстракцию, сорбцию, ионный обмен, отгонку с предварительным химическим превращением, испарение и некоторые другие методы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. В каких случаях для проведения анализа необходимо осуществить процесс разделения (концентрирования)?
2. Перечислите процессы, лежащие в основе химического разделения.
3. Дайте определение следующих понятий: разделение, концентрирование (относительное, абсолютное, индивидуальное, групповое).
4. Охарактеризуйте понятия: степень извлечения, коэффициент концентрирования, коэффициент разделения. Какова связь между ними?
5. Перечислите основные методы разделения гетерогенных систем.
6. Охарактеризуйте принципы методов разделения гомогенных систем.
7. Перечислите преимущества органических осадителей перед неорганическими.
8. Назовите основные принципы гомогенного осаждения.
9. Приведите примеры использования метода отгонки для концентрирования элементов.

10. Перечислите принципы метода соосаждения.
11. Приведите основные реакции, протекающие на катионитах и анионитах.
12. Назовите основные характеристики ионитов.
13. Дайте определение следующих понятий: экстракция, экстрагент, экстракт, разбавитель, реэкстракция.
14. От каких факторов зависит степень извлечения вещества?
15. Как повысить степень извлечения компонента экстракционным методом?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа : учеб. для вузов / под ред. О. М. Петрухина. — М. : Химия, 2001.

Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ : пер. с англ. / К. Байерман. — М. : Мир, 1987.

Басаргин Н. Н. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов / Н. Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский, И. Б. Стругач. — М. : Наука, 1986.

Геккелер К. Е. Аналитические и препаративные лабораторные методы : пер. с нем. / К. Е. Геккелер, Х. Экштайн. — М. : Химия, 1994.

Золотов Ю. А. Экстракция в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов. — М. : Изд-во МГУ, 1988.

Карпов Ю. А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.

Кузьмин Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. — М. : Наука, 1988.

Майстренко В. Н. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей / В. Н. Майстренко, Н. А. Ключев. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004.

Майстренко В. Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В. Н. Майстренко, Р. З. Хамитов, Г. К. Будников. — М. : Химия, 1996.

Методы получения особо чистых неорганических веществ / [Б. Д. Степин и др.]. — Л. : Химия, 1969.

Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. — М. : Химия, 1986.

Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. — Л. : Химия, 1991.

Мясоедова Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Савин. — М. : Наука, 1984.

Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. 1. — СПб. : АНО НПО «Мир и семья», 2002.

Основы аналитической химии : в 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Издательский центр «Академия», 2010.

6.1. Основные понятия

Хроматография (греч. *chroma* (*chromatos*) — цвет; *grapho* — пишу) была открыта на рубеже XIX—XX вв. русским ученым М. С. Цветом (1872—1919). Это открытие признано настолько важным, что по оценке Организации Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры достойно включения в десятку величайших открытий XX в.

В первых экспериментах, проведенных М. С. Цветом, использовалась хроматографическая колонка, заполненная карбонатом кальция. Пропуская экстракт зеленых листьев в петролейном эфире через колонку, М. С. Цвет установил, что экстракт содержит две разновидности хлорофилла (α , β), четыре ксантофилла и каротин, т. е., как и при разложении белого света, семь компонентов.

Сегодня хроматография является одним из наиболее широко распространенных методов аналитической химии. Для хроматографии как метода характерна универсальность, высокая эффективность и чувствительность, часто отсутствие или слабое изменение первоначальной природы разделяемых веществ, простота процедур и основной аппаратуры, возможность автоматизации.

Хроматография используется при анализе разнообразных жидких и газообразных смесей веществ, даже очень близких по составу и свойствам. Хроматографию широко используют для концентрирования веществ, испытания их на чистоту, для очистки, идентификации и изучения состава и строения. О важности хроматографии на современном этапе развития химии и связанных с ней областей науки свидетельствует факт присуждения в 1952 г. Нобелевской премии А. Мартину и Р. Сингу за открытие метода распределительной хроматографии.

Хроматографию рассматривают:

- как науку о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз;
- процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходной смеси этих веществ или частиц;
- метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Любая хроматографическая система включает подвижную и неподвижную фазы, хроматографическую колонку (пластинку в планарной хроматографии), в которой происходит разделение веществ.

Классификация методов хроматографии может быть проведена по многим признакам:

- агрегатное состояние подвижной фазы хроматографической системы (газовая, жидкостная, сверхкритическая флюидная хроматография);
- агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз (газотвердофазовая, газожидкостная, жидкостно-твердофазовая, жидкостно-жидкостная, флюидно-твердофазовая хроматография);
- способ перемещения сорбата (фронтальная хроматография, если разделяемая смесь подается в колонку непрерывно; элюентная (элютивная, проявительная) хроматография, если разделяемая смесь подается в колонку периодически, а элюент — непрерывно, причем элюент удерживается в колонке слабее наименее удерживаемого компонента; вытеснительная хроматография, если элюент адсорбируется лучше наиболее сильно удерживаемого компонента);
- механизм разделения веществ (адсорбционная, распределительная, ситовая (эксклюзионная), ионообменная, ион-парная, гидродинамическая, лигандообменная, аффинная (биоселективная) хроматография);
- цель разделения (аналитическая, препаративная, промышленная хроматография);
- конфигурация разделяющей системы (колоночная, планарная (тонкослойная и бумажная) хроматография).

В табл. 6.1 приведена классификация методов хроматографии в зависимости от агрегатного состояния фаз.

Объектами хроматографического разделения являются различные смеси соединений, которые могут включать инертные газы и высокомолекулярные полимеры. Вещества молекулярной массой до 500 — 1 000 а. е. м. обычно разделяют методом газовой хроматографии. Флюидная хроматография позволяет разделять вещества молекулярной массой до 5 000 — 7 000 а. е. м. Жидкостная хроматография успешно разделяет соединения молекулярной массой до 10 000 а. е. м., а для разделения соединений молекулярной массой более 10 000 а. е. м. используется ситовая (эксклюзионная) хроматография.

Таблица 6.1

Варианты хроматографии в зависимости от агрегатного состояния фаз

| Подвижная фаза | Неподвижная фаза | Хроматография |
|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|
| Газ | Твердое вещество (адсорбент) | Газотвердофазовая (газо-адсорбционная) |
| Газ | Жидкость | Газожидкостная |
| Жидкость | Твердое вещество (адсорбент) | Жидкостно-твердофазовая (жидкостно-адсорбционная) |
| Жидкость | Жидкость | Жидкостно-жидкостная |
| Вещество в сверхкритическом состоянии | Твердое вещество (адсорбент) | Флюидно-твердофазовая (флюидно-адсорбционная) |
| Вещество в сверхкритическом состоянии | Жидкость | Флюидно-жидкостная |

Если вещества необходимо разделить в форме ионов, то используют различные варианты ионообменной хроматографии.

Аффинная хроматография основана на специфической селективности некоторых биологических и биохимических процессов. Лигандообменная хроматография позволяет разделять даже лево- и правовращающие изомеры.

Если вещества не удастся разделить прямыми методами, то их можно разделить в виде производных. Если необходимо исследовать высокомолекулярное вещество, то его можно подвергнуть пиролизу. Хроматограмма, полученная после пиролиза, может позволить охарактеризовать исходный полимер (дать его «характерный спектр»).

Другим косвенным методом для характеристики подобных соединений является обращенная хроматография. В этом случае анализируемое вещество наносят в качестве неподвижной фазы. Об изменениях, происходящих в нем, судят по уменьшению (увеличению) времени удерживания и искажению формы пика нескольких стандартных веществ.

Если анализируемое вещество наносят на пластинку, покрытую тонким слоем сорбента, то речь идет о тонкослойной (планарной) хроматографии. Если хроматографическое разделение проводят в колонке, то имеют дело с колоночной хроматографией.

6.2. Количественные характеристики хроматографии

Схема процесса разделения двух веществ с помощью элюентной (проявительной) хроматографии показана на рис. 6.1. В хроматографическую колонку вводят пробу анализируемой смеси. При этом вещества будут удерживаться неподвижной фазой. Новые порции подвижной фазы, непрерывно поступающей в колонку, вызовут перераспределение этих соединений между подвижной и неподвижной фазами.

Основой теоретического описания распределения вещества между двумя фазами служит *закон распределения Нернста*: вещество распределяется между двумя несмешивающимися фазами таким образом, что отношение его концентраций в обеих фазах есть постоянная величина при постоянной температуре.

Следовательно, можно ввести константу K , которая называется *константой распределения Нернста*:

$$K = \frac{C_2}{C_1},$$

где C_1 , C_2 — концентрация вещества в первой и второй фазе соответственно.

Согласно закону Нернста в хроматографии вводится величина, характеризующая скорость движения веществ в ходе хроматографического процесса, которую называют *константой распределения вещества* между неподвижной и подвижной фазами:

$$K = \frac{C_s}{C_m}, \quad (6.1)$$

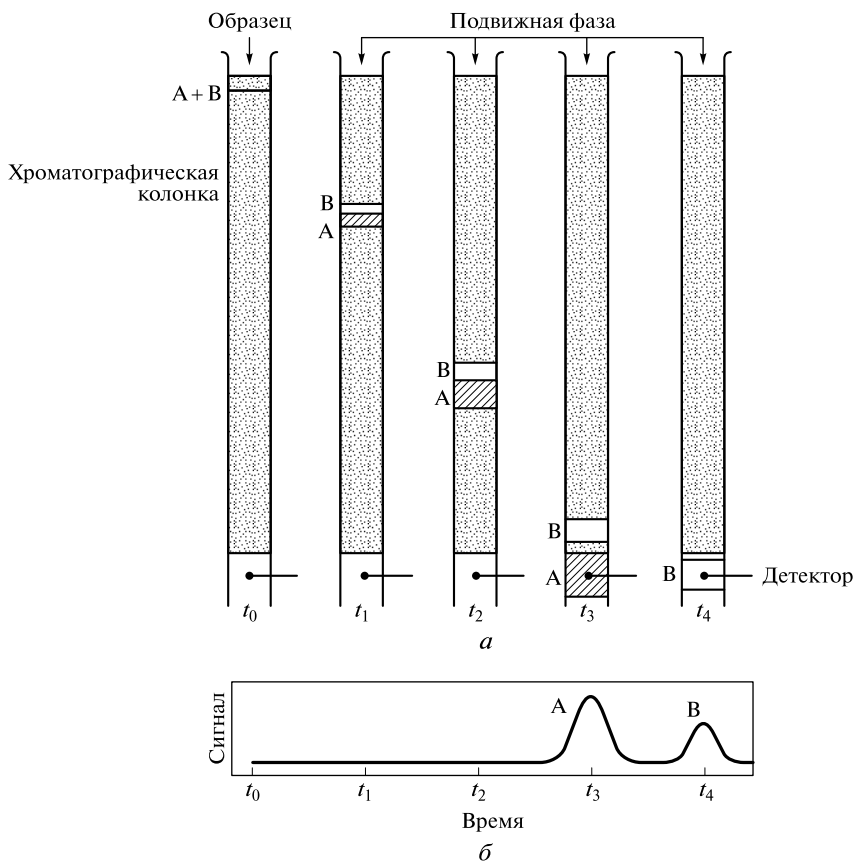


Рис. 6.1. Разделение веществ А и В при помощи элюативной хроматографии:
 а — схема разделения; б — хроматограмма, регистрируемая детектором

где C_s , C_m — равновесная концентрация вещества в неподвижной и подвижной фазе соответственно.

В некотором идеальном случае отношение C_s/C_m остается постоянным в широком интервале концентраций, т. е. зависимость между концентрациями C_s и C_m прямо пропорциональная. Однако в реальных ситуациях это соотношение может нарушаться, особенно при больших значениях концентраций. В этом случае соотношение (6.1) может быть записано в виде

$$C_s = KC_m^n,$$

где показатель степени n может быть больше или меньше единицы.

Хроматографический процесс, который проводят при условиях, когда значение n близко к единице, называют *линейной хроматографией*. В дальнейшем мы будем рассматривать именно этот вид хроматографии, если не будет особо оговорено нарушение этого условия.

Вместе с потоком подвижной фазы вещества анализируемой пробы будут двигаться по колонке. Хроматография обеспечивает многократность актов перераспределения. Это позволяет выявить даже малейшие различия в кон-

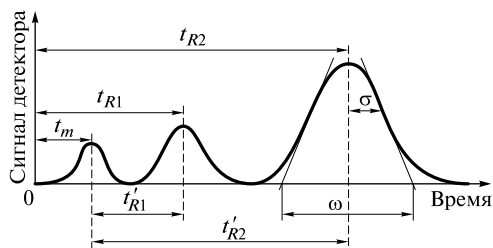


Рис. 6.2. Аналитическая хроматограмма

стантах распределения разделяемых веществ. При этом вещества анализируемой пробы перемещаются по колонке с различной скоростью в соответствии с их константами распределения. На выходе из колонки сначала появится компонент, константа распределения которого равна нулю, а последним выйдет соединение с наибольшей константой распределения. Если в конце колонки поместить детектор (прибор, записывающий изменение концентрации в подвижной фазе), то получим хроматограмму.

Хроматограмма представляет зависимость сигнала детектора от объема пропущенного элюента. При постоянной скорости потока удобнее объем заменить временем. На хроматограмме мы увидим несколько пиков, имеющих форму гауссовой кривой (рис. 6.2).

Константу распределения нельзя найти непосредственно из хроматограммы. При постоянной скорости потока используется измеряемая величина — *время удерживания* (t_R) — время выхода вещества из колонки. Относительное время удерживания определяется энергией взаимодействия (сродством) вещества с неподвижной и подвижной фазами и в соответствии с законом Нернста зависит от температуры.

Первый пик (см. рис. 6.2), характеризующийся временем удерживания t_m , соответствует веществу, которое вообще не удерживается (не сорбируется) неподвижной фазой и имеет константу распределения $K = 0$. В этом случае его время удерживания представляет собой чистое время нахождения вещества в подвижной фазе (на это указывает индекс m) в ходе хроматографического процесса. Фактически, это время, которое затрачивает молекула подвижной фазы на прохождение всего пути вдоль колонки. Это время обычно называют мертвым. Более строго, *мертвое время* — это время от момента ввода неудерживаемого компонента до момента его детектирования. Второй пик с временем удерживания t_{R1} соответствует соединению с $K = 0,5$, третий пик t_{R2} — соединению с $K = 2,0$.

Используя время удерживания t_R и мертвое время t_m , можно определить среднюю скорость движения разделяемого компонента v и скорость движения потока вещества в подвижной фазе u при известной длине хроматографической колонки L :

$$v = \frac{L}{t_R}, \quad (6.2)$$

$$u = \frac{L}{t_m}. \quad (6.3)$$

Времена удерживания непосредственно связаны с константами распределения. Неудерживаемый компонент все время находится только в подвижной фазе. Вещества, удерживаемые неподвижной фазой, проводят в подвижной фазе только часть времени. Эта часть равна отношению массы вещества в подвижной фазе к общей массе вещества в колонке.

Таким образом, учитывая, что масса вещества равна произведению концентрации на объем соответствующей фазы, получим, используя соотношения (6.2), (6.3):

$$\frac{v}{u} = \frac{L/t_R}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_R} = \frac{C_m V_m}{C_m V_m + C_s V_s}, \quad (6.4)$$

где V_m , V_s — объем соответственно подвижной и неподвижной фазы.

Из соотношения (6.4) получаем, используя определение константы распределения (6.1):

$$v = \frac{u C_m V_m}{C_m V_m + C_s V_s} = \frac{u}{1 + \frac{C_s V_s}{C_m V_m}} = \frac{u}{1 + K \frac{V_s}{V_m}}. \quad (6.5)$$

Уравнение (6.5) позволяет установить связь между средней скоростью движения разделяемого компонента v , скоростью движения потока вещества в подвижной фазе u и константой распределения K .

Отношение объемов подвижной и неподвижной фаз называют *фазовым отношением*:

$$\beta = \frac{V_m}{V_s}.$$

С его помощью можно выразить важнейшую характеристику удерживания вещества при заданных условиях эксперимента — *коэффициент емкости k'* , равный отношению масс веществ в подвижной и неподвижной фазах:

$$k' = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = K \frac{V_s}{V_m} = \frac{K}{\beta}. \quad (6.6)$$

Подставив выражение (6.6) в (6.5), получим уравнение, связывающее среднюю скорость движения вещества и коэффициент емкости:

$$v = \frac{u}{1 + K \frac{V_s}{V_m}} = \frac{u}{1 + \frac{K}{\beta}} = \frac{u}{1 + k'}. \quad (6.7)$$

Если мы выразим скорости v и u , используя соотношения (6.2) и (6.3), то из уравнения (6.5) получим:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_m} \frac{1}{1 + k'}$$

или

$$\frac{1}{t_R} = \frac{1}{t_m} \frac{1}{1 + k'},$$

откуда

$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m}. \quad (6.8)$$

Разность между общим временем удерживания и мертвым временем называют *исправленным временем удерживания* (t'_R):

$$t'_R = t_R - t_m. \quad (6.9)$$

Таким образом, коэффициент емкости k' непосредственно связан с исправленным временем удерживания:

$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m} = \frac{t'_R}{t_m}. \quad (6.10)$$

Коэффициент емкости можно легко рассчитать из хроматографических данных по времени удерживания компонента и мертвому времени (см. рис. 6.2). Оптимальный для практических целей диапазон изменения коэффициента емкости составляет $k' = 1 - 5$. При слишком малых значениях k' компоненты слишком быстро вымываются из колонки и поэтому плохо разделяются. Слишком большие коэффициенты емкости означают большую длительность хроматографического разделения.

Общей характеристикой степени разделения двух веществ (см. гл. 5) служит коэффициент разделения, представляющий собой отношение их коэффициентов распределения. В хроматографии коэффициент разделения называют *коэффициентом селективности* (α). Для двух веществ А и В имеем

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A}. \quad (6.11)$$

Из уравнения (6.6), используя определение (6.11), получаем, что коэффициент селективности равен отношению коэффициентов емкости веществ В и А:

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{\beta k'_B}{\beta k'_A} = \frac{k'_B}{k'_A}. \quad (6.12)$$

Коэффициент емкости и коэффициент селективности используют для расчета величин, которые характеризуют степень разрешения двух хроматографических пиков. Они будут рассмотрены далее.

Используя соотношения (6.8), (6.12) и определение исправленного времени удерживания (6.9), получаем

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{t'_{RB}/t_m}{t'_{RA}/t_m} = \frac{t'_{RB}}{t'_{RA}} = \frac{t_{RB} - t_m}{t_{RA} - t_m}. \quad (6.13)$$

Таким образом, из экспериментальных хроматографических данных можно рассчитать коэффициент селективности как отношение исправленных времен удерживания.

В хроматографии могут быть использованы фронтальный, проявительный или вытеснительный варианты анализа.

При *фронтальном* варианте смесь анализируемых веществ непрерывно подается в хроматографическую колонку. Если через колонку прокачивать не чистый газ, а воздух из химической лаборатории, то работа колонки будет напоминать работу сорбента в противогазе. По истечении некоторого времени (время защитного действия) на хроматограмме появится «ступенька», высота которой пропорциональна концентрации первого вещества, а время ее появления соответствует времени удерживания этого вещества. Через время, равное времени удерживания второго вещества, появится вторая «ступенька», высота которой пропорциональна сумме концентрации первого вещества и второго вещества, и т. д.

При *проявительном* варианте непрерывно подается подвижная фаза, а проба анализируемого вещества — периодически. При этом между зонами чистых разделенных компонентов имеются зоны чистого элюента.

Если в качестве элюента использовать компонент, константа распределения которого больше константы распределения наиболее удерживаемого компонента, то реализуется вариант *вытеснительной хроматографии*. В этом варианте зоны разделенных веществ будут примыкать друг другу. Зоны чистого элюента отсутствуют.

6.3. Теоретические основы хроматографии

При хроматографировании наряду с разделением, которое определяется селективностью, зависящей только от термодинамических характеристик хроматографической системы, происходит размывание (уширение) пиков разделяемых веществ. Это обусловлено кинетическими и диффузионными факторами, определяющими эффективность разделения. При этом пик приобретает форму гауссовой кривой. Поэтому размывание хроматографического пика может быть описано через стандартное отклонение σ и дисперсию σ^2 .

При рассмотрении (см. рис. 6.1) мы воспользовались теорией теоретических тарелок, предложенной А.Мартинном и Р. Сингом. Согласно этой теории движение вещества вдоль колонки можно представить как последовательный его перенос с одной теоретической тарелки на другую.

Число теоретических тарелок (N) равно отношению длины колонки (L) к высоте (H), эквивалентной теоретической тарелке:

$$N = \frac{L}{H}. \quad (6.14)$$

Высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), связана с дисперсией (σ^2) пика в колонке, которая выражена в единицах длины (σ_L^2) или времени (σ_t^2):

$$H = \frac{\sigma_L^2}{L}, \quad H = L \frac{\sigma_t^2}{t_R^2}. \quad (6.15)$$

Напомним, что $\sigma_t^2 = \sigma_L^2/v^2 = \sigma_L^2(t_R/L)^2$ (см. уравнение (6.2)).

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, имеет размерность длины. Уменьшение ВЭТТ позволяет повысить эффективность колонки.

Для пика гауссовой формы (см. рис. 6.2) справедливо соотношение $\omega = 4\sigma$, подставляя которое в уравнение (6.15), получим

$$H = \frac{\omega^2 L}{16t_R^2}. \quad (6.16)$$

Тогда из уравнения (6.16) находим число теоретических тарелок:

$$N = 16 \frac{t_R^2}{\omega^2}. \quad (6.17)$$

Эта величина рассчитывается из хроматограммы и позволяет оценить качество используемой колонки.

Принято считать, что в реальном хроматографическом процессе размывание полосы определяется совокупностью процессов диффузии и сопротивления межфазового массообмена. Такой подход впервые был сформулирован в 1956 г. Дж. Дж. ван Деемтером и получил название *теории ван Деемтера*. Согласно этой теории зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа-носителя u описывается уравнением

$$H = A + B/u + Cu. \quad (6.18)$$

В уравнение (6.18) входят три коэффициента (рис. 6.3). Коэффициент A описывает вклад в размывание полосы вихревой диффузии за счет неравномерности потока подвижной фазы (рис. 6.4):

$$A = 2\lambda d_p, \quad (6.19)$$

где λ — константа, являющаяся мерой неравномерности заполнения колонки; d_p — средний диаметр зерна твердого носителя (сорбента).

Коэффициент B учитывает вклад молекулярной (продольной) диффузии, т.е. диффузии молекул в прямом и противоположном направлениях движения подвижной фазы:

$$B = \gamma D_m, \quad (6.20)$$

где γ — коэффициент извилистости, учитывающий ограничение пути в насадочной колонке; D_m — коэффициент диффузии анализируемого вещества в подвижной фазе, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

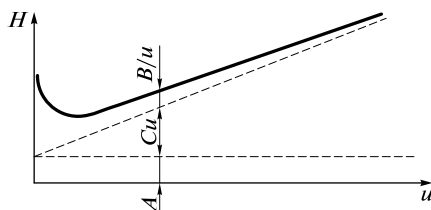


Рис. 6.3. Зависимость высоты H , эквивалентной теоретической тарелке, от скорости газа-носителя u

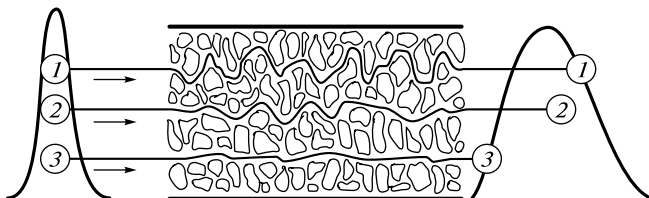


Рис. 6.4. Размывание пика по длине колонки в результате вихревой диффузии

Коэффициент C учитывает сопротивление массопередаче в неподвижной фазе:

$$C = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_s^2}{D_s}, \quad (6.21)$$

где d_s — толщина слоя неподвижной жидкой фазы, см; D_s — коэффициент диффузии в неподвижной фазе, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, высоту, эквивалентную теоретической тарелке, определяют следующие параметры:

- линейная скорость потока u ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$);
- коэффициент диффузии в подвижной фазе D_m ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$);
- коэффициент диффузии в неподвижной фазе D_s ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$);
- размер частиц сорбента d_p (см);
- толщина слоя неподвижной жидкой фазы d_s (см);
- внутренний диаметр колонки D (см).

Рассмотренный ранее коэффициент селективности α показывает только положение максимумов двух пиков, но не учитывает их размывание. Очевидно, что при разделении двух веществ свой вклад наряду с коэффициентом селективности должна вносить и эффективность колонки.

Критерий разделения (разрешение пиков) R_s включает оба этих параметра:

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{(\omega_1 + \omega_2)/2} = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\omega_1 + \omega_2}, \quad (6.22)$$

где ω_1 , ω_2 — ширина пиков у их оснований, т.е. расстояние между точками пересечения касательных в точках перегиба пика с осью абсцисс (см. рис. 6.2).

На рис. 6.5 представлены хроматограммы при $R_s = 0,75, 1,0, 1,5$. Такое улучшение разделения достигается при увеличении эффективности колонки или возрастании коэффициента селективности α .

Уравнение (6.22) можно представить в ином виде, связав критерий разделения R_s с коэффициентами емкости k'_1, k'_2 (см. уравнение (6.8)), коэффициентом селективности α (см. уравнение (6.13)) и числом теоретических тарелок N (см. уравнение (6.17)). Примем, что $\omega_1 \approx \omega_2 = \omega$. Подставим в уравнение (6.22) ширину пика у основания ω , представленную через число теоретических тарелок N из соотношения (6.17), получим:

$$R_s = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{t_{R2}} \frac{\sqrt{N}}{4}. \quad (6.23)$$

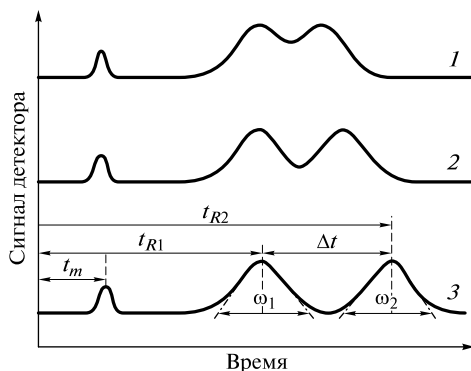


Рис. 6.5. Оценка эффективности и селективности хроматографического разделения: 1 — $R_s = 0,75$; 2 — 1,0; 3 — 1,5

Подставим в выражение (6.23) коэффициенты емкости согласно уравнению (6.8), получим

$$R_s = \frac{k'_2 - k'_1}{k'_2 + 1} \frac{\sqrt{N}}{4}. \quad (6.24)$$

Если в выражение (6.24) подставить коэффициент селективности α согласно уравнению (6.13), то можно записать формулу для расчета хроматографического разрешения:

$$R_s = \frac{1}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k'_2}{k'_2 + 1} \sqrt{N}. \quad (6.25)$$

Из уравнения (6.25) можно рассчитать число теоретических тарелок, необходимых для обеспечения требуемого разрешения:

$$N = 16 R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k'_2 + 1}{k'_2} \right)^2. \quad (6.26)$$

Из уравнения (6.25) следует, что для разделения соединений с близкими свойствами нужно увеличить длину колонки или уменьшить ВЭТТ. Последнее может быть достигнуто за счет уменьшения размера частиц, увеличения однородности насадки колонки, уменьшения толщины пленки жидкой фазы при одновременном снижении адсорбционной активности поверхности, на которую наносится эта неподвижная фаза. Помимо этого можно увеличить коэффициент селективности α . Для этого необходимо подобрать более селективную неподвижную фазу, а для жидкостной хроматографии — и подвижную фазу, в случае газовой хроматографии — снизить температуру колонки.

Помимо диффузии и сопротивления массопередачи размывание пика будет происходить в случае нелинейности изотермы распределения. До сих пор мы исходили из теории идеальных растворов, когда константа распределения не зависит от концентрации. При этом, как видно из рис. 6.6, а,

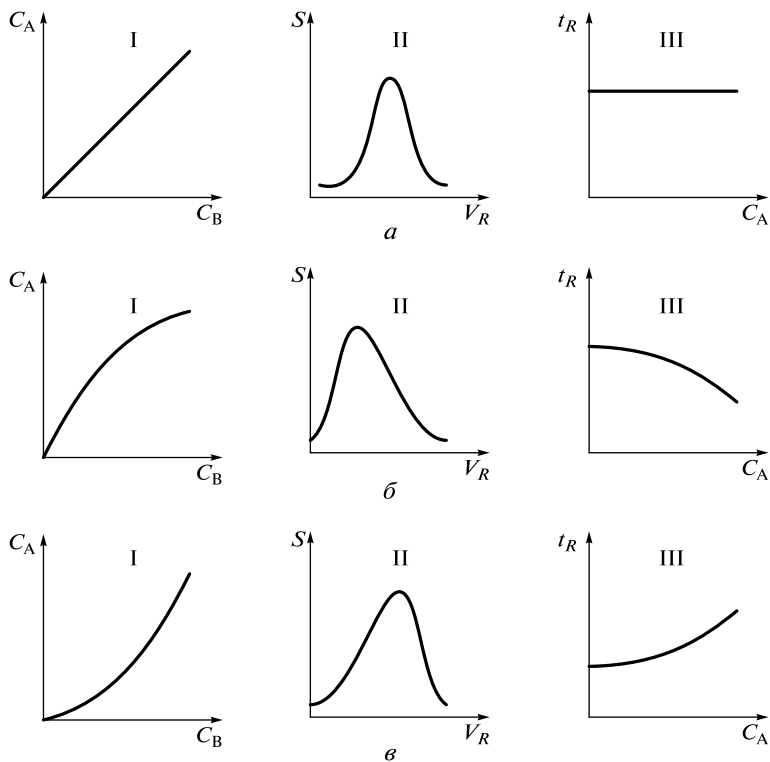


Рис. 6.6. Связь изотермы распределения (I), формы хроматографического пика (II) и времени удерживания (III):

a — линейная изотерма; *б* — выпуклая изотерма; *в* — вогнутая изотерма (C_A , C_B — концентрация анализируемого вещества в неподвижной и подвижной фазе соответственно; S — сигнал детектора; V_R — объем удерживания; t_R — время удерживания)

изотерма распределения имеет линейный характер, пик остается симметричным, а время удерживания постоянным. Если изотерма распределения выпуклая (рис. 6.6, б), то с увеличением концентрации время удерживания уменьшается, а у пика появляется «хвост». Если изотерма распределения вогнутая (рис. 6.6, в), то с увеличением концентрации время удерживания увеличивается, а у пика появляется «нос». При этом происходит дополнительное размывание полосы (увеличение ширины пика). Для избежания этого в газожидкостной хроматографии проводят очень тщательную обработку твердого носителя, который промывают кислотами и затем обрабатывают парами хлорсиланов.

6.4. Общая схема хроматографического анализа

Несмотря на многообразие вариантов хроматографии, процесс хроматографического анализа можно представить единой схемой, состоящей из следу-

ющих стадий: подача подвижной фазы, ввод анализируемой пробы, собственно хроматографическое разделение, детектирование, обработка результатов разделения.

Каждой из указанных стадий соответствует определенный узел или блок хроматографа. Для примера на рис. 6.7 показана схема хроматографа.

Газ-носитель 1 из газового баллона через редуктор поступает в хроматограф. Регулятором расхода 2 устанавливается скорость газа-носителя. Ввод пробы обычно осуществляется с помощью шприца 3 или дозатора. Автоматические дозаторы позволяют работать в автоматизированном режиме. В дозаторе в специальных гнездах располагаются склянки с образцами анализируемых смесей. «Механическая рука» вводит шприц в склянку, промывает его раствором анализируемой смеси и вводит пробу в испаритель хроматографа. Затем берется проба из другой склянки для следующего анализа. В испарителе 4 проба переводится в газообразное состояние. Затем она захватывается потоком подвижной фазы и попадает в колонку. В хроматографической колонке 5 смесь разделяется на отдельные компоненты. Колонки обычно помещены в воздушный термостат 6. Компоненты анализируемой пробы вместе с потоком подвижной фазы поступают в детектор 7. В детекторе изменение концентрации компонента преобразуется в электрический сигнал, усиливается и затем фиксируется системой регистрации в виде выходной кривой — хроматограммы.

В современных хроматографах задание и поддержание температуры, скорости подвижной фазы и всех других параметров хроматографического опыта берет на себя компьютер.

Основными техническими характеристиками хроматографических детекторов являются:

- чувствительность, которую характеризуют отношением сигнала детектора к количеству регистрируемого вещества;
- предел детектирования, или предел обнаружения, — минимальное количество вещества, соответствующее сигналу детектора, вдвое превышающему высоту пика, характерного для шума детектора;

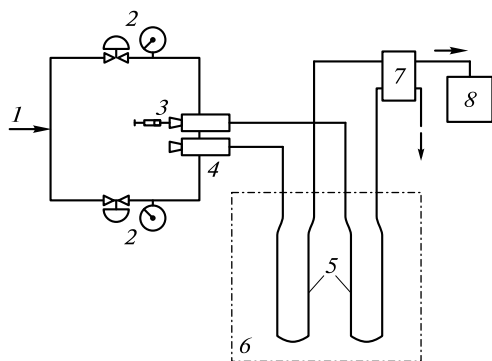


Рис. 6.7. Схема газового хроматографа:

1 — ввод газа-носителя; 2 — регулятор потока газа-носителя; 3 — микрошприц для ввода пробы; 4 — испаритель; 5 — хроматографические колонки; 6 — термостат колонок; 7 — детектор; 8 — система регистрации

- линейность, представляющая собой диапазон концентраций, в пределах которого зависимость сигнал — концентрация имеет линейный характер;
- стабильность работы (низкая чувствительность к колебаниям температуры);
- воспроизводимость работы детектора — воспроизводимость показаний детектора во времени при постоянных условиях эксперимента: чувствительности, фоновом токе и др.

Аналитическую хроматографию используют для качественного и количественного анализа простых и очень сложных смесей, в том числе таких как пищевые продукты, лекарства, вещества, загрязняющие окружающую среду. *Препаративную* хроматографию применяют для выделения некоторых веществ с близкими свойствами (например, лево- и правовращающие изомеры), для очистки лекарственных препаратов. *Промышленную* хроматографию используют для контроля и регулирования различных технологических процессов.

Качественный анализ. Качественный хроматографический анализ основан на сопоставлении времен удерживания компонентов смеси и веществ, выделенных из данной смеси (или полученных другим путем), которые затем были идентифицированы иными независимыми методами.

Успешная идентификация проводится при сочетании хроматографии с некоторыми спектральными методами. Большое значение приобретает хромато-масс-спектрометрия, соединение хроматографии с ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопией и некоторыми другими методами.

Широко используется идентификация, основанная на применении:

- специальных детектирующих систем;
- корреляционных зависимостей параметров удерживания от физических или физико-химических свойств веществ.

Наиболее полно такие зависимости изучены, например, для температуры кипения, показателя преломления, молекулярной рефракции, числа функциональных групп.

Количественный анализ. Количественный хроматографический анализ основан на измерении площади хроматографического пика S или его высоты h , которые пропорциональны концентрации определяемого вещества.

Обычно используют один из трех методов обработки результатов анализа.

Метод нормировки. Нормировка в хроматографическом анализе представляет собой расчет массовой доли каждого компонента смеси x_i путем деления площади соответствующего пика S_i на сумму площадей всех пиков. При этом считают, что из хроматографа выходят все компоненты смеси и чувствительность детектора к каждому из них одинакова:

$$x_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} 100 \%,$$

где n — число компонентов в смеси.

Часто чувствительность детектора к различным соединениям неодинакова. Эту особенность учитывают, вводя поправочные коэффициенты k_i . В этом случае массовую долю рассчитывают по формуле:

$$x_i = \frac{S_i \kappa_i}{\sum_{i=1}^n (S_i \kappa_i)} 100 \%$$

При анализе многокомпонентных смесей обычно возникает ситуация, когда провести градуировку по всем компонентам смеси невозможно. Поэтому приобретает актуальность априорная оценка поправочных коэффициентов. Такая оценка основана на анализе механизма детектирования и учете особенностей химического строения анализируемых веществ. Так, экспериментально установлено, что сигнал пламенно-ионизационного детектора при анализе углеводородов пропорционален числу атомов углерода в молекуле.

Метод внешнего стандарта (метод абсолютной калибровки). Метод заключается в построении графической зависимости площади (высоты) пика от количества (концентрации) вещества в смеси (рис. 6.8). При анализе смеси i компонентов строят столько графиков, сколько компонентов в смеси. Метод является наиболее точным, надежным при анализе малых концентраций. При его использовании необходимо вводить точно отмеренную пробу и строго соблюдать условия хроматографирования при калибровке и определении анализируемого вещества.

Метод внутреннего стандарта (метод относительной калибровки). По хроматограммам специально приготовленных смесей с известным соотношением анализируемого и стандартного веществ находят площади пиков и рассчитывают их отношение. Для каждого вещества строят график зависимости этого отношения ($S/S_{\text{СТ}}$) от отношения масс компонента и стандартного вещества в смеси. При анализе смеси неизвестного состава к ней добавляют точное количество стандартного вещества и хроматографируют. Измеряют площади пиков, находят отношение площадей пиков и рассчитывают массу определяемого вещества. Этот метод позволяет получить правильные и воспроизводимые результаты. Он применим, если на хроматограмме отсутствуют пики большей части компонентов анализируемой смеси.

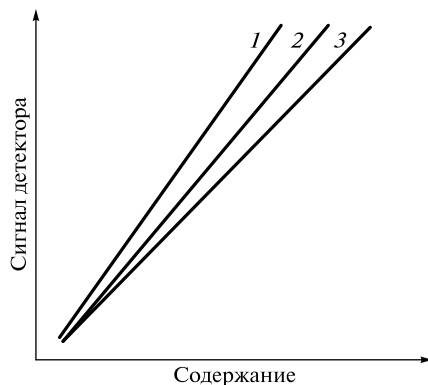


Рис. 6.8. Зависимость сигнала детектора (площади пика) от содержания компонента для соединений А (1), В (2), С (3)

6.5. Газовая хроматография

6.5.1. Газожидкостная хроматография

Бурное развитие газовой хроматографии началось в 1952 г., после того как А. Мартин и А. Джеймс осуществили газожидкостной вариант, использовав смешанную неподвижную фазу, состоящую из стеариновой кислоты и полиметилфенилсилоксана. Это позволило сразу включить широкий набор жидкостей вместо ограниченного круга адсорбентов. Кроме того, линейность (постоянство времени удерживания) изотермы распределения анализируемых веществ позволила проводить надежную идентификацию даже очень сложных смесей.

Примерно в это же время многие фирмы начали серийный выпуск газовых хроматографов. Принципиальная схема хроматографической установки приведена на рис. 6.7.

Разделение анализируемой смеси в газовой хроматографии происходит за счет различия констант распределения K_1 и K_2 веществ. При этом приведенный объем удерживания V'_R линейно зависит от объема жидкой фазы V_S в колонке:

$$V'_R = KV_S. \quad (6.27)$$

Для сорбентов насадочных колонок количество жидкой фазы в колонке получило название *степени пропитки* и задается как доля массы жидкой фазы от массы всего сорбента. Выбор степени пропитки определяется особенностями решаемых задач и природой твердого носителя. Наибольшее распространение получили твердые носители на основе диатомитов, которые образовались в результате отмирания одноклеточных диатомитовых водорослей. Для анализа высококипящих соединений используют сорбенты, содержащие 5% (а иногда 3 и даже 1%) неподвижной фазы. Часто на упаковках с таким сорбентом указано: для высокотемпературной хроматографии.

Вообще на твердый носитель можно нанести любое количество жидкой фазы, но обычно степень пропитки составляет от 3 до 25%. Сам процесс приготовления сорбента для газожидкостной хроматографии предельно прост. Взвешивают требуемое количество жидкой фазы и твердого носителя. Взвешенное количество жидкой фазы (обычно несколько граммов) растворяют в 50—100 мл низкокипящего растворителя. Готовый раствор выливают в чашку, сюда же помещают взвешенный твердый носитель так, чтобы полученный раствор полностью покрывал его поверхность. При слабом нагревании и медленном перемешивании растворитель полностью испаряется. Спустя некоторое время, после того как приготовленный сорбент вновь приобрел «сыпучесть», его можно засыпать в колонку.

Твердый носитель должен быть инертным, иметь большую удельную поверхность. К сожалению, диатомитовые твердые носители содержат ряд примесей, которые обуславливают образование «хвостов» и сдвиг времен удерживания, характерный для выпуклой изотермы адсорбции (см. рис. 6.6, б). Для уменьшения влияния этого фактора носители промывают кислотой и обрабатывают гексаметилдисиланом или диметилдихлорсиланом.

Понятно, что для разных твердых носителей, отличающихся по площади удельной поверхности, одинаковая степень пропитки приводит к различным временам удерживания. Чтобы сравнивать сорбенты на различных твердых носителях, вводится концепция толщины слоя (пленки) неподвижной фазы. Поверхность твердого носителя с жидкой фазой представляет собой набор узких и широких пор, заполненных жидкостью, и участков поверхности, где жидкая фаза вовсе отсутствует. Толщина «пленки» рассчитывается как отношение объема жидкой фазы к площади поверхности используемого твердого носителя.

Газовая хроматография позволяет установить, например, состав фракции нефти, содержащей несколько сотен компонентов. При этом температура кипения повышается от $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$ для метана до более чем $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ для углеводорода $\text{C}_{120}\text{H}_{242}$. Возникает вопрос: как проанализировать эти соединения одновременно в одних и тех же условиях. Для этого рассмотрим влияние хроматографических параметров на объем и время удерживания.

Из уравнения (6.27) следует, что исправленный удерживаемый объем V'_R определяется объемом неподвижной фазы V_s в колонке и константой распределения K . В свою очередь константа распределения K зависит от энергии растворения ΔG° и температуры T колонки:

$$K = C \exp \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT},$$

где C — безразмерная постоянная; R — молярная (универсальная) газовая постоянная.

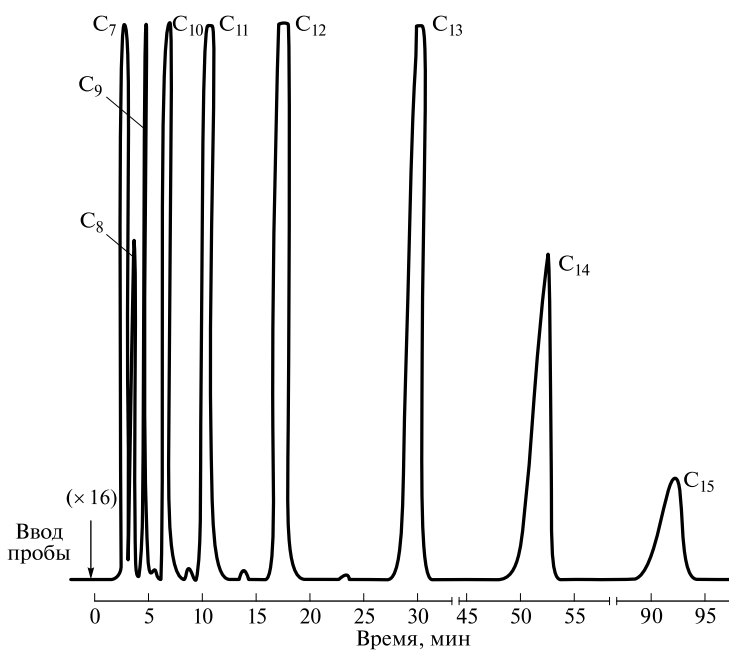
Уравнение (6.27) позволяет связать параметры хроматографического опыта с термодинамическими характеристиками вещества и, в частности, с температурой кипения. Если анализируемые вещества низкокипящие, то необходимо либо понижать температуру колонки, либо увеличивать количество неподвижной фазы. В случае высококипящих веществ для их элюирования при заданном времени анализа следует повысить температуру колонки, уменьшить содержание неподвижной фазы, сократить длину колонки, увеличить линейную скорость газа-носителя; кроме того, необходимо повысить температуру испарителя и детектора.

При повышении температуры колонки возникает проблема термической устойчивости анализируемых соединений и стационарных фаз, используемых в газожидкостной хроматографии. Причем на термостойкость влияет природа материала испарителя и колонки, наличие тех или иных примесей в твердом носителе и неподвижной фазе, состав анализируемой смеси. Кроме этих причин термической неустойчивости анализируемых веществ и стационарных фаз имеются принципиальные температурные ограничения. Так, при температуре $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ исходя из расчета энергии связи $\text{Si}-\text{C}$ должен происходить отрыв органических радикалов. Экспериментально установлено, что при температуре $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается разрыв связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

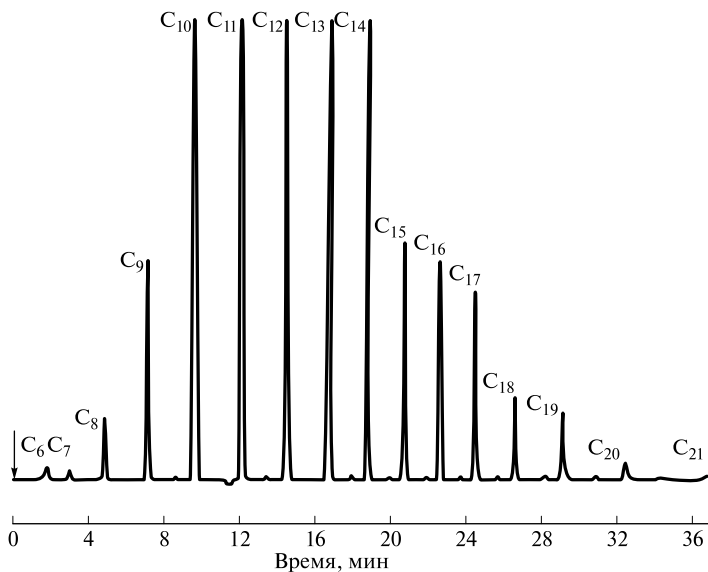
Для выделения высококипящих соединений в дистилляции используется вакуум. В газовой хроматографии можно понизить температуру анализа, увеличивая скорость газа-носителя, уменьшая толщину слоя неподвижной фазы, сокращая длину колонки. Это позволяет анализировать соединения с температурой кипения $700-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ при температуре анализа $350-400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если ин-

тервал температур кипения смеси анализируемых веществ достигает более 100 °С, то время анализа резко возрастает.

Из сравнения хроматограмм, приведенных на рис. 6.9, видно, что при изотермическом режиме пики низкокипящих компонентов накладываются друг



a



б

Рис. 6.9. Хроматограммы, полученные в изотермическом режиме (*a*) и при программировании температуры (*б*)

на друга. Пики высококипящих компонентов сильно размыты. Из рисунка видно, что некоторые из компонентов в изотермическом режиме не элюируют вовсе. При программировании температуры (повышении температуры в ходе анализа) элюируют все высококипящие компоненты. При этом соответствующие пики становятся более узкими и симметричными (см. рис. 6.9).

На рис. 6.10 представлена хроматограмма апельсинового масла. Анализ проведен при температуре 100, 160, 220 °С на колонке длиной 3,3 м диаметром 3 мм, заполненной хромосорбом, обработанным диметилдихлорсиланом и пропитанным 30 % FFAP (FFAP — Fatty Acid Phase — продукт реакции между карбоваксом 20М и 2-нитротерефталевой кислотой), при скорости азота 25 мл/мин. На хроматограмме приведен график повышения температуры. Начальная температура выбрана так, чтобы обеспечить разделение наиболее низкокипящих компонентов. Конечная температура определена исходя из верхнего температурного предела неподвижной фазы. Скорость повышения температуры выбрана так, чтобы обеспечить разделение наибольшего числа компонентов смеси за приемлемое время. После окончания анализа хроматограф выходит на первоначальный режим. Кроме программирования температуры разработан метод программирования скорости газа-носителя, но он не получил столь широкого распространения в газовой хроматографии. Следует заметить, что в современных хроматографах все управление прибора передано компьютеру. Это позволяет осуществлять очень сложные схемы изменения температуры и скорости газа-носителя.

Ярким примером высокотемпературной газовой хроматографии является анализ нефтей на очень коротких колонках, на которых удалось добиться элюирования предельных углеводородов до C_{120} включительно молекулярной массой до 1700 а.е.м. (рис. 6.11). Анализ проведен на капиллярной колонке длиной 4 м, диаметром 0,6 мм; неподвижная фаза — химически связанный диметилсиликоновый полимер; программирование температуры: нагревание от 30 до 200 °С со скоростью 15 °С/мин, от 200 до 300 °С — 10 °С/мин, от 300 до 430 °С — 5 °С/мин.

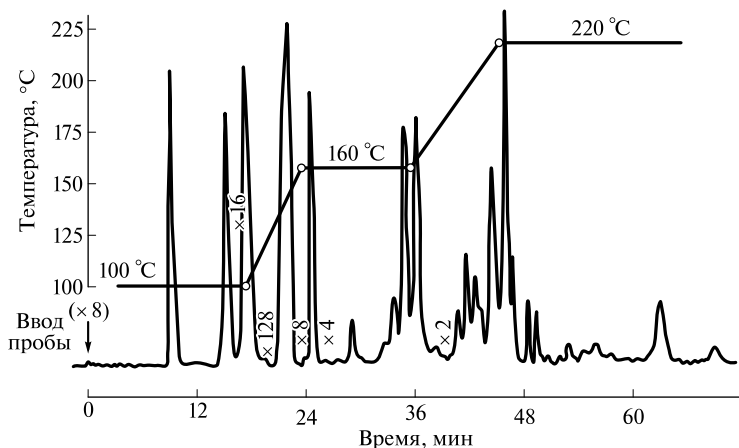


Рис. 6.10. Анализ сложной смеси природных соединений — апельсинового масла при программировании температуры

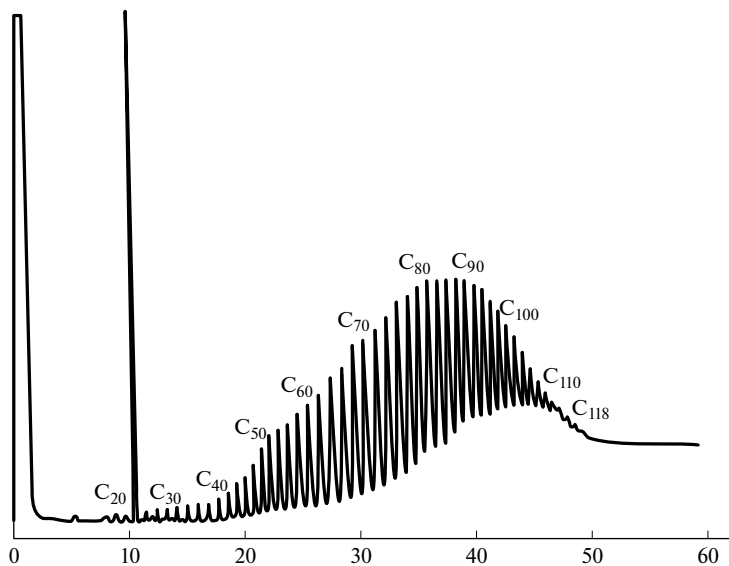


Рис. 6.11. Анализ тяжелых нефтяных фракций методом капиллярной газовой хроматографии при программировании температуры

Для разделения таких сложных смесей требуются колонки с высокой эффективностью. Самая высокоэффективная насадочная колонка имеет эффективность 1 000 000 теоретических тарелок и длину 1 220 м. Однако давление на входе в эту колонку превышает 17,2 МПа. Чтобы уменьшить перепад давления по колонке, была использована капиллярная колонка. В капиллярной колонке жидкая фаза наносится прямо на стенки. Эта колонка имеет высокую эффективность и низкое давление на входе. Так, при длине 270 м, диаметре

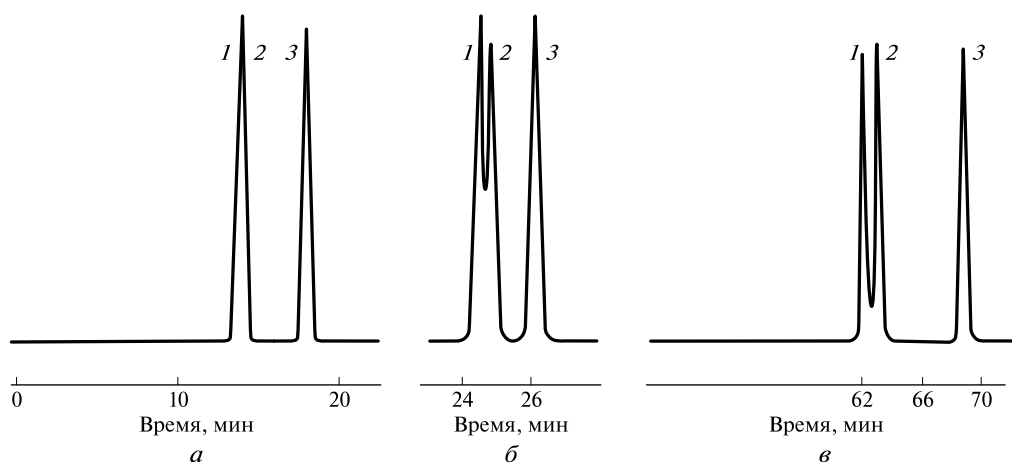


Рис. 6.12. Хроматограмма разделения смеси *пара*-ксилола (1), *мета*-ксилола (2) и *орто*-ксилола (3) на капиллярной колонке из нержавеющей стали длиной 50 м с содержанием жидкой фазы — сквалана 5 (а), 10 (б), 30 (в) %

0,25 мм эффективность такой колонки составляет 700 000 теоретических тарелок. Однако адсорбционная активность стенок капилляра оказалась очень высокой, поэтому капилляры из нержавеющей стали и меди заменили сперва на стеклянные, затем на дорогие кварцевые. Другим недостатком капиллярной колонки является то, что лишь 1 % ее объема занят жидкой фазой (в случае насадочных колонок — 10 %). Это приводит к снижению фактора удерживания. На рис. 6.12 представлены три хроматограммы разделения смеси *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов на капиллярной колонке с содержанием жидкой фазы 5, 10, 30 %.

Пример 6.1. Требуется найти число N теоретических тарелок, используя следующие данные:

- а) капиллярная колонка: $t_{R2} = 60$ мин; $t_{R1} = 50$ мин; $t_m = 46$ мин; $R_s = 1$;
- б) насадочная колонка: $t_{R2} = 60$ мин; $t_{R1} = 50$ мин; $t_m = 8,5$ мин; $R_s = 1$.

Решение. Расчет проведем по формулам (6.8), (6.13), (6.26). В результате для капиллярной колонки получим $\alpha = 1,2$, $k' = 0,3$, $N = 10\,808$, для насадочной колонки — $\alpha = 1,2$, $k' = 6,1$, $N = 782$.

Для увеличения объема жидкой фазы попытались увеличить поверхность стенки капилляра. В табл. 6.2 перечислены типы колонок для газовой хроматографии в зависимости от типа сорбента на стенках капилляров.

Кроме того, были предложены микронасадочные капиллярные колонки, которые позволяли получить 40 000 теоретических тарелок для колонки длиной 15 м диаметром 0,8 мм при давлении на входе 0,4 МПа.

При идентификации некоторых смесей можно воспользоваться данными литературы. Обычно используют относительные времена удерживания. Однако исследователи выбирают разные стандарты. Чтобы унифицировать выбор, было предложено использовать в качестве стандарта целый гомологический ряд, а не отдельное вещество. Для идентификации рекомендовано использовать *индекс удерживания I (индекс Ковача)*:

$$I = 100 \frac{\lg V_i - \lg V_z}{\lg V_{z+1} - \lg V_z} + 100z, \quad (6.28)$$

Таблица 6.2

Колонки для газовой хроматографии

| Тип колонки | Характеристика колонки | Толщина слоя сорбента, мкм |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| WCOT | Внутренняя поверхность капилляра покрыта пленкой жидкой фазы (Wall-Coated Open Tubular) | 0,1 — 1,0 |
| SCOT | Тонкий слой носителя, смоченный неподвижной жидкой фазой (Support-Coated Open Tubular) | 1 — 5 |
| PLOT | Тонкий слой нанесенного адсорбента (Porous-Layer Open Tubular) | < 20 |

где V_i — удерживаемый объем анализируемого соединения; V_z — удерживаемый объем n -алкана, выходящего из колонки перед анализируемым соединением; V_{z+1} — удерживаемый объем n -алкана, выходящего из колонки сразу после анализируемого соединения; z — число атомов углерода в молекуле n -алкана.

Пример 6.2. Вычислите индекс удерживания бензола для колонки с насадкой — 20 % динонилфталата на носителе хромосорб W при температуре 100 °С. В этих условиях приведенное время удерживания n -гексана будет равно 13,5 мин, n -гептана — 16,5 мин, n -октана — 20,0 мин, бензола — 17,5 мин.

Решение. Поскольку удерживаемый объем связан с временем удерживания: $V_{Ri} = t_{Ri}u$, уравнение (6.28) можно представить следующим образом:

$$I = 100 \frac{\lg t_i - \lg t_z}{\lg t_{z+1} - \lg t_z} + 100z = 100 \frac{\lg 17,5 - \lg 16,5}{\lg 20 - \lg 16,5} + 100 \cdot 7 = 730,6.$$

Таким образом, индекс удерживания бензола ~ 731 . Для любого n -алкана индекс удерживания равен $100z$ и не зависит от типа колонки и рабочих условий (индекс удерживания n -гексана — 600, n -гептана — 700, n -октана — 800).

Существуют многочисленные справочные данные для широкого круга анализируемых соединений и неподвижных фаз. На сегодня эффективность хроматографических колонок ограничена (для газовой хроматографии — 1 000 000 теоретических тарелок, для жидкостной — 100 000 теоретических тарелок). В связи с этим большое значение приобретает увеличение селективности разделения, что наряду с эффективностью является центральной проблемой теории и практики хроматографии.

Коэффициент селективности α характеризует избирательность, способность к специфическим (дисперсионным, индукционным, ориентационным) взаимодействиям, способность к образованию водородных связей:

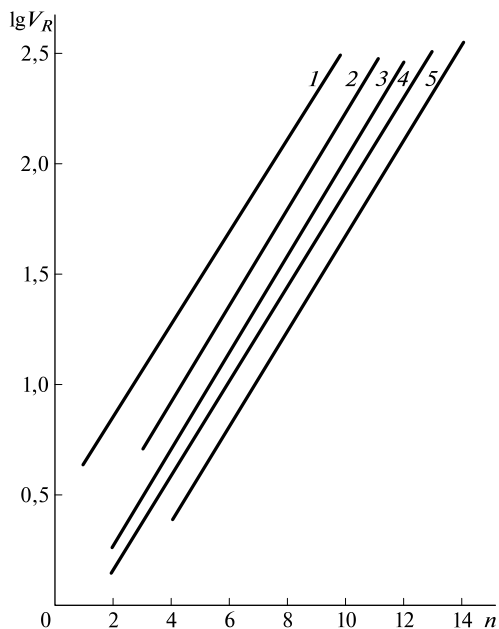
$$\alpha = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} = \frac{p_1 \gamma_1}{p_2 \gamma_2}, \quad (6.29)$$

где p_i — упругость пара анализируемого вещества; γ_i — коэффициент активности анализируемого вещества.

В случае идеальных растворов, когда коэффициенты активности равны единице, селективность разделения будет определяться отношением упругостей пара. При разделении изомеров или других веществ с близкими значениями давлений насыщенного пара селективность будет определяться различием коэффициентов активности.

Оценку селективности разделения соединений в зависимости от природы функциональных групп, входящих в состав молекулы, лучше проводить по графикам зависимости объема удерживания от числа атомов углерода n в молекулах разделяемых веществ (рис. 6.13). Из рисунка видно, что объем удерж-

Рис. 6.13. Зависимость $\lg V_R$ от числа атомов углерода n в молекулах веществ при разделении на метилсиликоновой фазе: 1 — спирты; 2 — простые эфиры; 3 — кетоны, альдегиды; 4 — ароматические углеводороды; 5 — алканы



живания соединений различных классов увеличивается с ростом n ; кроме того, наблюдается зависимость объема удерживания от природы функциональных групп для соединений с одинаковым числом атомов углерода в молекуле.

Еще более наглядно зависимость разности индексов удерживания ΔI от природы функциональных групп представлена на рис. 6.14.

Свойства, обуславливающие селективность за счет взаимодействия молекул с функциональными группами, объединяют общим термином «полярность». Было предложено все фазы оценивать по относительной полярности. Так, при разделении бензола и циклогексана (бутана и бутадиена) неподвижная фаза — сквалан имела полярность, равную нулю, а β, β' -оксидипропионитрил — полярность, равную 100%. Полярность всех остальных жидких фаз находилась между этими значениями. Однако скоро стало очевидно, что относительная полярность зависит не только от полярности неподвижной фазы, но и от природы анализируемого вещества. Поэтому вместо этих двух веществ стали использовать пять, а затем и десять соединений. В проспектах наиболее известных фирм, продающих неподвижные фазы, для оценки относительной полярности используют бензол, бутанол-1, пентанон-2, нитропропан, пиридин.

Для каждой неподвижной фазы вычисляют индексы удерживания для этих пяти соединений. Разность индексов удерживания неподвижной фазы рассчитывают как сумму пяти слагаемых (табл. 6.3):

$$\Delta I = aX + bY + cZ + dU + eS. \quad (6.30)$$

Ранее были вычислены индексы удерживания для бензола на колонке с динонилфталатом — 733 и на колонке со скваланом — 649. При этом величина $\Delta I = aX$ представляет собой меру полярности колонок с динонилфталатом

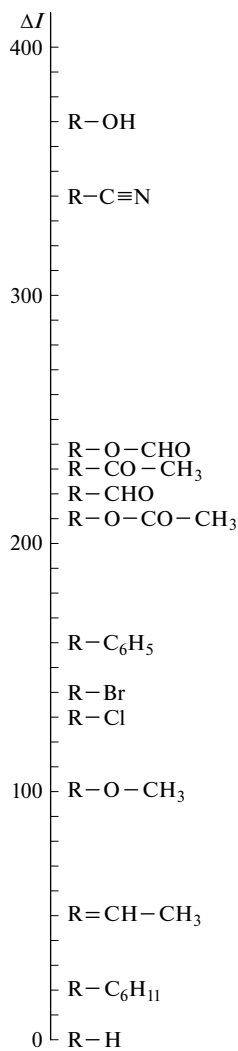


Рис. 6.14. Зависимость разности индексов удерживания ΔI от строения анализируемого соединения (жидкая фаза — эмульфор О; температура колонки 130 °С; R — цепь *n*-парафина с шестью (или более) атомами углерода)

для углеводородов ароматического ряда. Точно также определяют значения $\Delta I = bY$ для бутанола-1, $\Delta I = cZ$ для пентанола-2, $\Delta I = dU$ для нитропропана и $\Delta I = eS$ для пиридина.

Разность индексов удерживания любой другой фазы определяют подобным образом. Вычисляют индексы удерживания для бензола и для других четырех соединений. Из них вычитают индексы удерживания, полученные на колонке со скваланом. Полученные значения складывают.

Во многих монографиях и проспектах, посвященных выбору селективных жидких фаз, приведены значения разности индексов удерживания, которые и характеризуют полярность колонки. Сравнивая значения, приведенные в табл. 6.3, со значениями констант для β, β' -оксидипропионитрила (соответственно 647, 857, 752, 1 028, 915), можно сделать вывод, что поли-*бис*-цианопропилсилоксан OV-275 не сильно уступает последнему по полярности. Точно также можно оценить полярность и других неподвижных фаз, приведенных в табл. 6.3.

При разделении смеси пространственных изомеров принимают во внимание способность жидкой фазы к специфическим взаимодействиям.

К особо селективным жидким фазам следует отнести жидкие фазы, содержащие добавки солей серебра(I). Например, добавки нитрата и перхлората серебра(I) селективно удерживают соединения олефинового ряда в результате образования нестойких комплексов.

Для разделения *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров применяют смеси обычной неподвижной фазы и модифицированной монтмориллонитовой глины — бентон-34, а также жидкие кристаллы, нематическая фаза которых сильнее удерживает, например, *пара*-замещенные бензолы по сравнению с *мета*-изомерами. Соли органических кислот, например стеарат цинка, селективно удерживают амины, аминокислоты и спирты. Разделение оптических изомеров связано с использованием в качестве неподвижной фазы оптически активных эфиров аминокислот.

Верхний температурный предел неподвижной фазы определяется ее природой, а также требованиями проведения хроматографического разделения. Наиболее термостойкими являются силиконы. Они представляют собой силоксановые жидкости или каучуки с различными органическими радикалами. Принято считать, что стационарная фаза может работать при указанной температуре, если при рабочей скорости газа-носителя она за 500 ч (3 мес) непре-

Наиболее распространенные жидкие фазы в газожидкостной хроматографии

| Жидкая фаза | X | Y | Z | U | S | Верхний температурный предел, °C |
|----------------------------------------------------|-----|-----|-----|-------|-----|----------------------------------|
| Полидиметилсилоксановый каучук SE-30 | 15 | 53 | 44 | 64 | 41 | 350 |
| Полидиметилсилоксановая жидкость ПМС-10000 | 15 | 55 | 43 | 65 | 42 | 280 |
| Полифенилметилсилоксановая жидкость OV-17, SP-2250 | 119 | 158 | 162 | 243 | 202 | 350 |
| Полидиметилкаборансилоксан Dexil 300 | 47 | 80 | 103 | 148 | 96 | 370 |
| Полифторпропилметилсилоксановая жидкость ФС-303 | 179 | 272 | 419 | 243 | 202 | 240 |
| Полиэтиленгликоль (карбовакс) | 322 | 536 | 368 | 572 | 510 | 225 |
| Диэтиленгликольсукцинат | 496 | 746 | 590 | 837 | 835 | 200 |
| Поли- <i>бис</i> -цианопропилсилоксан OV-275 | 629 | 872 | 763 | 1 106 | 849 | 250 |

рывной работы потеряет не более 50 % первоначального количества. К сожалению, даже для карборансилоксановой фазы верхний температурный предел при этих условиях составляет 370 °C. Однако это не мешает при анализе нефтей использовать эту фазу короткое время при температуре 430 °C.

6.5.2. Газоадсорбционная хроматография

Газоадсорбционная хроматография используется реже, чем газожидкостная, из-за нелинейности изотермы адсорбции.

К числу неорганических адсорбентов относят силикагель, оксид алюминия, активированный уголь, графитированную сажу и молекулярные сита. В газовой хроматографии преимущественно используют широкопористые силикагели, которые получают из обычного силикагеля высокотемпературной (до 700 — 950 °C) обработкой или гидротермальной обработкой с паром в автоклаве. Найден комплекс приемов, который позволяет получать любую разумную структуру силикагелевых адсорбентов как для газовой, так и для жидкостной хроматографии. Вместе с тем оксид алюминия получают лишь в нескольких модификациях, имеющих близкую к силикагелю удельную поверхность. Удерживание на силикагелях и на оксиде алюминия зависит от удельной поверхности, степени насыщения поверхности водой, условий предварительной термообработки, а также от свойств разделяемых соединений, в первую оче-

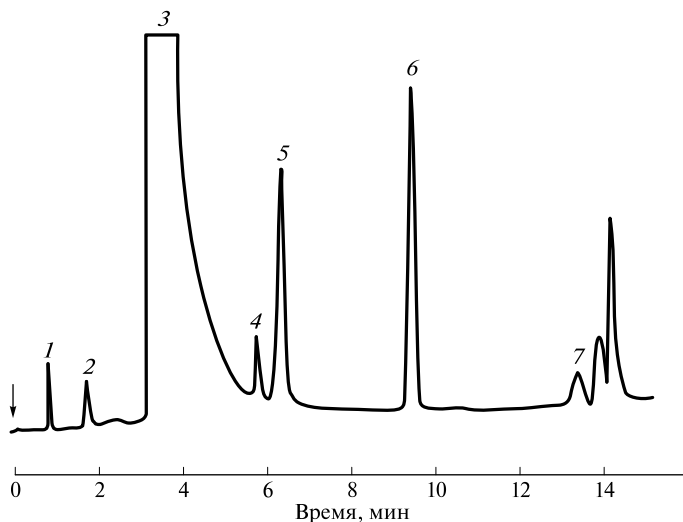


Рис. 6.15. Анализ шотландского виски (карбопак В—карбовакс (5 %)):

1 — ацетальдегид; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — этилацетат; 5 — пропанол; 6 — изобутанол; 7 — уксусная кислота, амиловый и изоамиловый спирты

редь их полярности, наличия водородных связей и некоторых других свойств. Заслуживает внимания графитированная сажа, получаемая нагреванием сажи в атмосфере инертного газа при температуре 3 000 °С. Вследствие этого удаляются все летучие примеси, происходит формирование кристаллов, поверхность становится практически свободной от ненасыщенных связей, радикалов и ионов. Графитированная термическая сажа является наиболее подходящим адсорбентом для разделения геометрических изомеров. Осуществляется также модификация поверхности графитированной сажи (адсорбенты карбопак В и карбопак С) добавками микроколичеств кислот типа пикриновой, фосфорной или неподвижных фаз (рис. 6.15).

При использовании графитированной сажи существенно повышаются селективность и эффективность. Кроме того, на этот сорбент можно нанести небольшое количество неподвижной фазы.

Большим классом адсорбентов являются молекулярные сита (цеолиты) как природного, так и синтетического происхождения. Их общая формула $M_{2/m}O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$ (где М — щелочной или щелочноземельный металл со степенью окисления m). Структура кристалла цеолита 4А может быть описана формулой $Na_{12}(AlO_2)_{12} \cdot (SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$.

Диаметр пор в молекулярных ситах определяется размером катиона. Структура цеолита микропористая, размер пор близок к размерам малых молекул. Поэтому цеолиты пригодны для разделения газов и самых легких углеводородов, а также позволяют осуществлять групповое разделение линейных олефинов от изомеров и циклических аналогов. Цеолиты легко поглощают влагу и используются для осушки газов.

Пористые полимерные сорбенты — наиболее распространенные сорбенты в газовой хроматографии. Они используются для анализа широкого круга веществ: от газов до высококипящих соединений. Особенно широко их приме-

Основные адсорбенты для газовой хроматографии

| Тип сорбента | Наименование сорбента | Удельная поверхность, м ² / г | Средней диаметр пор, нм |
|----------------------------------|-----------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| Силикагель | Силохром С-80 | 70 — 90 | 40 — 50 |
| | Силохром С-120 | 100 — 150 | — |
| | Порасил В | 120 — 250 | 10 — 20 |
| | Сферосил 400 | 300 — 500 | 8 |
| | Сферосил 200 | 140 — 230 | 10 — 20 |
| Графитированная термическая сажа | Карбосив В | 100 | 1,3 |
| | Карбопак В | 100 | 1,5 |
| Натрия алюмосиликат | Молекулярное сито 4А | — | 0,4 |
| Натрия алюмосиликат | Молекулярное сито 13Х | — | 1,0 |
| Кальция алюмосиликат | Молекулярное сито 5А | — | 0,5 |
| Пористый полимер | Порапак Q* | 500 — 700 | 8 |
| | Полисорб-1** | 200 — 250 | 12 — 14 |

* Пористый полимер, состоящий из этилвинилбензола, сшитого с дивинилбензолом.

** Пористый полимер, состоящий из стирола, сшитого с дивинилбензолом.

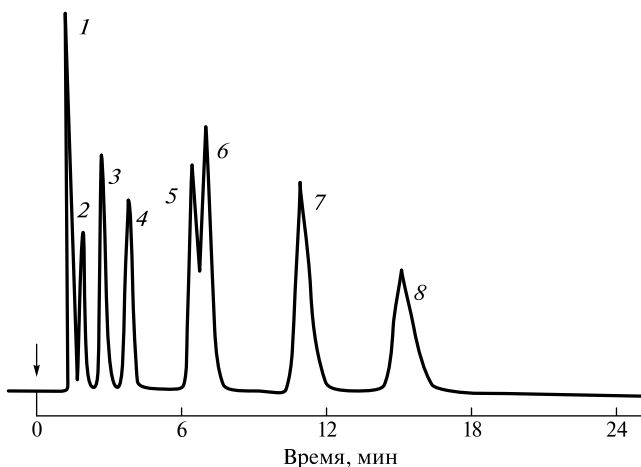


Рис. 6.16. Определение воды в растворителях:

1 — вода; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — ацетон; 5 — метилэтилкетон; 6 — тетрагидрофуран; 7 — диоксан; 8 — диметилформамид (колонка длиной 2 м, диаметром 4 мм заполнена порапак Q; температура 220 °С; скорость гелия 37 мл/мин)

няют при анализе водных растворов. В табл. 6.4 приведены два наиболее распространенных пористых полимера. Это порапак Q и полисорб-1. На сегодня известно большое число подобных адсорбентов, которые выпускаются различными фирмами.

На рис. 6.16 показана хроматограмма определения воды в растворителях.

6.5.3. Детекторы для газовой хроматографии

Детекторы реагируют на изменение состава газового потока, выходящего из колонки. Известно более 60 типов детекторов. Наиболее распространены детектор по теплопроводности газа (или катарометр), пламенно-ионизационный детектор, электронно-захватный детектор.

Технические характеристики некоторых современных детекторов приведены в табл. 6.5.

Детектор по теплопроводности газа. В полость металлического блока помещена спираль из металла с высоким термическим сопротивлением (рис. 6.17). Через спираль проходит постоянный ток, в результате чего она нагревается.

Таблица 6.5

Основные типы детекторов для газовой хроматографии

| Детектор | Предел обнаружения | Диапазон линейности | Анализируемые соединения |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------|
| По теплопроводности газа | $4 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ | 10^6 | Вещества, отличающиеся по теплопроводности от газа-носителя |
| Пламенно-ионизационный | $5 \cdot 10^{-12} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ | 10^7 | Вещества, ионизирующиеся в водородном пламени |
| Электронно-захватный | $5 \cdot 10^{-14} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ | 10^4 | Электрофильные группы в газовой среде |
| Термоионный | $4 \cdot 10^{-13} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ | 10^4 | Гетеросоединения, содержащие атомы азота и фосфора |
| Пламенно-фотометрический | $3 \cdot 10^{-13} - 2 \cdot 10^{-11} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ | $10^3 - 10^4$ | Соединения, содержащие атомы серы и фосфора |
| Атомно-эмиссионный | $1 \cdot 10^{-13} - 2 \cdot 10^{-11} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ | 10^4 | Соединения, содержащие атомы N, P, S, C, Si, Br, Cl, H, D, F, O |
| Масс-спектрометрический | $10^{-11} - 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ | 10^5 | Органические соединения |

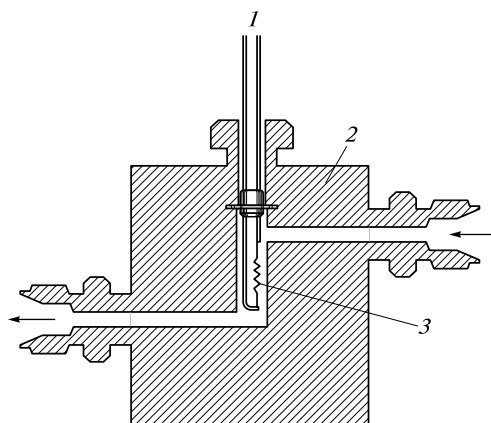


Рис. 6.17. Детектор по теплопроводности:

1 — вывод к источнику напряжения и мостовой схеме; 2 — блок детектора; 3 — нить катарометра (стрелки указывают направление потока)

Если спираль контактирует с чистым газом-носителем, она теряет постоянное количество теплоты и ее температура не меняется.

Если газ-носитель содержит примеси, то меняется теплопроводность газа и, соответственно, температура спирали. Это приводит к изменению сопротивления нити, которое измеряют с помощью моста Уинстона. При изменении состава газа, выходящего из колонки, сопротивление нитей меняется, равновесие нарушается и генерируется выходной сигнал. На чувствительность катарометра сильно влияет теплопроводность газа-носителя, поэтому нужно использовать газы-носители с максимально возможной теплопроводностью, например гелий или водород. Такой детектор практически универсален. Его используют для детектирования как органических, так и неорганических веществ при их концентрации на уровне 0,01 — 0,1 %.

Ионизационные детекторы. Принцип работы ионизационных детекторов основан на том, что электропроводность газа прямо пропорциональна концентрации в нем заряженных частиц. Из детекторов данного типа наибольшее распространение получил пламенно-ионизационный. В нем ионизация органических соединений происходит в пламени водородной горелки (рис. 6.18). Этот детектор тоже достаточно универсален. Он позволяет детектировать любые вещества, имеющие связи С—С или С—Н. Однако его чувствительность по отношению к органическим соединениям различна. Она уменьшается в ряду: углеводороды > простые эфиры > спирты > кислоты. Пламенно-ионизационный детектор позволяет определять органические вещества при их концентрациях порядка 10^{-5} — 10^{-3} %. С помощью пламенно-ионизационного детектора нельзя определять инертные газы, водород, кислород, азот, воду, оксиды азота, углерода и серы. Сигнал детектора пропорционален массе вещества в единицу времени. При детектировании компоненты пробы полностью разрушаются.

Электронно-захватный детектор. В основе действия детектора лежит явление уменьшения ионного тока, образованного ионами газа-носителя после

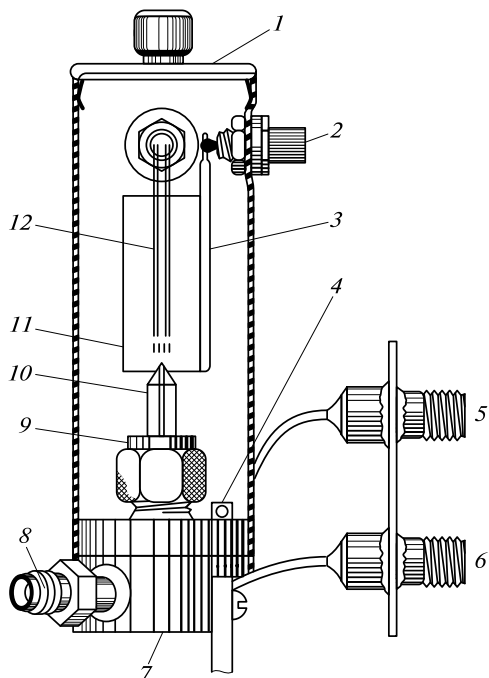


Рис. 6.18. Пламенно-ионизационный детектор:

1 — цилиндрическая крышка; 2 — вывод к электрометру; 3 — положительный электрод (цилиндр); 4 — сопло для подачи воздуха; 5 — ввод водорода; 6 — ввод воздуха или кислорода; 7 — основание детектора; 8 — подсоединение колонки; 9 — крепежная гайка; 10 — кварцевая насадка; 11 — спираль для поджига пламени; 12 — отрицательный электрод

облучения его потоком β -частиц, испускаемых изотопом ^{63}Ni или трития. В отсутствие определяемых веществ через измерительную ячейку протекает ток постоянной величины. Появление в газе-носителе веществ, способных захватывать электроны с образованием стабильных анионов, приводит к уменьшению электронного тока. Указанной способностью обладают вещества, молекулы которых содержат атомы с высокой электроотрицательностью — галогенопроизводные, хиноны, нитросоединения. К ним детектор проявляет высокую чувствительность и селективность. По отношению к другим органическим соединениям — аминам, спиртам, углеводородам — он малочувствителен или нечувствителен.

Другие детекторы. К селективным детекторам относятся термоионный, позволяющий определять азот- и фосфорсодержащие соединения, пламенно-фотометрический — сера- и фосфорсодержащие соединения, а также атомно-эмиссионный, применяемый для селективного определения N, P, S, C, Si, Hg, Br, Cl, H (D), F, O. В последнем случае испускаемое излучение регистрируют при помощи фотометра с диодной линейкой, относительная погрешность определения составляет $\sim 1\%$. Этот детектор особенно полезен при анализе сложных, разнородных по составу смесей. С его помощью, например, можно определять спирты в бензине.

6.6. Жидкостная хроматография

6.6.1. Общие сведения

При увеличении молекулярной массы веществ, анализируемых методом газовой хроматографии, возрастает вероятность термической деструкции. Этого легко избежать, если в качестве подвижной фазы использовать жидкость. Сегодня с помощью жидкостной хроматографии проводят анализ более 97 % всех веществ, изучаемых хроматографически. Бурное развитие метода жидкостной хроматографии связано с ее высокоэффективным вариантом и разработкой для него аппаратуры и сорбентов. Отличительной особенностью высокоэффективной жидкостной хроматографии является использование сорбентов с частицами диаметром 3—10 мкм, что обеспечивает быстрый массоперенос при очень высокой эффективности.

Колонки длиной 250 мм, заполненные частицами размером 3, 5, 10, 20 мкм, будут иметь эффективность соответственно 40 000, 25 000, 12 500 и 6 250 теоретических тарелок. Казалось бы очевидным, что преимущества имеет колонка с частицами диаметром 3 мкм. Однако чтобы прокачать через такую колонку подвижную фазу с заданной линейной скоростью u , придется создать очень высокое давление:

$$u = \frac{pd^2}{\varphi\eta L}, \quad (6.31)$$

где p — давление; d — диаметр частицы; φ — фактор сопротивления колонки; η — вязкость; L — длина колонки.

Так, для колонки длиной 250 мм и диаметром 4 мм, заполненной сорбентом с частицами диаметром 10 мкм, и для подвижной фазы метанол—вода (70 : 30) при расходе 1 мл/мин давление на входе в колонку составит 5 МПа. При тех же условиях, но для сорбента с частицами диаметром 5 мкм давление будет составлять 20 МПа, для частиц диаметром 3 мкм — 56 МПа.

Современный жидкостный хроматограф (рис. 6.19) включает насос высокого давления, кран-дозатор, хроматографическую колонку, термостат колонок, детектор, персональный компьютер. Использование колонок, работающих при таком давлении, приводит к усложнению всей хроматографической системы. Прежде всего необходимы насосы, способные подавать жидкость без пульсаций при высоком давлении. При этом для создания градиента (изменения состава подвижной фазы) необходим отбор элюентов из 2—3 емкостей, смешивание этих растворителей, система удаления растворенных газов. Ввод пробы обычно осуществляют через петлевые дозаторы. Соединительные капилляры от насоса до колонки должны выдерживать давление до 60 МПа и иметь минимальный объем для предотвращения внеколоночного размывания. Объем зерна сорбента 3—5 мкм и диаметр капилляров 0,1 мм требуют установки целого ряда фильтров. Такие фильтры используют при заборе элюента, перед петлевым дозатором, перед колонкой. Конструкция колонки разработана таким образом, чтобы свести к минимуму все пустоты. Детектирование в жидкостной хроматографии обычно осуществляют УФ-спектрофотометрами, дифференциальными рефрактометрами. В ионной хроматографии использу-

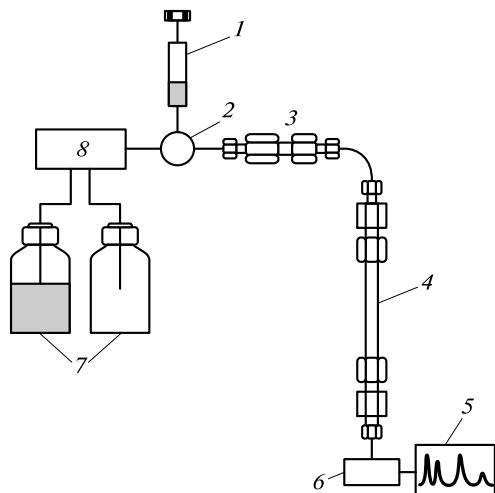


Рис. 6.19. Схема жидкостного хроматографа:

1 — шприц; 2 — инжектор; 3 — предварительная колонка; 4 — колонка; 5 — система регистрации; 6 — детектор; 7 — емкости с растворителями; 8 — насос

ют кондуктометрический детектор. Спектрофотометрические детекторы — одни из наиболее используемых. Спектрофотометр работает в диапазоне 190—650 нм. Он позволяет определять нанограммовые количества, диапазон линейности — 5 порядков.

На сегодня все большее распространение получает детектор с диодной матрицей. Он позволяет проводить сканирование каждого из пиков на хроматограмме, с получением спектров в области 190—900 нм, определять оптимальную длину волны, в случае неполного разделения подавлять мешающий пик, проводить идентификацию компонентов по библиотеке спектров.

С помощью *дифференциального рефрактометра* получают сигнал для всех компонентов, показатель преломления которых отличается от показателя преломления элюента. Его чувствительность $\sim 10^{-6}$ г, диапазон линейности составляет 4 порядка. Этот детектор чувствителен к изменению температуры, требует хорошего термостатирования. Его недостаток — трудность или даже невозможность работать в градиентном режиме.

Принцип действия *флуориметрического детектора* основан на измерении интенсивности флуоресценции. Флуоресцентные детекторы чувствительнее спектрофотометрических примерно в 100 раз. Их применяют при определении микропримесей.

Кондуктометрический детектор применяют в ионной хроматографии для измерения проводимости раствора, пропорциональной числу ионов в растворе, их подвижности. Сигнал детектора линейно зависит от концентрации ионов в широком интервале — от 10^{-8} до 10^{-1} г/мл. Высокочувствительное кондуктометрическое детектирование дает предел обнаружения 10^{-9} г/мл.

Электрохимические детекторы используют для детектирования веществ, способных окисляться или восстанавливаться под действием электрического

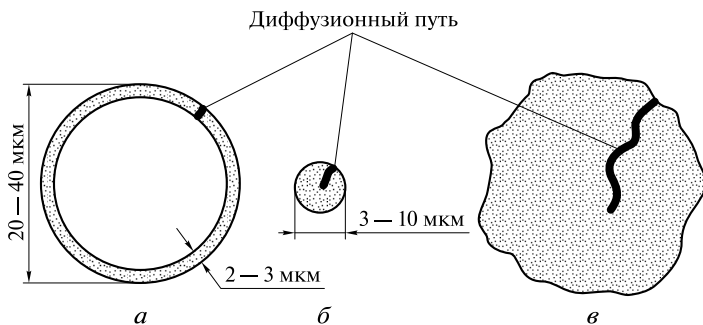


Рис. 6.20. Типы сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии: *а* — поверхностно-пористый; *б* — объемно-пористый с частицами малого диаметра; *в* — объемно-пористый

тока. Они обладают высокой чувствительностью и селективностью. Их особенно широко используют при анализе биологических объектов.

В последнее время для идентификации используют *масс-спектрометрические детекторы*, сочетание хроматографов с масс-спектрометрами (см. гл. 9).

Жидкая фаза отличается от газовой большей плотностью и вязкостью. Сопротивление массообмену в жидкой фазе возрастает. Коэффициент диффузии в жидкости на 3—4 порядка меньше, чем в газе. Соответственно в уравнении ван Деемтера (6.18) константа B (куда входит коэффициент диффузии в подвижной фазе D_m ; см. уравнение (6.20)) резко падает, константа A (см. уравнение (6.19)) при равномерном заполнении колонки определяется диаметром зерна d_p твердого носителя.

Сопротивление массопередаче, определяемое константой C в уравнении ван Деемтера (6.18), будет зависеть от коэффициента диффузии D_s и толщины слоя неподвижной фазы. Поскольку частицы сорбента имеют большую поверхность и состоят из ряда более и менее глубоких пор, то размер этих пор будет влиять на скорость массопереноса и размывание хроматографического пика. С учетом этого обстоятельства были предложены поверхностно-пористые сорбенты для жидкостной хроматографии (рис. 6.20). Использование поверхностно-пористых сорбентов позволило значительно повысить эффективность колонок для высокоэффективной жидкостной хроматографии в начале 1970-х гг. Однако в последние годы эти сорбенты применяют редко. Колонки, заполненные поверхностно-пористыми сорбентами, уступают по эффективности объемно-пористым сорбентам с частицами малого размера.

Из рис. 6.20 видно, что уменьшение диаметра частицы сокращает длину диффузионного пути молекул анализируемого вещества в порах сорбентов обоих типов.

6.6.2. Жидкостно-адсорбционная хроматография

В жидкостной адсорбционной хроматографии удерживание анализируемого вещества объясняется на основе так называемой «конкурентной модели», согласно которой твердая поверхность покрыта молекулами подвижной фазы,

и молекулы образца вынуждены конкурировать с молекулами, расположенными в этом адсорбированном слое, за связывание с центрами адсорбции. Сильно адсорбирующиеся на поверхности растворители трудно заместить, поэтому их относят к «сильным растворителям», снижающим время удерживания анализируемого вещества. В то же время растворители, слабо взаимодействующие с неподвижной фазой, заместить легко, поэтому они выступают в качестве «слабых растворителей».

Ясно, что согласно «конкурентной модели» удерживание в жидкостной адсорбционной хроматографии определяется именно различием между сродством подвижной фазы и образца к неподвижной фазе.

Было предложено следующее уравнение для количественного описания упомянутого эффекта конкурентирования:

$$\lg K_{ai} = \lg V_a + \alpha(S_i^\circ - A_i \epsilon^\circ), \quad (6.32)$$

где K_{ai} — константа распределения анализируемого i -го вещества; V_a — объем адсорбированного растворителя в расчете на 1 г неподвижной фазы; α — активность сорбента; S_i° — энергия адсорбции образца на стандартном адсорбенте; A_i — площадь, занятая адсорбированной молекулой образца; ϵ° — удельная энергия адсорбции растворителя (энергия адсорбции, отнесенная к единице площади поверхности) на том же стандартном адсорбенте; ее обычно называют силой растворителя или элюирующей силой.

Отношение коэффициентов емкости k'_1 , k'_2 для молекул анализируемого вещества, которое получено для двух подвижных фаз (растворителей) различной силы (ϵ_1° , ϵ_2°), может быть представлено следующим выражением:

$$\frac{k'_2}{k'_1} = \alpha A_i (\epsilon_1^\circ - \epsilon_2^\circ). \quad (6.33)$$

Параметр ϵ° позволяет также оценить полярность растворителя (см. далее табл. 6.6).

6.6.3. Жидкостно-жидкостная хроматография

В жидкостно-жидкостной хроматографии более полярные молекулы подвижной фазы «выталкивают» менее полярные молекулы анализируемого вещества к поверхности сорбента. Поскольку современная жидкостная хроматография в большинстве случаев использует воду, для оценки этого выталкивания используют термин «гидрофобность». У поверхности сорбента разделение смеси анализируемых веществ происходит по аналогии с газожидкостной хроматографией с неполярными фазами, т. е. позже выходят последние члены гомологического ряда.

Обращенно-фазовая жидкостная хроматография использует неполярную неподвижную фазу и полярную подвижную фазу. *Нормальнофазовая жидкостная хроматография* применяет неполярную подвижную фазу (n -гексан) и полярную неподвижную фазу.

В распределительной жидкостной (и газовой) хроматографии время удерживания зависит от длины колонки, скорости подвижной фазы u и коэффициента емкости k' (см. подразд. 6.2).

Коэффициент емкости k' зависит от отношения объемов неподвижной V_s и подвижной V_m фаз и константы распределения K (см. уравнение (6.6)).

Коэффициент емкости может быть выражен через параметры растворимости подвижной δ_m и неподвижной δ_s фаз:

$$\ln k'_i = \frac{v_i}{RT} \left\{ \ln \frac{V_s}{V_m} + [(\delta_i - \delta_m)^2 - (\delta_i - \delta_s)^2] \right\}, \quad (6.34)$$

где $\delta_i = (\Delta E_i/v_i)^{1/2}$ — параметр растворимости i -го анализируемого образца; v_i — молярный объем i -го анализируемого вещества (сорбата); ΔE_i — энергия когезии i -го анализируемого вещества; R — универсальная (молярная) газовая постоянная; T — температура; V_s/V_m — отношение объемов неподвижной и подвижной фаз.

Время анализа принято считать оптимальным, если компоненты анализируемой смеси элюируют из колонки при $k' = 2 - 10$.

Уравнение (6.34) можно записать в виде:

$$\ln k_i = \frac{v_i}{RT} \left\{ \ln \frac{V_s}{V_m} + [(\delta_m + \delta_s - 2\delta_i)(\delta_m - \delta_s)] \right\}.$$

Если каждый из множителей в квадратных скобках приравнять нулю, то получим:

- 1) $(\delta_m - \delta_s) \rightarrow 0 \Rightarrow \delta_m = \delta_s$;
- 2) $(\delta_m + \delta_s - 2\delta_i) \rightarrow 0 \Rightarrow \delta_i = (\delta_m + \delta_s)/2$.

Можно выбрать подвижную и неподвижную фазы примерно одинаковой полярности, т. е. $\delta_m \approx \delta_s$ (первый вариант). Если при этом наблюдается желаемое воздействие на удерживание, полярность исследуемых образцов не играет никакой роли, и, следовательно, такой подход приводит к получению весьма неселективной фазовой системы. Во втором варианте полярность образца равна примерно половине суммы полярностей подвижной и неподвижной фаз.

Рисунок 6.21 демонстрирует выбор фазовых систем для жидкостной хроматографии. На рисунке показаны линии 1, 2, иллюстрирующие два примера выбора возможных фазовых систем для элюирования образца с $\delta_i = 12$. Нормальнофазовой системе отвечает линия 1 с положительным тангенсом угла наклона, соединяющая точку $\delta_m = 7$ (*n*-гексан — подвижная фаза малой полярности) с точкой $\delta_s = 16$ (силикагель — полярная неподвижная фаза).

Обращенно-фазовая жидкостная хроматография (распределительная хроматография) соответствует линии 2, которая соединяет точку $\delta_s = 7$ (типичная неполярная неподвижная фаза) с точкой $\delta_m = 16$ (полярная подвижная фаза). Такую подвижную фазу можно, например, получить, смешав метанол ($\delta_m \approx 16$) с водой ($\delta_m \approx 25$) в нужной пропорции. Наличие столь высокой полярности у воды делает обращенно-фазовую систему очень гибкой, так как эта система может перекрыть смешанными фазами (из метанола и воды или даже из тетрагидрофурана ($\delta_m \approx 10$) и воды) очень широкий диапазон полярности подвижной фазы. Не меняя колонку с неподвижной фазой, можно обеспечить элюирование различных анализируемых веществ. Коэффициент емкости можно сдвинуть в оптимальный диапазон, выбрав подвижную фазу, еще чуть сильнее или слабее (табл. 6.6). Таким образом, уравнение зависимости коэффициента

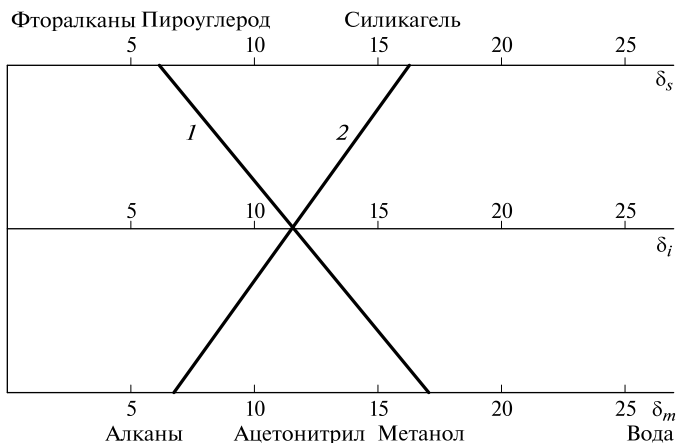


Рис. 6.21. Выбор фазовых систем для жидкостной хроматографии

Таблица 6.6

Параметры растворителей для высокоэффективной жидкостной хроматографии

| Растворитель | Параметр растворимости | Параметр полярности | Элюирующая сила | Вязкость, МПа · с |
|-----------------|------------------------|---------------------|-----------------|-------------------|
| Ацетонитрил | 11,2—13,1 | 5,8 | 0,51* | 0,34 |
| Бензол | 9,2 | 2,7 | 0,25* | 0,60 |
| Вода | 21,0—25,5 | 10,2 | 1,50* | 0,89 |
| Гексан | 7,3 | 0,01* | 0,01 | 0,30 |
| Диметилформамид | 11,5 | 6,4 | 1,00* | 0,80 |
| Диоксан | 9,8—10,6 | 4,8 | 0,50* | 1,20 |
| Дихлорэтан | 9,7 | 3,5 | 0,20 | 0,78 |
| Изооктан | 7,0 | 0,01* | 0,01 | 0,47 |
| Метанол | 12,9—15,8 | 5,1 | 0,72* | 0,54 |
| Метилэтилкетон | — | 4,7 | 0,40 | 0,38 |
| Изопропанол | 12,4 | 3,9 | 0,60* | 1,90 |
| Тетрагидрофуран | 9,9 | 4,0 | 0,53* | 0,46 |
| Хлороформ | 9,1 | 4,1 | 0,26 | 0,53 |
| Этилацетат | 8,6 | 4,4 | 0,40* | 0,43 |

* Садек П. Растворители для высокоэффективной жидкостной хроматографии. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006; Схунмакерс В. Оптимизация селективности в хроматографии. — М.: Мир, 1989.

емкости от параметров растворимости в подвижной и неподвижной фазах может служить хорошим (хотя и качественным) показателем поведения систем, используемых в жидкостной хроматографии.

В начальный период развития жидкостной хроматографии использовали сорбенты, приготовленные подобно сорбентам для газовой хроматографии. На частицы носителя механически наносили пленку неподвижной фазы с той или иной полярностью. К сожалению, колонки с такими сорбентами имели непостоянные характеристики, и время их жизни было невелико.

При синтезе сорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии химическое взаимодействие предпочтительнее, чем физическое. Поверхность силикагеля обрабатывают различными хлорсиланами. При этом гидроксильные группы на поверхности вступают в реакцию с хлорсиланами. Полученные продукты называют химически модифицированными кремнеземами. Количество нанесенной неподвижной фазы возрастает от C_2 — C_3 до C_{18} , т. е. время удерживания возрастает приблизительно в два раза в ряду $C_2 \rightarrow C_4 \rightarrow C_8 \rightarrow C_{18}$. Если на силикагель привиты бутильные, октильные, октадецильные радикалы, т. е. неполярные группы, то такой сорбент используют в обращенно-фазовой хроматографии. Если привиты полярные группы (например, аминогруппы), то такой сорбент используют в нормальнофазовой хроматографии.

Использование параметра растворимости дает лишь приближенную оценку элюирующей силы растворителей, используемых в качестве подвижной фазы. Другую более точную оценку для распределительной хроматографии предложил Л. Снайдер. Он ввел параметр полярности P для распределительной хроматографии, который позволил количественно оценить полярность большинства растворителей (см. табл. 6.6).

В основе характеристики полярности подвижной фазы в жидкостно-жидкостной хроматографии лежат экспериментально найденные значения констант распределения K в газожидкостной хроматографии.

Для этанола, 1,4-диоксана, нитрометана и n -октана определены константы распределения для большого числа неподвижных фаз.

Параметр полярности P определяется суммой:

$$P = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3. \quad (6.35)$$

Член $\lg K_1$ отражает вклад доноров протонов, член $\lg K_2$ (1,4-диоксан) — вклад акцепторов протонов, член $\lg K_3$ (нитрометан) — вклад «сильного дипольного взаимодействия».

Коэффициенты емкости k'_1 и k'_2 связаны с параметром полярности P соотношением

$$\lg \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{P_1 - P_2}{2}. \quad (6.36)$$

Чтобы получить оптимальное значение коэффициента емкости, обычно изучают смесь растворителей. Полярность смесей растворителей можно рассчитывать по формуле

$$P_{ij} \approx P_i N_i + P_j N_j, \quad (6.37)$$

где P_i , P_j — параметры полярности соответствующего растворителя; N_i , N_j — объемная доля компонента i , j соответственно.

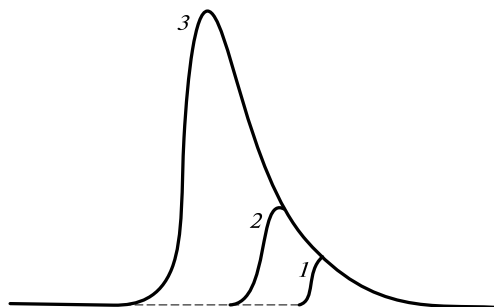


Рис. 6.22. Изменение высоты пика и времени удерживания компонента на хроматограмме при увеличении его концентрации $C = 0,1$ (1), $0,2$ (2), $1,0$ (3) моль/л

При исследовании высокополярных и ионогенных соединений наблюдается большая асимметрия пиков (рис. 6.22), имеет место слишком малое или очень большое удерживание таких соединений. Устраняют эти явления введением в подвижную фазу в небольших ($0,01 - 2,0\%$) количествах модификаторов. Модификаторы могут блокировать наиболее активные центры неподвижной фазы, могут подавлять ионизацию сорбата, могут направлять сорбцию по наиболее выгодному в данном случае механизму. В качестве модификаторов для водно-органических подвижных фаз используют соли, кислоты, основания. Использование алкилсульфатов натрия ($0,001 - 0,01$ моль/л) при рН 2—5 переводит обычную обращенно-фазовую хроматографию в так называемый ион-парный режим. То же самое происходит при использовании фосфата тетрабутиламмония и бромида цетилтрибутиламмония.

6.6.4. Ионообменная, ионная и ион-парная хроматография

Метод ионообменной хроматографии основан на эквивалентном обмене (замещении) ионов твердой фазы на ионы подвижной фазы.

Ионный обмен происходит при погружении в раствор электролита ионообменника, который поглощает катионы и анионы, выделяя в раствор эквивалентное число ионов того же знака.

Свойствами ионообменников обладает большое число природных и синтетических соединений. Важнейшими из них являются синтетические полимерные смолы, полученные сополимеризацией стирола и дивинилбензола. Любой ионообменник представляет собой матрицу, содержащую способные к обмену ионогенные группы (табл. 6.7).

Катионообменники представляют собой специально синтезированные полимерные вещества, содержащие ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и др. Анионообменники содержат ионогенные группы основного характера: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ и др.

Химические формулы катионообменников обычно схематически представляют следующим образом: RSO_3H , RSO_3Na , где R — полимерная матрица.

Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого ком-

Классификация ионообменников

| Ионообменник | Тип | Фиксированные ионы |
|-----------------|-----------------|--------------------------------------------|
| Катионообменник | Сильнокислотный | $-\text{SO}_3^-$ |
| | Среднекислотный | $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{AsO}_3^{2-}$ |
| | Слабокислотный | $-\text{COOH}$ |
| Анионообменник | Сильноосновный | $-\text{NR}_3^+$ |
| | Среднеосновный | $-\text{NR}_2^+$, $-\text{NHR}_2^+$ |
| | Слабоосновный | $-\text{NHR}_2^+$ |

понента соответствующим растворителем; например, разделение ионов Na^+ и K^+ 0,1 М раствором соляной кислоты.

Использование ионообменной хроматографии высокого давления позволяет проводить анализ сыворотки крови, анализ мочи на содержание углеводов. Хроматограмма представлена на рис. 6.23.

В 1975 г. Х. Смол, Т. С. Стивенс и В. Бауман предложили новый вариант ионообменной хроматографии — ионную хроматографию. В ионной хроматографии используют поверхностно-пористые сорбенты с небольшой емкостью 0,01—0,1 мэкв/г, объемно-пористые полистирольные ионообменники и объемно-пористые кремнеземы с частицами размером 5—10 мкм. Это позволяет применять сильноразбавленные растворы элюентов.

В данном методе разделение ионов сочетают с кондуктометрическим их определением (см. гл. 7). Поскольку высокочувствительное кондуктометрическое определение возможно только при невысокой фоновой электропроводности потока жидкости, поступающей в детектор, фоновый электролит подвижной фазы предварительно удаляют пропусканием его через ионообменные смолы.

Предложены два основных метода ионной хроматографии.

Двухколоночная ионная хроматография, основанная на компенсации (подавлении) электролита, содержащегося в элюенте для разделения смеси ионов на колонке с помощью второй (компенсационной) ионообменной колонки, расположенной между детектором и разделительной колонкой.

Другим вариантом ионной хроматографии является *одноколоночная ионная хроматография*, основанная на использовании электролита с невысокой электропроводностью. В этом случае компенсационная колонка отсутствует.

Оптимизация условий в ионной хроматографии заключается в поиске наиболее селективного и эффективного разделения ионов в сочетании с минимизацией времени анализа. Особое внимание уделяется чувствительности детектирования. Оптимальными являются условия разделения, при которых время выхода последнего хроматографического пика не превышает 20 мин, а разрешение соседних пиков равно 1,0—1,5.

В настоящее время условия определения выбирают эмпирически, путем подбора подходящего сорбента и подвижной фазы. Выбор детектора зависит от условий разделения, характера задачи и анализируемого образца. равнове-

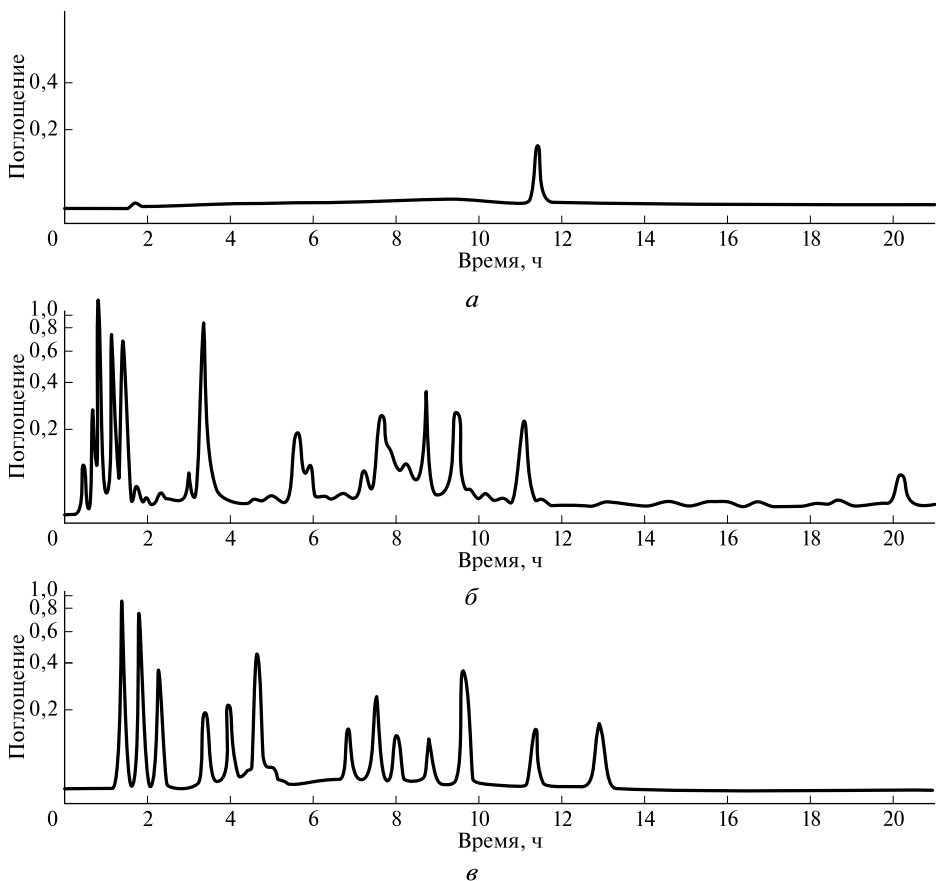
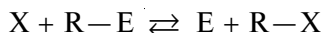


Рис. 6.23. Типичные хроматограммы:

a — сыворотки крови (поглощение при 481 нм); *б* — мочи; *в* — идентификация сахаров (концентрация 1 мкмоль/л; поглощение при 481 нм)

сие ионного обмена между определяемым и элюирующим ионами является основой оптимизации условий разделения. При элюировании иона X ионом E равного заряда в системе устанавливается ионообменное равновесие:



Данное ионообменное равновесие характеризуется константой ионного обмена (или коэффициентом селективности) K_X^E , которая равна

$$K_X^E = \frac{[\bar{X}][E]}{[X][\bar{E}]}, \quad (6.38)$$

где $[\bar{X}]$, $[\bar{E}]$ — равновесные концентрации соответственно определяемых и элюирующих ионов в фазе ионообменника; $[X]$, $[E]$ — равновесные концентрации этих ионов в подвижной фазе.

Отношение $[\bar{X}]/[X]$ является коэффициентом распределения (D_X) определяемого иона X; оно характеризует способность этого иона удерживаться сорбентом, тогда

$$K_X^E = D_X \frac{[E]}{[E]} \quad (6.39)$$

Если удельная обменная емкость сорбента равна Q , то при малых заполнениях колонки $[\bar{E}] = Q - [\bar{X}] \approx Q$, $[E] \approx C_E$.

Заполнение колонки не должно превышать 10 %. Иными словами, количество определяемого иона должно быть как минимум в 10 раз меньше обменного удерживания сорбента, в этом случае

$$K_X^E = D_X \frac{C_E}{Q} \quad (6.40)$$

Согласно уравнению (6.27) приведенный объем удерживания V'_R равен

$$V'_R = D_X V_s,$$

где V_s — объем сорбента.

Отсюда, учитывая уравнение (6.40), получим

$$V'_R = K_X^E \frac{V_s Q}{C_E} \quad (6.41)$$

В ионной хроматографии удерживание иона на сорбенте чаще характеризуют приведенным временем удерживания t'_R ($t'_R = V'_R/u$), которое с учетом уравнения (6.41) равно

$$t'_R = K_X^E \frac{V_s Q}{u C_E}, \quad (6.42)$$

где u — объемная скорость элюента.

Объем сорбента обычно определяют по его пористости ϵ и общему объему колонки V :

$$V_s = (1 - \epsilon) V. \quad (6.43)$$

Тогда уравнение (6.42) принимает вид

$$t'_R = K_X^E \frac{Q(1 - \epsilon)V}{u C_E}. \quad (6.44)$$

Таким образом, время удерживания иона X при элюировании ионом E прямо пропорционально коэффициенту селективности K_X^E , удельной обменной емкости сорбента Q и объему сорбента V . В то же время удерживание иона обратно пропорционально концентрации элюирующего иона и объемной скорости элюента. Уравнения (6.42), (6.44) используют при выборе условий ионохроматографического определения. Эти уравнения позволяют теоретически оценить возможность использования того или иного элюента или сорбента для разделения анализируемой смеси.

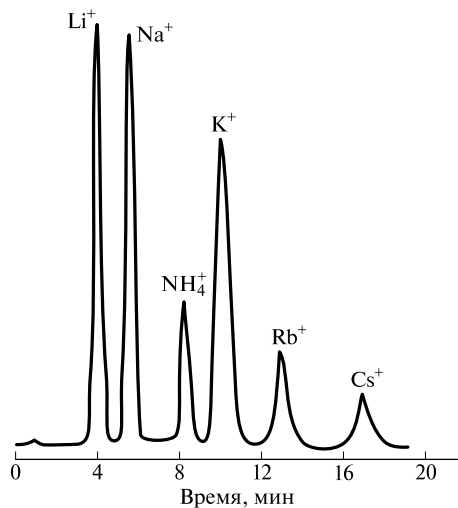


Рис. 6.24. Хроматограмма анализа катионов с азотнокислым элюентом

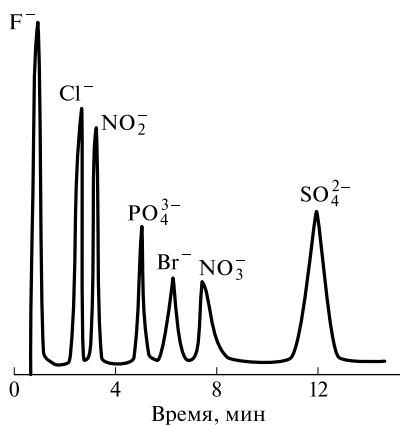
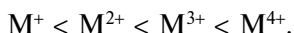


Рис. 6.25. Хроматограмма анализа анионов с карбонатным элюентом

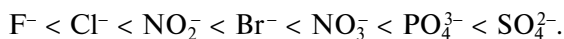
Экспериментально установлены ряды селективности ионов по отношению к ионообменникам. Так, на сильнокислотных катионообменниках наблюдается следующий порядок элюирования:



Такой же порядок элюирования мы видим на рис. 6.24. В общем случае время удерживания ионов будет возрастать в таком порядке:



На сильнокислотных анионообменниках анионы выделяются в следующем порядке:



Хроматограмма неорганических анионов представлена на рис. 6.25.

На элюирующую силу подвижной фазы большое влияние оказывают рН, природа буферного раствора, ионная сила, природа органического растворителя.

Ион-парная хроматография является еще одним вариантом ионообменной хроматографии. Она позволяет проводить определение ионогенных веществ на колонках с химически модифицированным силикагелем. При этом в подвижную фазу вводят небольшое (0,001 — 0,01 молей) количество ион-парного реагента, например алкилсульфата натрия или тетрабутиламмония. Эти вещества сорбируются за счет неспецифического взаимодействия с модифицированным силикагелем и придают ему свойства ионообменника. В зависимости от природы ион-парного реагента сорбент приобретает свойства катионообменника или анионообменника. Так, соли тетраалкиламмония (фосфат тетрабутиламмония) при рН 3—7 придают сорбенту свойства анионообмен-

ника. Алкилсульфаты натрия при pH 2—5 придают сорбенту свойства катионообменника.

Существует иная гипотеза, объясняющая разделение ионных соединений методом ион-парной хроматографии. В соответствии с этой гипотезой ион-парный реагент образует с анализируемым веществом ионную пару в подвижной фазе. Свойства этой пары и определяют времена удерживания разделяемых компонентов.

6.6.5. Лигандообменная хроматография

Метод лигандообменной хроматографии был предложен в 1961 г. Ф. Гельферихом, который использовал колонку с ионообменником, насыщенную аммиаком меди, для выделения диамина. Метод основан на способности иона-комплексобразователя, находящегося в неподвижной фазе, обменивать координированные им лиганды на другие, доставляемые подвижной фазой. Открытие В. А. Даванковым и Е. Гиль-Авом хиральной лигандообменной хроматографии в 1966—1968 гг. явилось прорывом в области энантиоселективных технологий. Сорбент для жидкостной хроматографии в 1968 г. был получен введением в структуру сшитого полистирола остатков оптически активной α -аминокислоты L-пролина. На колонке длиной 140 мм с зернами сорбента диаметром 50 мкм удалось полностью разделить энантиомеры практически

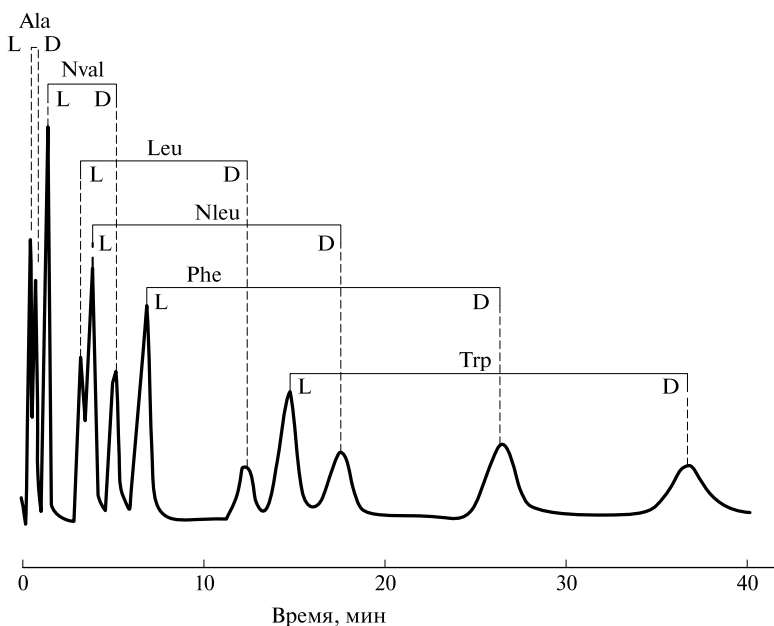


Рис. 6.26. Разделение шести рацемических кислот на колонке $100 \times 4,2$ мм с сорбентом LiChrosorb RP-18, модифицированной адсорбцией N-гексадецил-L-гидроксипролина; подвижная фаза — метанол (15%) — вода (85%); pH 5,0; 0,0001 М раствор ацетата меди(II); скорость потока 2 мл/мин; Ala — аланин; Nval — норвалин; Leu — лейцин; Nleu — норлейцин; Phe — фенилаланин; Trp — триптофан

всех аминокислот. На сегодняшний день описано уже более 1 300 хиральных неподвижных фаз. Кроме того, обычную обращенно-фазовую колонку для высокоэффективной жидкостной хроматографии можно превратить в хиральную лигандообменную путем простой адсорбции L-оксипролина. На рис. 6.26 приведена хроматограмма разделения смеси шести рацемических кислот на одной из таких колонок. Метод хиральной лигандообменной хроматографии внес значительный вклад в развитие химии природных соединений, в фармацевтическую науку и промышленность.

6.6.6. Ситовая (эксклюзионная) хроматография

По мере увеличения молекулярной массы отдельные гомологи перестают разделяться на колонках для жидкостной хроматографии. Это объясняется тем, что разность удельных энергий абсорбции анализируемых веществ становится слишком мала для разделения соседних полимерных гомологов. Поэтому для высокомолекулярных соединений используют эксклюзионную (молекулярно-ситовую или гель-проникающую) хроматографию. Сегодня она использует силикагели с заданным объемом пор. Удерживание молекул в эксклюзионной колонке зависит от соотношения размеров молекул и пор. Самые малые молекулы проникают во все поры, поэтому их время удерживания наибольшее. Молекулы, размер которых больше, элюируют позже самых больших, но раньше самых малых молекул. Полный объем растворителя в колонке V_t складывается из суммарного объема всех имеющихся пор V_i и полного объема пустот V_o между частицами насадки:

$$V_t = V_o + V_i.$$

Самые большие молекулы анализируемых веществ совсем не задерживаются насадкой и элюируются из колонки с удерживаемым объемом V_o . Малые молекулы способны проникать во все поры частиц насадки и элюируют из колонки объемом V_t . Определенная доля объема пор доступна компонентам анализируемой пробы с молекулами промежуточных размеров, и эти компоненты элюируют из колонки с удерживаемыми объемами в интервале между V_o и V_t . Таким образом, удерживание молекул в эксклюзионной колонке определяется вероятностью их диффузии в поры, что зависит от соотношения размеров молекул и пор.

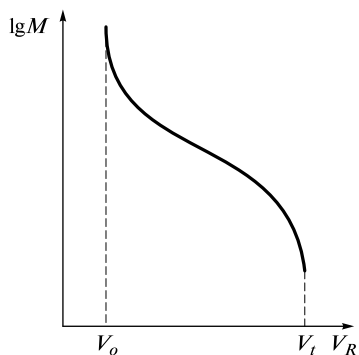
Константа распределения K_d , как и в других вариантах хроматографии, определяется отношением концентраций вещества в неподвижной и подвижной фазах. Тогда объем удерживания будет равен

$$V_R = V_m + K_d V_s,$$

где V_R — объем данного компонента пробы, характеризующегося определенным значением объемного коэффициента распределения K_d ; последний является мерой вероятности проникновения данного компонента в поры частиц насадки; $V_m = V_o$.

Если не происходит взаимодействия (адсорбции) между компонентами пробы и поверхностью частиц насадки, то значения коэффициента распределения изменяются в интервале $0 < K_d < 1$. Для конкретной системы полимер —

Рис. 6.27. Зависимость молекулярной массы фракции от объема удерживания для эксклюзионной хроматографии



растворитель в данной колонке существует определенное соотношение между молекулярной массой M и объемом удерживания. По данным удерживания для узких фракций, молекулярные массы которых определяют каким-либо независимым методом, можно построить калибровочный график для данной колонки. Обычно это — график зависимости $\lg M$ от V_R . Схематичное изображение калибровочной кривой, типичной для эксклюзионной хроматографической колонки, показано на рис. 6.27. Из рисунка видно, что в области V_0 и V_i график имеет явно нелинейный характер. Поэтому всегда нужно стремиться выбирать колонку (или набор колонок) так, чтобы разделение анализируемого полимера протекало в пределах линейного участка калибровочной кривой.

Как отмечалось ранее (см. подразд. 6.2), скорость элюирования компонента определяется равновесным распределением его между двумя фазами. В эксклюзионной хроматографии можно считать, что распределение происходит между двумя фазами, где в качестве неподвижной фазы рассматривается растворитель, находящийся в порах сорбента.

То обстоятельство, что значение K_d удовлетворяет условию $0 < K_d < 1$, накладывает существенные ограничения на разделительную способность метода. Полный рабочий диапазон объемов удерживания в гель-проникающей хроматографии ограничен интервалом $(0,4 - 0,9)V_c$, где V_c — полный объем незаполненной колонки. Примерно $0,1V_c$ занимает объем твердой матрицы сорбента без пор.

Этим гель-проникающая хроматография резко отличается от других видов хроматографии, в которых объемы удерживания могут быть очень большими и ограничиваются лишь практическими возможностями, связанными с пределами чувствительности детектора, а также временем проведения разделения. В связи с этим в гель-проникающей хроматографии приходится уделять большое внимание качеству насадки, а также эффективности и конструкции всей хроматографической системы; необходимо, кроме того, чтобы рабочие параметры процесса разделения были близки к оптимальным.

Максимальное число компонентов (m_{\max}), которые можно разделить на колонке для гель-проникающей хроматографии, с учетом ограниченного рабочего диапазона объема удерживания определяется по формуле

$$m_{\max} \approx 1 + 0,2N^{1/2}, \quad (6.45)$$

где N — число теоретических тарелок для данной колонки.

Из общей теории хроматографии следует, что наибольшую степень разделения в гель-проникающей хроматографии должны обеспечивать длинные и узкие колонки с мелкозернистыми насадками. С учетом этого чаще всего применяют жесткие и полужесткие сорбенты. Полужесткие сорбенты изготавливают на основе органических сополимеров. Для работы с органическими подвижными фазами обычно используют стиролдивинилбензолные гели (например, стирогель), для работы с водными подвижными фазами применяют полярные сополимеры (например, оксиэтилметилметакрилат с этилендиметакрилатом). Эти гели адсорбционно гораздо менее активны, чем жесткие. Они предпочтительны для анализа биополимеров, их недостаток — невысокое значение предельного давления. Жесткие гели на основе силикагелей лишены этого недостатка, их используют для работы с водными и органическими подвижными фазами. К сожалению, адсорбционная активность ограничивает их применение для разделения биополимеров. Для снижения адсорбционной активности жестких гелей их поверхность модифицируют химической прививкой органических радикалов или добавлением модификаторов к подвижной фазе.

При анализе полимеров с широким молекулярно-массовым распределением используют наборы колонок, содержащих сорбенты с последовательно возрастающим размером пор. При этом, как правило, получают калибровочную зависимость с линейным диапазоном около трех порядков. Время анализа при этом возрастает. Предлагают наборы из двух колонок длиной по 250 мм с зорбаксом PSM-60 и PSM-1000, которые выпускает фирма «Dupon». Такой набор имеет линейную калибровку в диапазоне молекулярных масс от 200 до 1 000 000 и эффективность не менее 20 000 теоретических тарелок.

6.7. Планарная хроматография

К планарной (плоскостной) хроматографии относятся бумажная и тонкослойная хроматография. Тонкослойная хроматография была предложена в 1938 г. Н.Л. Измайловым и М.С. Шрайбер и на сегодня стала высокоэффективным количественным методом. Ее можно рассматривать как разновидность колоночной жидкостной хроматографии, где разделение происходит в открытом слое, как бы на колонке с частично удаленной передней и задней стенкой.

Движение подвижной фазы по тонкому слою сорбента обеспечивается посредством капиллярных сил. В результате перемещения элюента и смеси анализируемых веществ происходит разделение смеси на отдельные компоненты за счет различия скорости движения этих компонентов по слою. В тонкослойной (планарной) хроматографии характеристикой (критерием) является степень разделения исследуемых соединений R_f , которая определяет положение x «пятна» анализируемого вещества относительно фронта подвижной фазы L :

$$R_f = \frac{x}{L}. \quad (6.46)$$

Отношение скорости v движения «пятна» к скорости u движения фронта подвижной фазы зависит от коэффициента распределения K_i и соотношения объемов фаз V_s/V_m :

$$R_f = \frac{v}{u} = \frac{1}{1 + K_i \frac{V_s}{V_m}}$$

Здесь величина $K_i V_s / V_m$ представляет коэффициент емкости k' (см. уравнение (6.6)).

Из рис. 6.28 легко найти значение критерия разделения R_s , который согласно уравнению (6.22) равен

$$R_s = 2 \frac{x_2 - x_1}{w_1 + w_2}$$

Для проведения анализа на линию старта (примерно 1 см от края пластинки) наносят раствор, содержащий анализируемые вещества. После этого пластинку погружают в кювету с растворителем (рис. 6.29), выполняющим роль подвижной фазы. С этого момента возникает фронт подвижной фазы (граница увлажнения), который под действием капиллярных сил перемещается по слою сорбента. При этом с током элюента-растворителя перемещаются и вещества со скоростью, определяемой их удерживанием за счет сорбции. К моменту достижения фронтом линии финиша (примерно 10 см от линии старта) разделение заканчивают. Растворителю дают испариться с поверхности пластинки.

Полученные пятна визуально различимы, если вещества окрашены. В противном случае проводят специальную обработку с целью их проявления. Так, фенолы проявляют хлоридом железа(III), амины — тиоцианатом кобальта(II), аминокислоты — нингидрином.

На рис. 6.30 представлено разделение модельной смеси L-аминокислот, проведенное на высокоэффективных и аналитических пластинках. Видно, что в случае высокоэффективных пластин разделение лучше.

Большинство экспериментов в тонкослойной хроматографии проводят на готовых пластинах, выпускаемых различными фирмами. Пластины для тонкослойной хроматографии состоят из трех элементов: подложки, слоя сорбен-

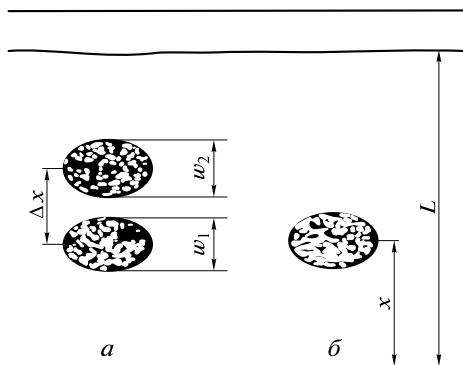


Рис. 6.28. Определение критерия разделения R_s (а) и показателя R_f (б) в тонкослойной хроматографии

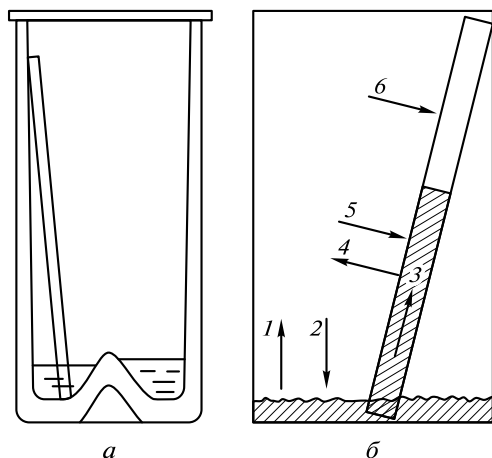


Рис. 6.29. Камера для получения хроматограмм:

a — общий вид; *б* — потоки паров элюента (1, 2 — соответственно испарение и конденсация паров элюента со дна камеры; 3 — перемещение жидкого элюента по пластине; 4, 5 — соответственно испарение и конденсация паров элюента с пластины; 6 — конденсация паров элюента на сухую пластину)

та и связующего. В качестве подложки используют стеклянные пластины, алюминиевую фольгу и полимерные пленки. Связующее обычно представляет крахмал, гипс, силикаты щелочных металлов и органические полимеры. Силикагель является универсальным и наиболее распространенным сорбентом для тонкослойной хроматографии.

Высокоэффективные пластины готовят из более узких фракций сорбента по сравнению с обычной тонкослойной хроматографией. На эффективность

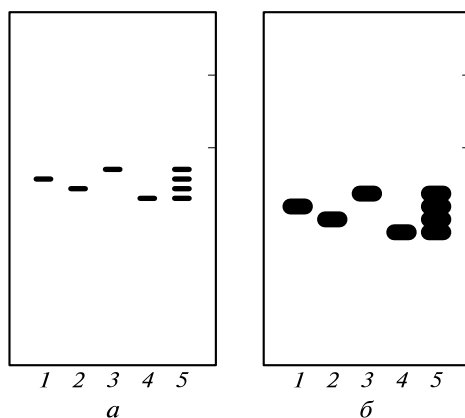


Рис. 6.30. Хроматограммы разделения L-аминокислот на высокоэффективных (*a*) и аналитических (*б*) пластинах:

1 — лейцин; 2 — метионин; 3 — фенилаланин; 4 — валин; 5 — смесь аминокислот (элюент — хлороформ, 96%-й этанол, ледяная уксусная кислота, вода; детектирование — нингидриновый реактив)

Сравнение различных типов пластин для планарной хроматографии

| Параметр | Ультратонкослойная хроматография | Высокоэффективная тонкослойная хроматография | Тонкослойная хроматография |
|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|
| Структура сорбента | Силикагель с монолитной структурой | Частицы силикагеля | Частицы силикагеля |
| Природа связующего | — | Органический полимер | Органический полимер |
| Толщина слоя, мкм | 10 | 100—250 | 200—250 |
| Длина пробега фронта элюента, см | 1—3 | 3—7 | 10—15 |
| Время разделения, мин | 1—6 | 5—30 | 15—200 |
| Количество подвижной фазы, мл | 1—4 | 20 | 100 |
| Предел детектирования, г | $1 \cdot 10^{-11}$ | $1 \cdot 10^{-10}$ | $1 \cdot 10^{-9}$ |

большое влияние оказывает толщина слоя сорбента на пластинке. Из табл. 6.8 видно, что толщина слоя для высокоэффективных пластин вдвое меньше, чем для обычных аналитических пластин. При этом улучшаются условия детектирования. В последнее время появилась ультратонкослойная хроматография. В этом варианте сверхтонкий слой силикагеля синтезируется непосредственно на пластине. При этом возрастает разделительная способность, что позволяет сократить длину пробега фронта и увеличить экспрессность анализа.

Поскольку планарная (тонкослойная) хроматография является частью жидкостной хроматографии, она позволяет реализовать присущие ей механизмы разделения: адсорбционный, распределительный, ионообменный, эксклюзивный и лигандообменный.

Следует отметить, что сорбент в тонкослойной хроматографии больше соприкасается с окружающей средой и в большей степени зависит от температуры и влажности. Силикагель является полярным сорбентом с гидрофильными свойствами, поэтому поглощает молекулы воды из воздуха. Чтобы препятствовать этому, пластины хранят в эксикаторе. Но обычно их предварительно прогревают (активируют) при температуре 120 °С в течение 0,5 ч и лишь затем помещают в эксикатор.

На рис. 6.31* представлена схема удерживания органических соединений с различными функциональными группами на поверхности силикагеля.

Для повышения эффективности разделения в классической газовой и жидкостной хроматографии увеличивают длину колонки (обычно капиллярной). В тонкослойной хроматографии применяют многократное элюирование. В этом случае фронт элюента многократно пересекает хроматографическое пятно и с каждым разом все больше сжимает его в направлении движения растворите-

* Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. — СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. — С. 232.

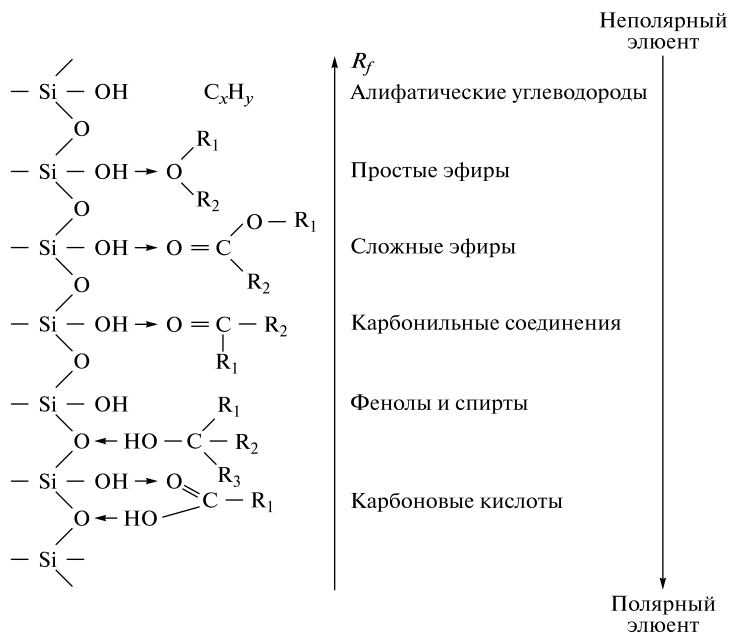


Рис. 6.31. Разделение органических соединений с различными функциональными группами на силикагеле ($R_1 - R_3$ — *n*-алкильные или арильные радикалы)

ля. При этом перемещающаяся вертикально подвижная фаза сначала соприкасается с нижним краем пятна. Молекулы анализируемого вещества, находящиеся в этой части пятна, начинают двигаться вперед, пока остальные молекулы, расположенные в верхней части пятна, остаются на месте. При этом пятно сжимается (рис. 6.32). Понятно, что при дальнейшем движении по слою пятно вновь будет расширяться из-за диффузионного размывания. Для многократного (многоступенчатого) элюирования швейцарской фирмой «Camag» был сконструирован специальный прибор. Удалось реализовать эффективность, эквивалентную 100 000 теоретических тарелок, при проведении 68 циклов за 72 ч.

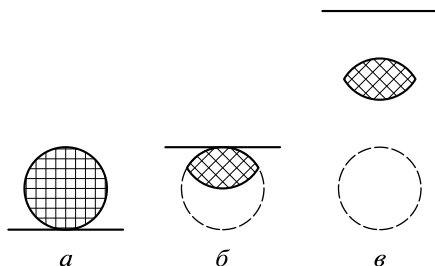
Помимо многократного элюирования проводят еще двумерное разделение. Если смесь анализируемых соединений не удастся разделить в одном растворителе, то повторное разделение проводят в направлении, перпендикулярном первоначальному, с другим растворителем.

Количественные методы в тонкослойной хроматографии сегодня основаны на измерении размеров пятна и определении оптической плотности окрашенного пятна.

Высокоточные количественные измерения в тонкослойной хроматографии стали возможны после появления в 1962 г. денситометра. Сегодня получают все большее распространение видеоденситометрия, где изображение хроматограммы вводят в компьютер с помощью видеокамеры. При этом помимо площади пятна проводят учет его «объема» и яркости окраски. Это позволяет унифицировать методики количественного расчета и выпускаемое оборудование.

Рис. 6.32. Сжимание пятна при повторном элюировании:

a — фронт подвижной фазы (горизонтальная линия) достигает нижней границы пятна; *б* — фронт подвижной фазы проходит верхнюю границу пятна; *в* — дальнейшее движение фронта подвижной фазы и пятна анализируемого вещества



Таким образом, высокоэффективная жидкостная хроматография и тонкослойная хроматография хорошо дополняют друг друга. Так, с помощью планарной хроматографии можно одновременно анализировать несколько образцов. Возможен анализ одного и того же образца с помощью различных элюентов. При этом можно легко и быстро менять элюенты, выбирать растворители, оптимизируя тем самым хроматографическую систему. В 1960-е гг. возник новый вариант — тонкослойная хроматография под давлением. В таком варианте пластину с адсорбентом помещают в камеру, слой накрывают эластичной пленкой, пленку прижимают элюентом с помощью насоса высокого давления и в образовавшийся зазор между пленкой и основанием пластинки подают элюент тем же насосом, т. е. полностью имитируют колонку в высокоэффективной жидкостной хроматографии. При этом сохраняются преимущества тонкослойной хроматографии — возможность проводить одновременно несколько анализов, использовать любой набор элюентов, проводить идентификацию с использованием специфических реакций.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. В чем заключается хроматографический метод?
2. Изобразите схему классификации хроматографических методов.
3. Что понимают в хроматографии под подвижной и неподвижной фазами?
4. В чем особенность газовой хроматографии? Каковы пределы определения молекулярных масс для газовой, жидкостной и итовой хроматографии?
5. Что отличает фронтальный и проявительный варианты хроматографического анализа?
6. В чем достоинства и недостатки прямых методов определения высокомолекулярных соединений по сравнению с косвенными методами?
7. В чем заключается сущность хроматографического процесса? Укажите его характерные особенности.
8. Какой вид имеет полоса вещества, которая вымывается (элюирует) из хроматографической колонки в проявительном варианте?
9. Охарактеризуйте понятие «время (объем) удерживания».
10. Как в реальной хроматографии концентрация компонента влияет на время удерживания и форму пика?
11. Какое влияние оказывает тип изотермы адсорбции (распределения) на вид хроматографического пика и объем удерживания?
12. Как влияет выбор твердого носителя на тип изотермы адсорбции?
13. Какой вид имеет хроматограмма в газовой (жидкостной) хроматографии?
14. Как проводится идентификация пиков на хроматограмме?
15. Как определить содержание компонента в смеси по хроматограмме?

16. Как происходит размывание полосы (пика) вещества в хроматографической колонке?
17. Какие виды размывания описывает уравнение ван Деемтера?
18. Как определить эффективность колонки по хроматограмме?
19. Опишите, что представляет собой капиллярная колонка.
20. Каково соотношение газовой и жидкой фаз в капиллярной и насадочной колонках?
21. Сравните эффективность капиллярной и насадочной колонок, учитывая соотношение газовой и жидкой фаз?
22. Какие критерии наиболее широко используют в хроматографии?
23. Как рассчитывают коэффициент селективности α ?
24. Как рассчитывают критерий разделения R_s по хроматограмме?
25. Как связаны между собой коэффициент селективности α и критерий разделения R_s ?
26. Что понимают под относительной полярностью в газожидкостной хроматографии?
27. Опишите схему современного газового хроматографа.
28. Опишите механизм разделения в жидкостно-твердофазовой хроматографии.
29. Опишите механизм разделения в жидкостно-жидкостной хроматографии.
30. Каковы особенности нормальнофазовой и обращенно-фазовой жидкостной хроматографии?
31. Чем нормальнофазовая хроматография отличается от жидкостно-твердофазовой хроматографии?
32. Как готовят сорбенты для современной жидкостно-жидкостной хроматографии?
33. Какова схема жидкостного хроматографа?
34. Чем схема жидкостного хроматографа отличается от схемы газового хроматографа?
35. Что представляет собой динамическое модифицирование? Почему в подвижную фазу при высокоэффективной жидкостной хроматографии обычно добавляют модификатор?
36. Какие условия хроматографического разделения в ионной хроматографии можно предложить для анализа катионов металлов?
37. Опишите механизм разделения в лигандообменной хроматографии.
38. Почему более правильно гель-проникающую хроматографию называть ситовой (эксклюзионной)?
39. Каков порядок элюирования соединений в зависимости от их молекулярной массы в ситовой хроматографии?
40. Назовите общие положения и различия тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии.
41. Охарактеризуйте достоинства и недостатки тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аналитическая хроматография / [К. И. Сакодынский и др.]. — М. : Химия, 1993.
- Беленький Б. Г. Хроматография полимеров / Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик. — М. : Химия, 1078.
- Даванков В. А. Лигандообменная хроматография — прорыв в области энантиоселективных технологий // 100 лет хроматографии. — М. : Наука, 2003.
- Даванков В. А. Лигандообменная хроматография / В. А. Даванков, Дж. Навратил, Х. Уолтон. — М. : Мир, 1989.

Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии / В.Д. Красиков. — СПб. : ХИМ-ИЗДАТ, 2005.

Мак-Нейр Г. Введение в газовую хроматографию / Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли. — М. : Мир, 1970.

Руководство к практическим работам по газовой хроматографии : в 2 ч. / под ред. Э.Лейбница, Х.Г. Штруппе. — М. : Мир, 1988.

Сердан А.А. Гетероповерхностные сорбенты для ВЭЖХ // 100 лет хроматографии. — М. : Наука, 2003. — С. 570—601.

Скотт Ч. Ионообменная хроматография // Современное состояние жидкостной хроматографии. — М. : Мир, 1974. — С. 211—238.

Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии разделения / В. Супина. — М. : Мир, 1977.

Схунмакерс В. Оптимизация селективности в хроматографии / В.Схунмакерс. — М. : Мир, 1989.

Шингляр М. Газовая хроматография в практике / М. Шингляр. — М. : Химия, 1964.

Шпигун О.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод / О.А. Шпигун, Ю.А. Золотов. — М. : Изд-во МГУ, 1990.

Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения / Я.И. Яшин. — М. : Химия, 1976.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

7.1. Основные понятия

Электрохимические методы анализа, называемые еще электроаналитическими методами или электроанализом, основаны на явлениях, происходящих на электродах или в межэлектродном пространстве. В качестве аналитического сигнала в этих методах используют параметры, которые связаны с концентрацией (активностью) или массой определяемого компонента: разность потенциалов электродов, сила тока, количество электричества, электропроводность, омическое сопротивление, емкость и др.

Электрохимические методы анализа широко используют для аналитического контроля различных технологических процессов получения неорганических и органических веществ, а также в физико-химических исследованиях кинетики реакций, строения органических соединений, комплексообразования и др.

Современные варианты электрохимических методов анализа характеризуются широким интервалом определяемых содержаний исследуемых компонентов — от 10^{-10} до 10^2 (кулонометрия) %, избирательностью и экспрессностью в сочетании с относительно невысокой стоимостью аппаратуры и простотой выполнения определений. Многие из этих методов легко автоматизируются и компьютеризируются.

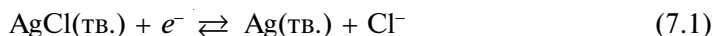
Используемые в электрохимических методах анализа процессы протекают в *электрохимической ячейке*, составными частями которой являются электроды и электролит. Электропроводность электролита обеспечивается направленным движением ионов, а металлических электродов — направленным движением электронов. На границе раздела фаз металлический электрод — электролит происходит переход от ионной проводимости к электронной (или наоборот) из-за протекания электрохимической реакции.

Электрохимическая ячейка содержит два или три (иногда четыре) электрода, один из которых называется индикаторным (или рабочим). Этот электрод является чувствительным элементом (датчиком) электрохимической ячейки, реагирующим на состав анализируемого раствора (электролита). Если протекающие на этом электроде процессы не оказывают существенного влияния на состав раствора, его называют *индикаторным*. В том случае, если происходящие процессы на этом электроде существенно влияют на состав раствора, его принято называть *рабочим*.

Второй электрод ячейки — *электрод сравнения* является элементом электрохимической цепи и используется для контроля потенциала индикаторного (или рабочего) электрода.

В качестве электродов сравнения часто используют хлоридсеребряный и каломельный электроды, обратимые относительно аниона (электроды II рода).

Хлоридсеребряный электрод (рис. 7.1, *а*) состоит из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра(I) и погруженной в раствор хлорида калия. При работе этого электрода протекает реакция



Зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов в соответствии с этой реакцией и уравнением Нернста описывается следующим выражением (при температуре 25 °С):

$$E = E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^\circ - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-), \quad (7.2)$$

где $a(\text{Cl}^-)$ — активность ионов Cl^- ; $E_{\text{AgCl/Ag,Cl}^-}^\circ$ — стандартный электродный потенциал.

Наиболее часто используют насыщенный хлоридсеребряный электрод, выпускаемый промышленно; его потенциал равен 0,21 В (относительно стандартного водородного электрода).

При работе каломельного электрода (рис. 7.1, *б*) происходит следующая реакция:



Потенциал этого электрода по уравнению Нернста описывается выражением (при температуре 25 °С):

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^\circ - \frac{0,059}{2} \lg a^2(\text{Cl}^-) = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg,Cl}^-}^\circ - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-). \quad (7.4)$$

Потенциал насыщенного каломельного электрода равен 0,244 В (относительно стандартного водородного электрода), однако в настоящее время промышленно он не выпускается.

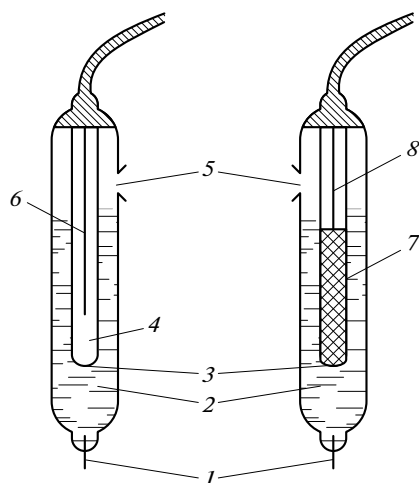


Рис. 7.1. Электроды сравнения:

а — хлоридсеребряный; *б* — каломельный; 1 — асбестовая мембрана; 2 — внешний раствор (насыщенный) хлорида калия; 3 — капиллярное отверстие; 4 — внутренний раствор (насыщенный) хлорида калия; 5 — отверстие для заполнения раствором (насыщенным) хлорида калия; 6 — серебряная проволока; 7 — паста из смеси каломели Hg_2Cl_2 , металлической ртути и хлорида калия; 8 — платиновая проволока

В трехэлектродной ячейке дополнительно используют электрод, который называют *вспомогательным электродом (противоэлектродом)*; его вместе с индикаторным (рабочим) электродом включают в цепь, обеспечивающую протекание электрического тока.

Простейшие ячейки содержат два электрода, функции электрода сравнения и вспомогательного электрода (противоэлектрода) в них совмещены, поэтому протекающие токи должны быть невелики.

Электрохимические ячейки могут работать в режиме гальванического элемента или в режиме электролитической ячейки. *Гальваническим элементом* называют электрохимическую ячейку, процессы окисления - восстановления в которой протекают самопроизвольно (электродвижущая сила (ЭДС) $\Delta E > 0$). Ячейку, в которой процессы окисления - восстановления протекают под действием внешнего приложенного напряжения ($\Delta E < 0$), называют *электролитической*.

Ток может протекать (плотность тока $i \neq 0$) или не протекать ($i = 0$) через индикаторный электрод, тогда потенциалы электрода равны соответственно $E_{i \neq 0}$ и $E_{i=0}$. *Поляризация электрода* определяется выражением $P = E_{i \neq 0} - E_{i=0}$. Если происходит реакция $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ и равновесный потенциал $E_{равн} = E_{i=0}$, то поляризация называется *перенапряжением*:

$$\eta = E_{i \neq 0} - E_{равн}.$$

Часто наблюдаются явления *концентрационной поляризации*, связанные с быстрой электрохимической реакцией на электроде и медленным массопереносом вещества из глубины раствора к поверхности электрода. В других случаях, когда скорость электродного процесса ограничена скоростью процессов, требующих наличия некоторой энергии активации, используют понятие *активационного перенапряжения*.

В настоящее время известно большое количество электрохимических методов и их вариантов, предложены различные способы классификации.

Наиболее простая и часто используемая классификация электрохимических методов — *по измеряемому параметру электрохимической ячейки*. По этому признаку различают потенциометрию, вольтамперометрию, кулонометрию, кондуктометрию, электрогравиметрию и др.

Указанные электрохимические методы можно подразделить на две группы:

- 1) методы, основанные на протекании электродной реакции (потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия);
- 2) методы, не связанные с протеканием электродной реакции (кондуктометрия, диэлектрометрия).

Среди первой группы можно выделить методы, в которых:

- в электродной реакции участвует незначительная часть вещества; протекание электродной реакции практически не сказывается на концентрации определяемого вещества в объеме раствора и приэлектродном слое (потенциометрия);
- малая доля определяемого вещества участвует в электродной реакции; протекание электродной реакции практически не сказывается на объемной концентрации определяемого вещества, но приводит к ее существенному уменьшению в приэлектродном слое (вольтамперометрия);
- все количество вещества участвует в электродной реакции (кулонометрия).

По способу выполнения анализа различают:

- прямые методы — потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, кондуктометрия и др.;
- косвенные методы (титриметрические методы с электрохимическим или другим способом индикации конечной точки титрования) — потенциометрическое, амперометрическое, кулонометрическое, кондуктометрическое титрование.

Следует отметить, что в аналитической практике наибольшее использование нашли электрохимические методы, основанные на протекании электродных реакций, отличающиеся большей избирательностью и чувствительностью.

7.2. Потенциометрические методы анализа

7.2.1. Индикаторные электроды и электроды сравнения

Потенциометрические методы анализа (прямая потенциометрия) основаны на измерении равновесного потенциала и использовании зависимости между равновесным потенциалом и активностью (концентрацией) определяемого компонента в растворе. Аналитическим сигналом в потенциометрии является потенциал индикаторного электрода, измеренный относительно электрода сравнения. В действительности измеряют ЭДС гальванического элемента. В потенциометрии электрохимическая ячейка является гальваническим элементом, состоящим из двух электродов, потенциал которых обратимо изменяется в зависимости от состава раствора. Измерения необходимо проводить в условиях, близких к равновесным, т.е. в отсутствие тока во внешней цепи.

В настоящее время интенсивно развиваются потенциометрические методы с использованием мембранных ионоселективных электродов. Особенно успешно используется в аналитических целях прямая потенциометрия с ионоселективными электродами, называемая *ионометрией*.

Потенциал индикаторного электрода измеряют по отношению к электроду, потенциал которого должен быть постоянным; этот электрод называют *электродом сравнения*. Строго говоря, совсем необязательно знать значение потенциала электрода сравнения. Основные требования к электроду сравнения следующие: потенциал электрода сравнения должен быть воспроизводим при измерениях и не должен существенно изменяться при протекании через него небольших токов; состав анализируемого раствора не должен влиять на потенциал электрода сравнения.

В настоящее время в качестве электродов сравнения в потенциометрии используют преимущественно *электроды второго рода* — хлоридсеребряный и каломельный, обратимые относительно аниона.

Индикаторный электрод — это электрод гальванической ячейки, который обратимо реагирует на изменение активности (концентрации) определяемого компонента в растворе. В качестве индикаторных электродов в потенциометрических методах анализа применяют металлические и мембранные ионоселективные электроды.

Известны металлические электроды, потенциал которых функционально связан с содержанием собственных ионов в растворе. В этом случае металлическая фаза (металл) электрода является восстановленной формой, а ионы этого металла — окисленной формой обратимой окислительно-восстановительной пары. Например, для серебряного индикаторного электрода в соответствии с уравнением обратимой реакции $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ зависимость потенциала от активности ионов серебра выражается уравнением Нернста:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \lg a(\text{Ag}^+). \quad (7.5)$$

Металлические электроды, потенциал которых зависит от активности (концентрации) собственных ионов в растворе, называют *электродами первого рода*. Лишь для некоторых металлов устанавливается потенциал, являющийся функцией активности соответствующих ионов, описываемый уравнением Нернста. На поверхности ряда металлов образуется оксидная пленка. Сами металлы и оксидная пленка могут взаимодействовать с компонентами исследуемого раствора (ионами H_3O^+ , OH^- , ионами благородных металлов, окислителями и восстановителями других систем). По этим причинам большинство металлов не может быть использовано для определения активности (концентрации) собственных ионов. Электроды из благородных металлов являются лишь переносчиками электронов от восстановленной формы к окисленной, и обратно. Для обратимых окислительно-восстановительных систем их потенциалы являются функцией отношения активностей окисленной и восстановленной форм системы. Электроды из платины (и золота) используют при потенциометрическом окислительно-восстановительном титровании.

Металлические электроды из некоторых металлов пригодны и для определения анионов, образующих с ионами этих металлов труднорастворимые соединения или комплексы. Так, для серебряного электрода в растворе, содержащем хлорид-ионы, учитывая, что

$$a(\text{Ag}^+) = \frac{K_s(\text{AgCl})}{a(\text{Cl}^-)}, \quad (7.6)$$

получим

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \lg K_s(\text{AgCl}) - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-) = \\ &= E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^+, \text{Cl}^-}^\circ - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-). \end{aligned} \quad (7.7)$$

Использование таких электродов в качестве индикаторных ограничивается наличием в исследуемом растворе сильных окислителей, а также анионов, образующих менее растворимые соединения с ионами металла, чем определяемые анионы. Как указано выше, электроды второго рода чаще всего используют в качестве электродов сравнения.

7.2.2. Ионоселективные электроды

Ионоселективным электродом называют электрохимический датчик на основе мембраны, потенциал которой линейно зависит от логарифма актив-

ности определяемого иона в растворе. Ионоселективные электроды наиболее широкое применение находят в потенциометрии. Основной частью таких электродов является проницаемая для одного из ионов (полупроницаемая) мембрана. Мембраны ионоселективных электродов представляют собой тонкую пленку растворов электролитов, твердый или стеклообразный электролит.

При соприкосновении поверхности мембраны с раствором происходит обмен ионами между мембраной и раствором. Таким образом, если возникновение потенциала на металлических электродах связано с переносом электронов через границу раздела электрод — раствор, то в случае мембранных электродов — с обменом ионами между материалом мембраны и раствором.

При потенциометрических измерениях с использованием ионоселективных электродов часто измеряют ЭДС ячейки:

| | | | | |
|---------------------------------|----------------------|----------|-------------------------|------------------------------|
| Внутренний электрод сравнения 1 | Внутренний раствор 1 | Мембрана | Анализируемый раствор 2 | Внешний электрод сравнения 2 |
| Ионоселективный электрод | | | | |

Собственно ионоселективный электрод состоит из внутреннего электрода сравнения 1, внутреннего раствора 1 и мембраны. Этот полуэлемент погружают в анализируемый раствор. Раствор 2 является анализируемым раствором, электрод 2 — внешним электродом сравнения. Выше было отмечено, что электродами сравнения служат электроды второго рода. Если в качестве электрода сравнения использовать хлоридсеребряный электрод, то схему ячейки с ионоселективным электродом можно представить следующим образом:

| | | | | |
|---------------------------------|----------------------|----------|-------------------------|------------------------------|
| E_1 | E_3 | E_4 | $E_{\text{диф}}$ | E_2 |
| Ag/AgCl, KCl | $a_1 = \text{const}$ | Мембрана | a_2 | KCl, AgCl/Ag |
| Внутренний электрод сравнения 1 | Внутренний раствор 1 | | Анализируемый раствор 2 | Внешний электрод сравнения 2 |
| Ионоселективный электрод | | | | |

Отметим, что мембрана ионоселективного электрода контактирует с растворами, содержащими определяемый ион. Активность (и концентрация) этого иона (a_1) во внутреннем растворе 1 постоянна. Тогда для потенциала ионоселективного электрода ($E_{\text{и.с.э}}$) справедливо следующее уравнение:

$$E_{\text{и.с.э}} = k \pm \frac{0,059}{z_i} \lg a_i + E_{\text{диф}}, \quad (7.8)$$

где k — постоянная, объединяющая все величины, независимые от активности a_i определяемого i -го иона в анализируемом растворе; знак «+» или «-» определяется знаком заряда i -го иона; z_i — заряд i -го иона; $E_{\text{диф}}$ — диффузионный потенциал на границе раздела анализируемый раствор — электролит внешнего электрода сравнения, зависящий от состава и концентрации раствора, а также от подвижности соответствующих ионов.

Если в процессе потенциометрических измерений значение $E_{\text{диф}}$ постоянно, то уравнение для потенциала мембранного электрода можно записать таким образом:

$$E_{\text{и.с.э}} = k' \pm \frac{0,059}{z_i} \lg a_i, \quad (7.9)$$

где k' — постоянная, включающая дополнительно величину $E_{\text{диф}}$.

Легко заметить, что уравнение (7.9) не отличается по существу от уравнения Нернста для металлических электродов. Однако в уравнении (7.8) есть слагаемое $E_{\text{диф}}$, которое нельзя найти в справочниках (в отличие от потенциала E° для металлических электродов).

В случае если в анализируемом растворе присутствуют посторонние ионы (обозначим их В, С, D, ...) с зарядами соответственно z_B, z_C, z_D, \dots , то выражение для потенциала ионоселективного электрода приобретает следующий вид (уравнение Никольского — Эйзенмана):

$$E_{\text{и.с.э}} = k' \pm \frac{0,059}{z_i} \lg \left(a_i + K_{i/B} a_B^{z_i/z_B} + K_{i/C} a_C^{z_i/z_C} + \dots \right), \quad (7.10)$$

где z_i — заряд основного (потенциалопределяющего) иона; a_i, a_B, a_C — активности определяемого (i) и посторонних (В, С, ...) ионов соответственно; $K_{i/B}, K_{i/C}$ — потенциометрические коэффициенты селективности; z_B, z_C — заряды посторонних ионов.

Коэффициенты селективности ионоселективных электродов $K_{i/B}, K_{i/C}$ отражают относительное влияние посторонних ионов на потенциалы ионоселективных электродов по сравнению с основными ионами. Например, если $K_{i/B} = 1 \cdot 10^{-2}$ и заряды основного i и постороннего В ионов одинаковы, это означает, что для достижения одинаковых значений потенциалов электрода активность постороннего иона должна быть в 100 раз больше активности основного. Следовательно, в данном случае существенно мешать определению основного иона посторонние ионы В будут при их активности в 100 и более раз превышающей активность определяемого иона.

Характеристиками ионоселективного электрода являются: линейный диапазон электродной функции, крутизна электродной функции, селективность и время отклика.

Основная электродная функция выполняется в диапазоне активностей (концентраций) определяемого иона i , где зависимость потенциала от величины $-\lg a_i (pa_i)$ линейная (рис. 7.2). Этот диапазон зависит, прежде всего, от активности определяемого иона и природы мембраны.

Как правило, зависимость потенциала ионоселективного электрода от активности определяемого иона линейная в диапазоне $10^{-5} - 10^{-1}$ моль/л. Нижняя граница (10^{-5} моль/л и в ряде случаев выше) обусловлена, прежде всего, растворимостью мембраны. Для мембраны из труднорастворимых твердых солей (осадочных мембран) нижнюю границу диапазона можно оценить по произведению растворимости материала мембраны. Верхний предел линейного диапазона обычно связан с насыщением ионообменных центров мембраны. Электроды, для которых основная электродная функция линейна с угловым коэффициентом, равным $59/z_i$ мВ, называют *электродами с полной*, или *нерн-*

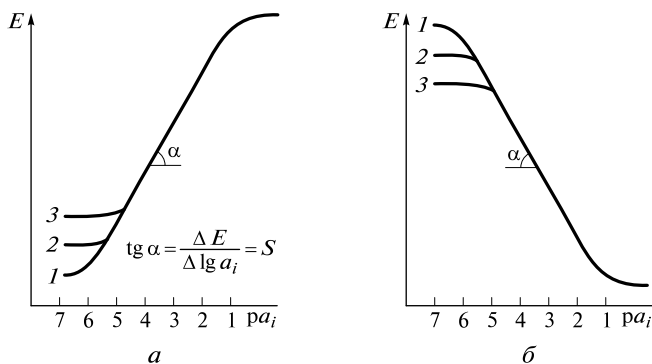


Рис. 7.2. Диапазон линейности электродной функции:

a — катионселективный электрод; *б* — анионселективный электрод; 1 — в отсутствие мешающих веществ; 2, 3 — в присутствии мешающих веществ (линия 3 соответствует большей концентрации мешающего компонента)

стовской, электродной функцией. Для таких электродов при изменении активности (концентрации) однозарядного иона в 10 раз потенциал электрода изменяется на 59 мВ (при температуре 25 °С). Если угловой коэффициент линейного участка меньше теоретического, то такие электроды называют *электродами с неполной электродной функцией*. Угловым коэффициентом линейного участка графика электродной функции называют *крутизной (S)*. Потенциал мембранного электрода в отсутствие мешающих веществ можно выразить следующим образом:

$$E_{\text{и.с.э}} = k' \pm S \lg a_i, \quad (7.11)$$

Обычно крутизна электродной функции составляет (при температуре 25 °С) для однозарядных ионов 53—58 мВ, для двухзарядных ионов 25—28 мВ.

Селективность электрода определяется его способностью реагировать на изменение активности (концентрации) определенных ионов. Чем меньше влияют посторонние вещества на потенциал ионоселективного электрода, тем более селективным этот электрод является. Как указано выше, для количественной оценки мешающего влияния посторонних ионов на потенциал ионоселективного электрода используют потенциометрический коэффициент селективности. Существует несколько способов определения коэффициентов селективности. Для мембран из малорастворимых солей его можно оценить по произведению растворимости. Например, для бромидселективного электрода на основе мембраны из бромида серебра оценить влияние хлорид- и иодид-ионов можно следующим образом: на поверхности мембраны из бромида серебра в присутствии ионов X^- ($X^- = \text{Cl}^-, \text{I}^-$) происходит реакция



В результате протекания реакции поверхность мембраны покрывается слоем другого (мешающего) галогенида серебра и на потенциал электрода оказывает влияние активность уже другого галогенида в растворе.

Константа равновесия этой реакции описывается уравнением

$$K_p = \frac{a(\text{Br}^-)a(\text{Ag}^+)}{a(\text{X}^-)a(\text{Ag}^+)} = \frac{K_s(\text{AgBr})}{K_s(\text{AgX})} \approx K_{\text{Br}^-/\text{X}^-}, \quad (7.13)$$

где $K_{\text{Br}^-/\text{X}^-}$ — коэффициент селективности, отражающий влияние постороннего иона (хлорида или иодида) на электродную функцию.

Коэффициенты селективности определяют, как правило, экспериментально, используя два метода. Первый метод называют *методом смешанных растворов*: измеряют потенциал электрода при постоянной активности мешающего иона a_k и переменной активности определяемого иона a_i и строят зависимость $E_{\text{и.с.э}} = f(-\lg a_i)$ (рис. 7.3). Точка пересечения линейных участков графика дает значение $-\lg a_i^*$ (или pa_i^*), по которому рассчитывают коэффициент селективности $K_{i/jk} = a_i/a_k$.

Второй метод называют *методом бионных растворов*: измерения проводят при переменных активностях каждого из ионов (определяемого и постороннего), причем активности выбирают одинаковыми. По полученным экспериментальным данным (рис. 7.4) находят коэффициенты селективности двумя способами. Согласно первому способу находят активности a_i и a_k , при которых электрод имеет одинаковый потенциал (потенциал E^* на рис. 7.4), тогда $K_{i/jk} = a_i/a_k$. Согласно второму способу находят потенциалы электрода E_1 , E_2 , которые он приобретает в растворе каждого из ионов с одинаковой активностью и рассчитывают $K_{i/jk} = (E_2 - E_1)/S$, где S — крутизна графика электродной функции.

Время отклика — это время достижения стационарного потенциала от момента погружения электрода в раствор.

При переносе ионоселективного электрода из раствора определяемого иона активностью a_1 в раствор того же иона активностью a_2 потенциал изменится от E_1 (для раствора активностью a_1) до E_2 (для раствора активностью a_2) не мгновенно, а постепенно. В зависимости от природы мембраны время отклика колеблется от нескольких секунд до нескольких минут. Для уменьшения времени отклика рекомендуется работать в перемешиваемых растворах.

Различают ионоселективные твердофазные электроды с фиксированными ионообменными центрами, электроды с подвижными носителями (с жидкостными мембранами) и активированные (сенсibilизированные) электроды. В первую группу входят твердофазные электроды с мембранами различных типов. Мембранами могут быть монокристаллы индивидуальных веществ, прессованные таблетки порошкообразных кристаллических веществ, керамические материалы. Такие мембраны называют гомогенными. Для изготовления гетерогенных мембран используют электродно-активные вещества, распреде-

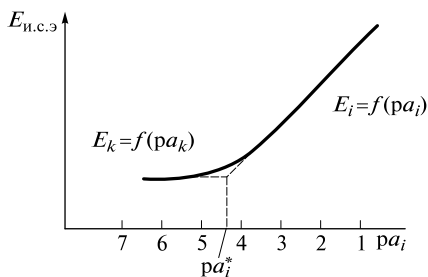
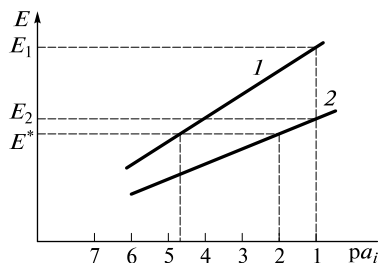


Рис. 7.3. Определение коэффициента селективности методом смешанных растворов ($a_k = \text{const}$)

Рис. 7.4. Определение коэффициента селективности методом бионных растворов:

1 — определяемый ион; 2 — посторонний ион



ленные в матрице из полимерных материалов. К этому же типу электродов относят и стеклянные электроды. Вторая группа электродов (с подвижными носителями) включает электроды с жидкостными ионоселективными мембранами. К третьей группе относят газочувствительные электроды и потенциометрические биосенсоры, например ферментные.

Наиболее важными электродно-активными соединениями, применяемыми для кристаллических мембран, являются галогениды и сульфид серебра(I), халькогениды двухвалентных металлов, трифторид лантана. Указанные материалы обладают при комнатной температуре ионной проводимостью, обусловленной способностью иона с наименьшим радиусом и зарядом перемещаться в кристаллической решетке. Для кристаллических мембран характерна высокая селективность. Мешающее действие посторонних веществ для таких мембран связано с образованием новых фаз на их поверхности.

Одним из наиболее совершенных электродных материалов является сульфид серебра(I), который является твердым электролитом, обладает чрезвычайно малой растворимостью ($PP(Ag_2S) \approx 10^{-51}$) и устойчивостью к действию окислителей и восстановителей. Ионоселективный электрод на основе сульфида серебра(I) обладает откликом к ионам серебра(I) в широком диапазоне концентраций (до 10^{-20} моль/л серебра(I) в комплексной форме), а также к сульфид-ионам. Определению с использованием этого электрода мешают только цианид-ионы и ионы ртути(II).

На основе смешанных электродно-активных материалов ($Ag_2S + CuS$, $Ag_2S + PbS$, $Ag_2S + CdS$ и др.) созданы электроды, селективные к ионам меди(II), свинца(II), кадмия и др.

Одним из наиболее известных и широко используемых электродов с твердой кристаллической мембраной является фторидселективный электрод. Мембрана этого электрода изготовлена из пластинки монокристалла трифторида лантана, активированного европием(II). Фторидселективный электрод (как и многие электроды первого поколения) содержит внутренний электрод сравнения (рис. 7.5)

В настоящее время электроды с кристаллическими мембранами изготавливают без внутреннего электрода сравнения, используя металлический контакт проводника и мембраны. Такие электроды называют твердотельными. Очевидно, что электроды с твердым контактом более удобны для работы, чем с внутренним раствором.

Стеклянные электроды, предназначенные для измерения рН, были первыми ионоселективными электродами. Основной чувствительной частью этого электрода является тонкая мембрана из стекла специального состава. Конст-

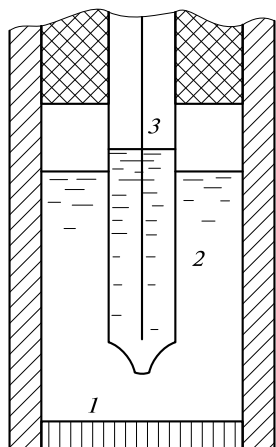


Рис. 7.5. Схема фторидселективного электрода:

1 — пластинка из LaF_3 ; 2 — внутренний раствор, содержащий $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 — внутренний электрод сравнения (хлоридсеребряный)

руктивно электроды со стеклянными мембранами не отличаются от других электродов с внутренним раствором и электродом сравнения. В зависимости от состава стекла электроды для измерения рН дают правильные результаты в определенном (от 0 до 12) диапазоне рН. Варьируя состав стекол, удалось получить стеклянные электроды для определения ионов натрия, калия, лития и др.

В качестве мембран этого типа электродов используют органический раствор ионообменников или «нейтральные переносчики», называемые еще ионофорами. Возникновение потенциалов на мембранах этого типа основано на равновесии распределения ионов между водной и органической фазами. Способность такой системы к селективному обмену определенными ионами зависит от образования в мембране ионных пар между активными центрами жидких ионообменников и определяемыми ионами.

Жидкие мембраны ионообменников (органическая мембранная фаза) содержат сильногидрофильные ионы (активные центры ионообменника) и противоположно заряженные определяемые ионы (противоионы). Примерами мембранных электродов этого типа являются кальцийселективный электрод на основе гидрофобных эфиров фосфорной кислоты, нитратный ионоселективный электрод на основе фенантролинового комплекса никеля(II), перхлоратный ионоселективный электрод с фенантролиновым комплексом железа(II) $\text{Fe}(\text{phen})_2^{3+}$ и др. (табл. 7.1).

Широко применяют ионоселективные электроды с мембранами, содержащими комплексы определяемого металла с сильногидрофильными молекулами макроциклических веществ (см. табл. 7.1).

Высокая селективность ионоселективных электродов на основе макроциклических «нейтральных переносчиков» — краун-эфиров, вероятно, обусловлена соответствием размера внутренней полости молекулы диаметру определяемого иона. Попадающие во внутреннюю полость определяемые ионы удерживаются в ней за счет ион-дипольных взаимодействий. Так, созданный на основе валиномицина калийселективный электрод пригоден для определения калия в присутствии 10^4 -кратного избытка ионов натрия.

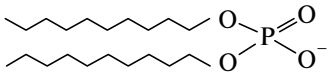
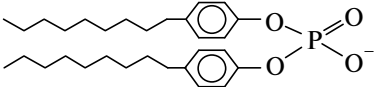
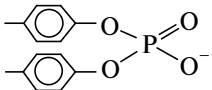
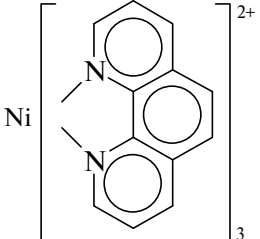
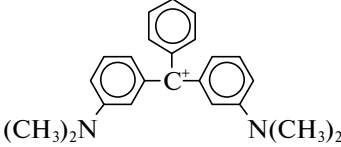
В настоящее время жидкостные электроды готовят на основе пленочных пластифицированных мембран. При их изготовлении в смесь для получения полимерной пленки добавляют электродно-активное вещество и органический растворитель. Диски полученной мембраны приклеивают к цилиндрическому корпусу электрода. Большинство таких электродов имеет внутренний электрод сравнения и внутренний водный раствор и конструктивно не отличаются от других электродов (сравните со стеклянным). Аналогичным образом изготавливают электроды без внутреннего электрода сравнения, которые

называют твердоконтактными. При их изготовлении платиновую проволоку или графитовый стержень погружают в соответствующие растворы для получения полимерной пленки мембраны на поверхности твердой подложки.

Принципиальное отличие газочувствительных и ферментных электродов от обычных ионоселективных — использование промежуточной химической реакции, т. е., строго говоря, эти электроды являются индикаторными к газам за счет образования определенных ионов. В результате реакции определяемого вещества образуются ионы, активность (концентрация) которых может быть измерена соответствующим ионоселективным электродом. Электрод этого типа (рис. 7.6) является комбинированным датчиком, конструктивно объединяющим ионоселективный и вспомогательный электроды, промежуточный (внутренний) электролит небольшого объема и газопроницаемую мембрану (или воздушную прослойку).

Таблица 7.1

Ионы ионообменников и «нейтральных переносчиков» некоторых ионоселективных электродов

| Активный центр | Определяемый ион |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
|  | Ca ²⁺ |
|  | Ca ²⁺ |
|  | Ca ²⁺ |
|  | NO ₃ ⁻ , BF ₄ ⁻ |
| <p>Fe[phen]₃²⁺ (phen — фенантролин)</p> | ClO ₄ ⁻ |
|  | NO ₃ ⁻ |
| <p>Валиномицин</p> | K ⁺ |

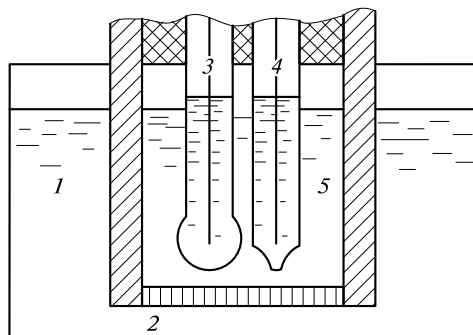
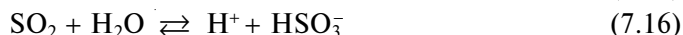
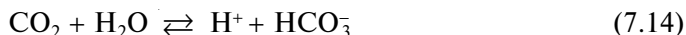


Рис. 7.6. Схема газоселективного электрода:

1 — анализируемый раствор; 2 — газопроницаемая мембрана; 3 — ионоселективный электрод; 4 — электрод сравнения; 5 — внутренний раствор

Действие газочувствительных электродов основано на протекании реакций с участием газов, например:



Ферментные электроды — это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. В основе работы электрода лежит ферментативная реакция:



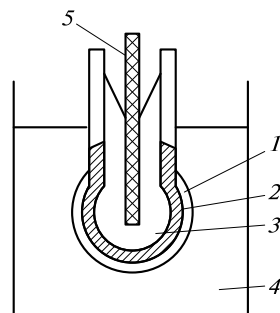
Таблица 7.2

Применение ферментных электродов

| Определяемое вещество (субстрат) | Фермент | Электрохимически активная частица | Индикаторный электрод | Диапазон концентрации, моль/л |
|----------------------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Пенициллин | Пенициллиназа | H_3O^+ | Стекланный рН-чувствительный | $10^{-4} - 10^{-2}$ |
| Мочевина | Уреаза | NH_4^+ NH_3 | Стекланный NH_4^+ -чувствительный NH_3 -газовый | $10^{-5} - 10^{-2}$ |
| Муравьиная кислота | Алкогольоксидаза | CO_2 | CO_2 -газовый | $10^{-4} - 10^{-2}$ |
| Глюкоза | Глюкозооксидаза | H_3O^+ | Стекланный рН-чувствительный | $10^{-3} - 10^{-1}$ |

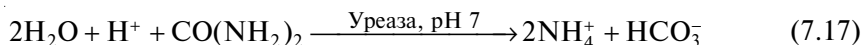
Рис. 7.7. Схема ферментного ионоселективного электрода для определения мочевины:

1 — гель, содержащий фермент уреазу; 2 — стеклянная NH_4^+ -селективная мембрана; 3 — внутренний стандартный раствор, содержащий ионы NH_4^+ ; 4 — субстрат; 5 — внутренний электрод сравнения



В результате этой реакции образуется частица, обуславливающая отклик электрода. Поэтому за изменением ее концентрации можно проследить с помощью ионоселективного электрода. Селективность ферментных электродов очень высока, поскольку каждый фермент катализирует только определенную реакцию. В табл. 7.2 приведены примеры использования ферментных электродов.

На рис. 7.7 приведена схема ферментного ионоселективного электрода для определения мочевины по уравнению



7.2.3. Выполнение потенциометрических измерений

Различают прямую потенциометрию и косвенную потенциометрию (или потенциометрическое титрование).

Ионометрия — это прямой экспрессный метод анализа, однако для получения правильных и воспроизводимых результатов измерений необходимы определенные условия.

При измерениях с ионоселективными электродами необходимо, чтобы определяемые вещества находились в растворах. Поскольку этим методом определяют в основном ионы, то преимущественно анализируют водные растворы. Для анализа газообразных проб необходимо пропустить их через соответствующий поглотительный раствор. Например, определение фторидов в воздухе проводят в растворах с использованием в качестве поглотительного раствора 0,1 М раствор гидроксида натрия. Твердые пробы, если они не растворяются в воде, переводят в раствор различными методами. Для получения надежных результатов необходимо обеспечить оптимальные условия измерений. К наиболее важным факторам, влияющим на правильность и воспроизводимость измерений, относятся: рН раствора, ионная сила, наличие посторонних веществ и температура раствора.

Работа ионоселективных электродов зависит от кислотности раствора. Это связано с тем, что в кислых растворах могут протекать химические реакции с образованием ионов или соединений, на которые электрод не реагирует. Например, в кислых растворах образуются ионы HS^- и газообразный H_2S , которые не определяются сульфидселективным электродом. Образование мало-

диссоциируемых HF и HF_2 в кислых растворах приводит к систематическим погрешностям, так как фторидселективный электрод на них не реагирует. В щелочной среде на поверхности фторидселективного электрода (мембрана которого представляет собой монокристалл трифторида лантана) образуется гидроксид $\text{La}(\text{OH})_3$, и основная электродная функция нарушается. В связи с этим при использовании ионоселективных электродов рекомендуется проводить измерения в некотором оптимальном интервале значений рН, применяя буферные растворы.

Ионная сила раствора влияет на коэффициенты активности анализируемых ионов, а также на диффузионный потенциал (потенциал жидкостного соединения). Поэтому ионную силу всех растворов для данной серии измерений необходимо поддерживать постоянной в диапазоне от 0,1 до 2,0 моль/л.

При наличии посторонних веществ, которые оказывают существенное влияние на потенциалы ионоселективных электродов, их необходимо удалить из раствора или замаскировать. Отделить мешающие вещества можно на стадии подготовки пробы к анализу. Маскирование примесей в исследуемом растворе проводят с помощью подходящих реагентов. Наиболее рациональным является приготовление раствора, который мог бы одновременно использоваться для установления оптимальных значений рН и поддержания ионной силы. Обычно такие многофункциональные растворы называют буферными растворами для установления общей ионной силы. Примером такого раствора является раствор для определения фторид-ионов, в состав которого входят: ацетатный буферный раствор (рН \approx 6), нитрат калия для поддержания постоянной ионной силы и цитрат калия для маскирования ионов некоторых металлов, в частности ионов железа(III) и алюминия(III).

Обычно термостатировать растворы с точностью до $\pm 0,1$ °С необходимо только при измерениях, требующих повышенной точности (например, при определении констант равновесия). Если температура в процессе измерений меняется не более чем на 0,5—1,0 °С, то можно обходиться без термостатирования.

Как правило, ионометрию используют для определения концентраций, а не активностей ионов в растворе. Учитывая, что диффузионный потенциал и ионная сила в серии измерений постоянны, а следовательно постоянен коэффициент активности определяемого иона, уравнение для ионоселективного электрода можно выразить следующим образом:

$$E_{\text{и.с.э}} = k \pm S \lg C(\text{M}), \quad (7.18)$$

где $C(\text{M})$ — концентрация определяемого иона М; S — крутизна графика электродной функции.

Уравнением (7.18) нельзя непосредственно воспользоваться для определения $C(\text{M})$ по значению $E_{\text{и.с.э}}$, так как неизвестны постоянная k и значение крутизны S . Поэтому для количественных определений используют различные приемы градуировки. Независимо от используемого метода градуировки в ионометрии общепринятым условием является максимальная близость анализируемого и стандартных растворов по составу (рН, ионной силе, содержанию посторонних веществ).

Наиболее простым, но и менее надежным является использование для определения одного стандартного раствора. В этом случае крутизна электродной функции должна быть известна или определена заранее. Тогда проводят два

измерения — одно с анализируемым раствором ($E_x = k \pm S \lg C(M)_x$) и второе со стандартным раствором ($E_{ст} = k \pm S \lg C(M)_{ст}$), вычисляют S :

$$\Delta E = E_{ст} - E_x = \pm S \lg \frac{C(M)_x}{C(M)_{ст}}. \quad (7.19)$$

Для уменьшения погрешностей при градуировке по одному стандартному раствору концентрацию его выбирают как можно ближе к концентрации исследуемого раствора.

Более надежным является метод, основанный на использовании двух стандартных растворов. В этом случае проводят измерения потенциала индикаторного электрода в исследуемом (E_x) и в двух стандартных растворах (E_1, E_2). Концентрацию стандартных растворов $C(M)_{ст1}, C(M)_{ст2}$ выбирают таким образом, чтобы $C(M)_{ст2} > C(M)_x > C(M)_{ст1}$. Получают три уравнения:

$$E_x = k \pm S \lg C(M)_x, \quad (7.20)$$

$$E_1 = k \pm S \lg C(M)_{ст1}, \quad (7.21)$$

$$E_2 = k \pm S \lg C(M)_{ст2}. \quad (7.22)$$

Тогда из уравнений (7.21), (7.22) следует

$$S = \frac{E_2 - E_1}{\lg C(M)_{ст2} - \lg C(M)_{ст1}} = \frac{\Delta E}{\Delta \lg C(M)_{ст}}. \quad (7.23)$$

Далее находят $\Delta E_1 = E_x - E_1$ или $\Delta E_2 = E_x - E_2$ и рассчитывают $C(M)_x$, как и в первом случае.

Пример 7.1. При определении ионов натрия в минеральной воде с использованием натрийселективного электрода были получены следующие данные измерений потенциала: в пробе анализируемой воды потенциал электрода (E_x) равен 28,6 мВ; при измерении в стандартных растворах концентрацией натрия 10,0 (C_1) и 2,0 (C_2) мг/л — соответственно $E_1 = 38,6$ мВ и $E_2 = 1,6$ мВ. Рассчитайте концентрацию ионов Na^+ в анализируемой пробе минеральной воды.

Решение. По данным измерений потенциала в двух стандартных растворах рассчитывают крутизну электродной функции (S):

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta \lg C} = \frac{E_1 - E_2}{\lg C_1 - \lg C_2} = \frac{37,0}{\lg 10,0 - \lg 2,0} = 52,9 \text{ мВ}, \quad (7.24)$$

тогда

$$C(\text{Na}^+)_x = C(\text{Na}^+)_1 \frac{1}{10^{\Delta E_1/S}} = \frac{10,0}{10^{10,0/52,9}} = 6,5 \text{ мг/л}, \quad (7.25)$$

$$\Delta E_1 = E_1 - E_x = 38,6 - 28,6 = 10,0 \text{ мВ};$$

по другому стандарту

$$C(\text{Na}^+)_x = C(\text{Na}^+)_2 \frac{1}{10^{\Delta E_2/S}} = \frac{2,0}{10^{-27,0/52,9}} = 6,5 \text{ мг/л}, \quad (7.26)$$

$$\Delta E_2 = E_2 - E_x = 1,6 - 28,6 = -27,0 \text{ мВ}.$$

Если содержание определяемого компонента в анализируемом растворе варьирует в широком диапазоне концентраций и состав проб известен, то для определений используют градуировочный график. В этом случае во все исследуемые растворы вводят буферный раствор для установления общей ионной силы, проводят измерения и строят график в координатах $E_{\text{и.с.э}} = f(pC(M))$.

При анализе сложных по составу растворов рекомендуется использовать метод стандартных добавок. Этот метод основан на измерении потенциала в исследуемом растворе до (E_x) и после (E_1) введения в этот раствор объемом V_0 известного объема $V_{\text{ст}}$ стандартного раствора концентрацией $C_{\text{ст}}$. Тогда для исследуемого раствора получим

$$E_x = k \pm S \lg C(M)_x. \quad (7.27)$$

После введения добавки имеем

$$E_1 = k \pm S \lg \frac{C_{\text{ст}}V_{\text{ст}} + C_xV_0}{V_{\text{ст}} + V_0}, \quad (7.28)$$

где $C_{\text{ст}}$, $V_{\text{ст}}$ — соответственно концентрация и объем стандартного раствора; C_x , V_0 — соответственно концентрация определяемого компонента и объем исследуемого раствора.

Вычитая из (7.28) уравнение (7.27) и решая относительно C_x , получим

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_0} \frac{1}{10^{\Delta E/S} - \frac{V_0}{V_{\text{ст}} + V_0}}, \quad (7.29)$$

где $\Delta E = E_1 - E_x$.

Крутизну электродной функции находят из дополнительных измерений. Можно использовать этот прием, вводя несколько стандартных добавок. В таком случае крутизну электродной функции рассчитывают по данным измерений после введения не менее двух добавок.

Пример 7.2. Для определения фторид-ионов отобрали пробу раствора объемом $V_0 = 50,0$ мл и измерили потенциал фторидселективного электрода E_x , который оказался равен 85,5 мВ. При введении в эту пробу $V_1 = 0,20$ мл и $V_2 = 2,00$ мл стандартного раствора фторида концентрацией $C(F^-)_{\text{ст}} = 50,0$ мг/л потенциал электрода составил соответственно $E_1 = 75,5$ мВ и $E_2 = 20,5$ мВ. Рассчитайте концентрацию фторида $C(F^-)_x$ в растворе.

Решение. По результатам измерений потенциала электрода при введении двух добавок стандартного раствора вычислим крутизну электродной функции $S = \Delta E = E_1 - E_2 = 75,5 - 20,5 = 55,0$ мВ.

Согласно уравнению (7.29) находим

$$C(F^-)_x = C(F^-)_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}} + V_0} \frac{1}{10^{\Delta E_1/S} - \frac{V_0}{V_{\text{ст}} + V_0}}, \quad (7.30)$$

учитывая, что $V_{ст} \ll V_0$, получим

$$C(F^-)_x = C(F^-)_{ст} \frac{V_{ст1}}{V_0 (10^{\Delta E_1/S} - 1)} = 50,0 \frac{0,20}{50,0 (10^{10,0/55,0} - 1)} = 0,38 \text{ мг/л}, \quad (7.31)$$

где $\Delta E_1 = E_x - E_1 = 85,5 - 75,5 = 10,0 \text{ мВ}$.

Прямая потенциометрия с ионоселективными электродами (ионометрия) является одним из наиболее простых, надежных и доступных методов анализа водных растворов.

Наиболее широкой областью применения ионометрии являются гидрохимические исследования объектов окружающей среды. Это в первую очередь определение концентраций катионов в различных водах. Ионометрия также широко используется для контроля состава минерального сырья, почв, технологических растворов, сбросных сточных вод, в медико-биологических исследованиях.

Различные ионоселективные электроды применяют при изучении химических равновесий (определении констант устойчивости комплексных соединений, произведений растворимости и др.). Ионоселективные электроды используют также для изучения кинетики химических реакций.

Ионометрия признается почти идеальным методом анализа водных растворов и проб, которые либо сами растворимы, либо содержат растворимые в водных растворах вещества. Преимуществами ионометрии являются низкая стоимость аппаратуры, простота измерений в сочетании с экспрессностью, хорошей воспроизводимостью и правильностью анализа.

Способность ионоселективных электродов измерять не концентрацию, а активность обусловила их широкое использование для изучения процессов комплексообразования. Кроме того, эта особенность важна для биологических растворов, так как в процессах жизнедеятельности биологических организмов особую роль играет изменение активности ряда ионов (натрия, калия, кальция, водорода, хлорид-ионов и др.). Используется ионометрия и для определения различных биологически активных и лекарственных препаратов, а также ферментов.

Однако не следует переоценивать возможности ионометрии. Для многих соединений (особенно органических) индикаторные электроды еще не созданы. Кроме того, получение правильных результатов измерений требует знания состава анализируемого раствора, что затруднительно для сложных многокомпонентных объектов.

7.2.4. Потенциометрическое титрование

Зависимость потенциала индикаторного электрода от состава раствора используют для нахождения объема титранта в конечной точке титрования. Для этого добавляют титрант порциями и последовательно измеряют потенциалы. Основным достоинством потенциометрического титрования в отсутствие тока ($I = 0$) является повышенная точность, особенно при определениях в мутных и окрашенных растворах. Для потенциометрического титрования используют

различные химические реакции — кислотно-основные, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления. До точки эквивалентности потенциал определяется одной индикаторной реакцией, после ее достижения — другой. К этим реакциям предъявляют те же требования, что и в титриметрических методах с использованием индикаторов. Существенное изменение потенциала (ЭДС) наблюдается вблизи точки эквивалентности. На скачок титрования влияет ряд факторов: погрешность определения точки эквивалентности, концентрация веществ, константа равновесия реакции, ионная сила раствора и др. Оценки показывают, что скачок титрования ~ 10 мВ для определения конечной точки титрования с погрешностью не более $\pm 1\%$ достигается при концентрациях определяемого компонента $10^{-3} - 10^{-1}$ моль/л для химических реакций с константой равновесия не менее $10^4 - 10^6$.

Дифференциальное (раздельное) потенциометрическое титрование компонентов смеси возможно, если константы равновесия химических реакций отличаются не менее чем в 10^4 раз.

При проведении кислотно-основных реакций в качестве индикаторного можно применять любой электрод с рН-функцией. Чаще всего для этих целей используют стеклянный электрод (относящийся к мембранным). Индикаторным электродом при использовании окислительно-восстановительных реакций служит платиновый электрод. В осадительном титровании при определении галогенид-ионов ионами серебра(I) используют серебряный электрод. Ионоселективные электроды можно использовать в качестве индикаторных для титрования, если их потенциал обратим по отношению к определяемому иону или титранту. Если для этих ионов не известен ионоселективный электрод, то применяют соответствующий индикатор. Например, ионы железа(III) можно оттитровать раствором ЭДТА с использованием фторидселективного электрода, если добавить к анализируемому раствору небольшое количество фторида калия.

Конечную точку титрования в потенциометрическом титровании находят различными способами. Для графического нахождения конечной точки титрования строят кривую титрования в интегральной форме, в виде первой или второй производной (рис. 7.8). Кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности при равенстве числа электронов в обеих полуреакциях.

Потенциометрическое титрование в отсутствие тока ($I = 0$) при работе с необратимыми редокс-парами затруднительно из-за неустойчивого потенциала рабочего электрода. В таких случаях потенциометрическое титрование проводят при малых

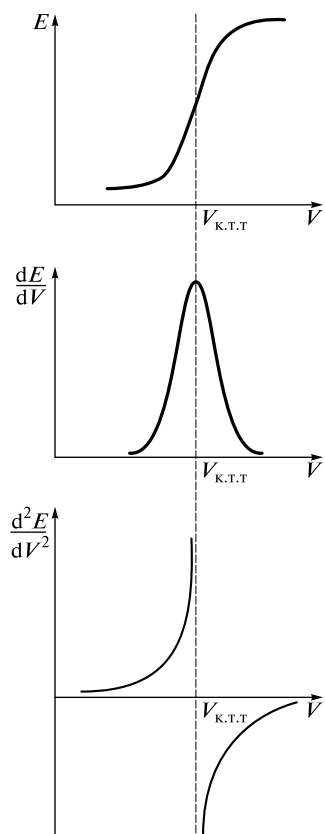


Рис. 7.8. Графические способы нахождения конечной точки титрования

токах ($I \neq 0$). Это позволяет ускорить процесс и получить устойчивое значение измеряемой разности потенциалов ΔE . Можно использовать один индикаторный электрод или два поляризуемых электрода (без электрода сравнения). Форма кривых титрования в координатах $\Delta E = f(V)$ зависит от обратимости систем вещество — титрант.

За конечную точку титрования принимают точку, отвечающую максимальному наклону кривой. При большом скачке титрования такое допущение не приводит к высокой погрешности определения конечной точки титрования.

Используется и другой прием нахождения конечной точки титрования — титрование до заданного потенциала. Предварительно проводят титрование и оценивают потенциал в конечной точке по кривой титрования. Иногда потенциал (или pH), до которого необходимо титровать, можно рассчитать. Наиболее часто титрование до заданного значения потенциала используют в автоматических потенциометрических титраторах.

7.3. Вольтамперометрические методы анализа

7.3.1. Общие сведения

Вольтамперометрия — электрохимический метод анализа, основанный на интерпретации зависимости между силой тока в цепи электролитической ячейки и напряжением (потенциалом). Различают прямую и косвенную вольтамперометрию. Косвенную вольтамперометрию называют амперометрическим титрованием.

Для осуществления вольтамперометрических измерений в ячейку с исследуемым раствором помещают индикаторный микроэлектрод (электрод с малой площадью поверхности) и вспомогательный электрод, потенциал которого остается практически неизменным при электролизе, поэтому его можно использовать в качестве электрода сравнения. На индикаторном микроэлектроде происходит восстановление или окисление определяемых электрохимически активных веществ, ранее называемых депольризаторами.

В качестве индикаторных электродов используют стационарные и вращающиеся металлические (ртуть, платина, золото) и углеродные (графит, стеклоуглерод, углеситалл) микроэлектроды, а также капающий ртутный электрод. Вольтамперометрия с капающим ртутным электродом называется полярографией (или полярографическим методом анализа). Этот метод был предложен в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским. За заслуги в области полярографии Я. Гейровскому присуждена Нобелевская премия.

Особенностью вольтамперометрии является то, что сила тока в цепи зависит от процессов, происходящих на микроэлектроде. При этом за время измерения электролизу подвергается малая доля определяемого вещества. Поэтому для одной и той же порции раствора можно получить хорошо воспроизводимые результаты измерений.

Электролиз на индикаторном микроэлектроде происходит вследствие того, что этому электроду сообщается потенциал, значение которого существенно отличается от равновесного.

Вольтамперометрические методы анализа разделяют на классические и релаксационные. В классических методах потенциал индикаторного электрода меняется во времени медленно, и протекающие процессы близки к равновесным. В релаксационных методах в равновесной системе резко изменяют потенциал электрода или ток и изучают поведение электрода при переходе из неравновесного состояния, вызванного указанными выше внешними причинами, в равновесное.

К классическим методам относится полярография постоянного тока с малой скоростью (1—5 мВ/с) развертки напряжения. Методы импульсной и переменноточковой полярографии являются примерами релаксационных методов.

7.3.2. Постоянноточковая полярография

Постоянноточковая полярография основана на изучении зависимости между силой постоянного тока и напряжением, подаваемым на электроды при электролизе раствора, содержащего определяемые вещества.

В качестве индикаторного электрода в полярографии используют ртутный капающий электрод. Его формирование обеспечивает хорошую воспроизводимость площади поверхности и ее постоянное обновление. Ртутный капающий электрод можно использовать в достаточно широкой области потенциалов (от $-1,5$ до $+0,4$ В): катодная область ограничена выделением водорода за счет восстановления ионов H^+ , анодная область — электродной реакцией окисления ртути. В ходе полярографических определений потенциал ртутного капающего электрода изменяется линейно с небольшой скоростью.

Микроэлектрод, через который протекает ток и потенциал которого изменяется в процессе измерения, называют *поляризуемым электродом*. Ртутный капающий электрод формируется в виде небольших по размеру капелек ртути, вытекающих из стеклянного капилляра малого диаметра. Ртуть попадает в капилляр из напорного резервуара. Электрод помещают в анализируемый раствор вместе со вспомогательным электродом, который также называют противозлектродом. Сосуд с анализируемым раствором, в который помещают электроды, называют *электролизером* (или *полярографической ячейкой*, в данном случае — двухэлектродной).

В качестве вспомогательных электродов в полярографии часто используют насыщенный каломельный электрод с большой поверхностью (макроэлектрод) или в простейшем случае применяют слой ртути на дне полярографической ячейки (донную ртуть). В двухэлектродной ячейке этот электрод выполняет две функции: является одним из электродов для осуществления электролиза (вспомогательным электродом) и электродом, по отношению к которому измеряют потенциал ртутного капающего электрода (т.е. является электродом сравнения). Потенциал такого электрода в ходе электролиза остается практически постоянным, поэтому электрод называют неполяризуемым.

Принципиальная схема простой полярографической установки приведена на рис. 7.9. Постоянное напряжение (2—4 В) от источника питания подается на концы переменного резистора (реохорда). При перемещении подвижного

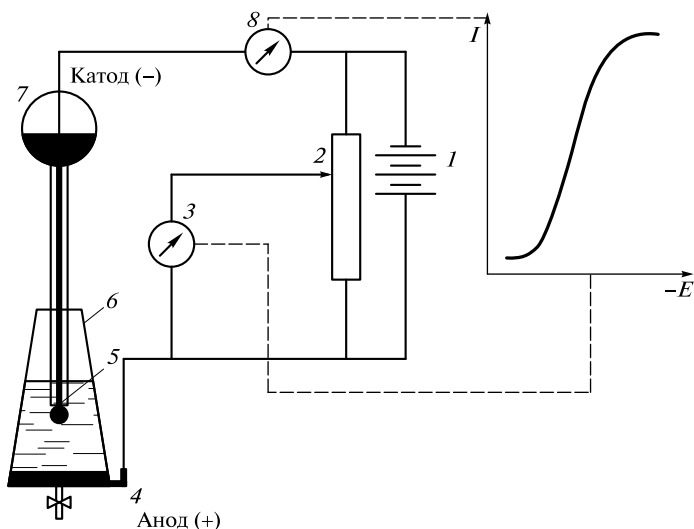


Рис. 7.9. Схема полярографической установки:

1 — источник напряжения; 2 — реохорд; 3 — вольтметр; 4 — анод (донная ртуть); 5 — ртутный капающий электрод; 6 — ячейка; 7 — катод; 8 — гальванометр

контакта по реохорду происходит изменение подаваемого на электроды напряжения. Прилагаемое к ячейке напряжение (U) определяется соотношением

$$U = E_a - E_k + IR, \quad (7.32)$$

где E_a — потенциал анода; E_k — потенциал катода; I — сила тока; R — сопротивление раствора.

В полярографии к анализируемому раствору добавляют электролит, не принимающий участия в электродной реакции, так называемый индифферентный электролит (или фон). Добавление фона обеспечивает сравнительно низкое (200—400 Ом) сопротивление раствора. При силе тока 10^{-7} — 10^{-5} А, которая обычно используется при измерениях, значение IR мало и им можно пренебречь. Потенциал электрода сравнения (макроэлектрода) остается постоянным при прохождении малого тока. Поскольку поляризация анода мала, приложенное к ячейке напряжение равно потенциалу ртутного капающего электрода, т.е. $U = -E_k$, если индикаторный электрод является катодом.

При анализе растворов, обладающих большим сопротивлением, например в органических растворителях, приведенное соотношение между напряжением и потенциалом микроэлектрода не выполняется. В этих случаях используют трехэлектродные ячейки, в которых функции вспомогательного электрода и электрода сравнения выполняют самостоятельные электроды, а также специальные устройства.

Графическая зависимость $I = f(E)$ называется *вольтамперограммой* (в случае ртутного капающего электрода — *полярограммой*). Характерный график зависимости силы тока от потенциала ртутного капающего электрода получается при наличии в анализируемом растворе ионов или электрохимически активных веществ, способных восстанавливаться (рис. 7.10). На рис. 7.9 и далее приведены полярограммы в схематическом (условном) виде, в частности от-

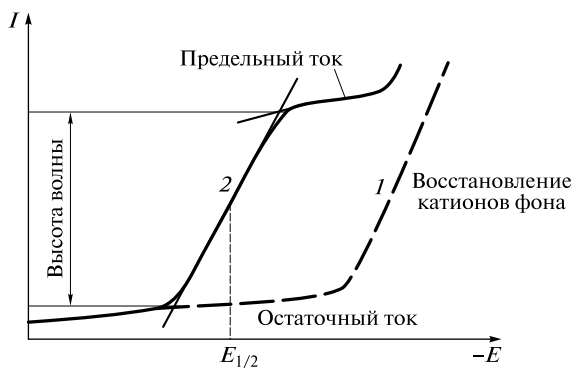


Рис. 7.10. Полярограмма фона (1) и электрохимически активного вещества (2)

существуют осцилляции тока, характерные для ртутного капаящего электрода, более резко выражена форма сигналов, катодные токи (как принято в литературе) условно считают положительными и т. д.

Полярограмма состоит из трех характерных участков. При потенциалах, недостаточных для протекания электродной реакции, через ячейку протекает небольшой по силе ток, называемый *остаточным*. Причины возникновения этого тока будут рассмотрены далее. Второй участок полярограммы начинается при потенциалах ртутного капаящего электрода, достаточных для восстановления определяемого катиона или вещества. Через электроды начинает протекать ток, обусловленный восстановлением частиц на рабочем электроде, называемый *фарадеевским током*. Отметим, что фарадеевский ток пропорционален скорости превращения определяемого вещества на электроде. В соответствии с законом Фарадея количество реагирующего на электроде вещества пропорционально количеству электричества, которое в свою очередь определяется силой протекающего тока. Поэтому скорость электродной реакции оказывается пропорциональной силе тока.

Увеличение силы тока с ростом потенциала происходит до некоторого предельного значения. При этом сила тока (пропорциональна скорости электродной реакции) достигает максимального значения и после этого почти не зависит от потенциала. Этот ток называют *предельным*. Кривая $I = f(E)$ по форме напоминает ступеньку или волну и называется *полярографической волной*. Разность между предельным током и током перед волной (остаточным током) называют *высотой волны*. Обычно высота волны зависит от концентрации анализируемого (электрохимически активного) компонента в растворе. Большинство аналитических методик полярографического анализа основано на линейной зависимости высоты волны от концентрации определяемого вещества.

В зависимости от стадии, определяющей скорость электродного процесса, предельный ток может контролироваться процессами массопереноса (диффузией) или электрохимической кинетики — скоростью гетерогенных процессов переноса электрона. Кроме того, перед электрохимической стадией или после нее могут протекать кинетические, каталитические или адсорбционные процессы. Подробнее природа предельного диффузионного тока будет рассмотрена далее.

Кроме высоты волны важным параметром полярографической кривой является *потенциал полуволны* ($E_{1/2}$) — потенциал, соответствующий половине высоты волны. В отличие от высоты волны потенциал полуволны не зависит от концентрации определяемого вещества, но сильно зависит от его природы и наличия процессов комплексообразования. Иногда значения $E_{1/2}$ и стандартного окислительно-восстановительного потенциала определяемого вещества существенно не отличаются. Это позволяет составить таблицы потенциалов полуволн определяемых веществ на различных фонах и использовать эти значения для качественного анализа. При наличии в растворе нескольких электрохимически активных веществ с разными значениями $E_{1/2}$ на полярограмме могут наблюдаться несколько волн, каждая из которых отвечает восстановлению определенного компонента.

Для характеристики полярографической кривой важна также ее форма, т. е. наклон восходящей ветви волны к оси потенциалов. Этот наклон зависит от числа электронов, принимающих участие в электродном процессе, а также от скорости переноса электронов (см. понятие об обратимых и необратимых процессах).

Таким образом, в указанном варианте полярографического анализа получают кривые, характеризующиеся двумя параметрами, один из которых (высота волны) пропорционален концентрации, другой ($E_{1/2}$) зависит от природы определяемого вещества и среды (растворителя, pH состава и фона, наличия комплексообразующих веществ и др.).

Электродные процессы, используемые в полярографии, связаны с переносом электронов через границу раздела электрод — раствор и являются гетерогенными. При этом происходят электрохимические превращения, которые подчиняются закону Фарадея и называются фарадеевскими. Однако не весь ток расходуется на разряд электрохимически активного вещества (деполяризатора). В области потенциалов, где регистрируется полярографическая кривая, на границе раздела раствор — электрод происходят и другие процессы. Наличие этих процессов приводит к возникновению токов, которые называются *нефарадеевскими*; они не зависят от концентрации определяемых компонентов и являются помехой.

Наличие *остаточного тока* $I_{\text{ост}}$ (см. рис. 7.10) обусловлено двумя причинами. Первая — это восстановление следовых количеств примесей, почти всегда присутствующих в растворах: кислорода и ионов тяжелых металлов, содержащихся в растворителе и фоновом электролите. Обычно концентрация этих примесей настолько мала, что их восстановление не дает четких волн, но вносит определенный вклад в наблюдаемый остаточный ток. Эта составляющая остаточного тока называется фарадеевской (I_F). Фарадеевская составляющая остаточного тока обычно невелика и ее можно уменьшить, используя чистые растворители, реактивы и тщательно удаляя растворенный кислород.

Вторая причина связана с возникновением *емкостного тока* (I_C), называемого также током заряжения, или конденсаторным током. Этот ток не связан с разрядом частиц на поверхности электрода и является нефарадеевским. При полярографическом определении малых концентраций компонентов емкостный ток является основной составляющей остаточного тока. По своему поведению граница раздела электрод — раствор аналогична конденсатору. Возникновение тока заряжения (конденсаторного) связано с формированием на

границе ртутная капля — раствор двойного электрического слоя без переноса электронов через границу раздела ртуть — раствор. При образовании двойного электрического слоя происходит направленное движение заряженных частиц к поверхности раздела электрод — раствор. Со стороны электрода (ртутной капли) этими заряженными частицами будут электроны, а со стороны раствора — соответствующие ионы. Заряд электрода по отношению к раствору может быть положительным или отрицательным. В первом случае часть электронов в ртути будет направленно двигаться от поверхности в глубь ртутной капли, во втором случае — к поверхности ртути. При увеличении отрицательного потенциала электрода происходит почти линейное возрастание емкостной составляющей остаточного тока, так как он совпадает по направлению с катодным током.

Как было отмечено ранее, при аналитическом определении необходимо учитывать остаточный ток, так как по отношению к предельному диффузионному току (сигналу) он является помехой. Так, для раствора концентрацией определяемого вещества 10^{-3} моль/л емкостный ток невелик, и остаточным током можно пренебречь. Если же концентрация определяемого вещества равна 10^{-5} моль/л, то влиянием уже пренебречь нельзя. Очевидно, что если в первом случае остаточным током можно пренебречь, то во втором случае определить полезную составляющую трудно.

В простейшем случае можно выделить три стадии электродного процесса:

- 1) подход деполяризатора к электроду;
- 2) перенос электронов, т.е. собственно электрохимическая стадия разряда — ионизации;
- 3) отвод продуктов электродной реакции от поверхности электрода.

Электродные процессы (реакции) могут осложняться химическими стадиями, протекающими до или после электрохимической стадии, а также сопровождаться адсорбционными явлениями на поверхности электрода. Как и для любой многостадийной химической реакции, скорость электродной реакции определяется наиболее медленной стадией, лимитирующей общую скорость процесса. В полярографии наличие определенной лимитирующей стадии электродного процесса отражается на значении предельного тока, форме волны и ее положении на оси потенциалов.

Напомним, что предельный ток достигается, когда потенциал электрода достаточен для разряда практически всех частиц определяемого вещества, находящихся у поверхности электрода. При этом ток (скорость электродной реакции) имеет максимальное значение и почти не зависит от потенциала (см. рис. 7.10). Следовательно, в области потенциалов, соответствующих предельному току, стадия разряда (т.е. переноса электронов) не является лимитирующей.

Информация о природе предельного тока в значительной степени определяет аналитические возможности метода.

Доставка электрохимически активного вещества из глубины раствора к поверхности электрода (массоперенос) может осуществляться путем:

- 1) диффузии, пропорциональной градиенту концентрации;
- 2) миграции (за счет движения заряженных частиц под действием электрического поля);
- 3) переноса вещества при перемешивании или вращении электрода.

В полярографических методах желательно, чтобы массоперенос контролировался диффузией. В этом случае наблюдаемые явления более просты и легче интерпретируются. Обычно исследуемые растворы при получении полярограмм не перемешивают. В некоторых случаях, однако, наблюдаются осложнения при регистрации полярографических кривых (образование максимумов).

В отсутствие перемешивания заряженные частицы (например, катионы) движутся к поверхности электрода за счет диффузии и миграции. Тогда максимальная скорость электродного процесса, выраженная через предельный ток (I_n), является суммой двух составляющих: тока, контролируемого диффузией (I_d), и тока, контролируемого миграцией (I_m):

$$I_n = I_d + I_m. \quad (7.33)$$

Для устранения миграционного тока к анализируемому раствору добавляют так называемый индифферентный электролит (фон). В качестве фоновых электролитов используют хорошо диссоциирующие вещества, ионы которых разряжаются при достаточно высоких отрицательных потенциалах.

Концентрация фона должна превышать концентрацию определяемого компонента не менее чем в 50—100 раз. В присутствии электролита под действием электрического поля будут перемещаться только ионы фона. В таком случае миграция частиц определяемого вещества будет устранена. Введение фонового электролита, кроме того, может сопровождаться комплексообразованием (происходит смещение потенциала $E_{1/2}$ к более отрицательным значениям) и повышать электропроводность раствора, что позволяет в ряде случаев работать с двухэлектродной полярографической ячейкой.

Предельный ток при добавлении фона может изменяться или не изменяться в зависимости от знака заряда частиц деполяризатора. Рекомендуем самостоятельно решить, как повлияет добавление фона на предельный ток при восстановлении катионов, анионов и незаряженных частиц (например, молекул органических веществ, H_2O_2 и др.).

Таким образом, при исключении конвекции и миграции перенос разряжающихся частиц деполяризатора к поверхности электрода осуществляется только за счет диффузии. Скорость диффузии ($v_{\text{диф}}$) пропорциональна разности концентраций в объеме раствора и у поверхности электрода:

$$v_{\text{диф}} = K(C_0 - C_s), \quad (7.34)$$

где K — коэффициент пропорциональности; C_0 , C_s — концентрация деполяризатора в объеме раствора и у поверхности электрода соответственно.

Заметим, что значение C_s уменьшается по мере изменения потенциала электрода, а следовательно, сила тока, лимитируемая диффузионным массопереносом, возрастает (см. рис. 7.10, подъем тока на полярографической волне). При наложении отрицательного потенциала концентрация деполяризатора в приэлектродном слое C_s становится близкой к нулю по сравнению с концентрацией в объеме раствора. В таком случае скорость диффузии и, следовательно, ток становятся постоянными.

Количественная зависимость диффузионного тока от различных факторов (при температуре 25 °С) достаточно хорошо описывается уравнением *Ильковича*:

$$\bar{I}_d = knD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_0, \quad (7.35)$$

где \bar{I}_d — средний диффузионный ток, мкА; k — произведение нескольких констант, см · с⁻¹ ($k = 607$ см · с⁻¹ при температуре 25 °С); n — число электронов, принимающих участие в электродном процессе; D — коэффициент диффузии определяемого вещества, см² · с⁻¹; m — масса ртути, вытекающей из капилляра в единицу времени, мг · с⁻¹; t — период капания, с; C_0 — концентрация деполяризатора, ммоль · дм⁻³.

При работе с одним и тем же капилляром и сохранении неизменной высоты столба ртути значения m , t остаются постоянными, тогда уравнение (7.35) принимает вид

$$\bar{I}_d = KC_0, \quad (7.36)$$

где K — константа.

Это наиболее важное следствие из уравнения Ильковича, лежащее в основе количественных полярографических определений.

Линейный характер зависимости предельного тока (высоты волны) от концентрации определяемого вещества в интервале 10⁻⁵—10⁻² моль/л является одним из признаков того, что предельный ток является диффузионным. Для доказательства диффузионной природы предельного тока используют также его зависимость от высоты столба ртути (H_{Hg}). Высота ртутного столба (H_{Hg}) — это расстояние между верхним уровнем ртути в резервуаре и кончиком капилляра, из которого вытекает ртуть и формируется ртутный капающий электрод. Поскольку значение m прямо пропорционально высоте ртутного столба, а значение t обратно пропорционально этой величине, подстановка в уравнение Ильковича дает

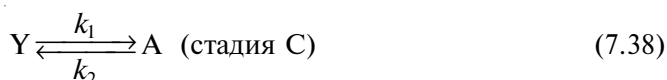
$$\bar{I}_d \sim m^{2/3}t^{1/6} \sim H_{\text{Hg}}^{2/3}H_{\text{Hg}}^{-1/6} = H_{\text{Hg}}^{1/2}. \quad (7.37)$$

Следовательно, предельный ток, контролируемый диффузией, пропорционален корню квадратному из высоты столба ртути.

Характерным также является влияние температуры на диффузионный ток. Температура влияет на ряд переменных, входящих в уравнение Ильковича. Наиболее чувствительным к изменению температуры является коэффициент диффузии. По этой причине изменение температуры влияет на предельный ток. Обычно изменение диффузионного тока составляет 1,5—1,7 % на один градус. Поэтому для точных полярографических измерений необходимо контролировать температуру.

Электродные процессы с предельным диффузионным током находят аналитическое применение в постояннотоковой полярографии. Однако нередко предельный ток определяется скоростью химической реакции образования электрохимически активного вещества в слое раствора у электрода. Такие электродные процессы менее удобны для аналитического применения.

Если обозначить символом Е стадию переноса электрона, а символом С — химическую стадию, то схему электродного процесса с предшествующей химической стадией (СЕ-процесс) можно представить в следующем виде:

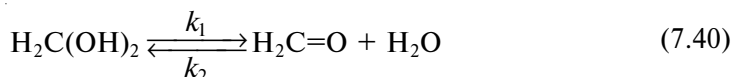




где k_1, k_2 — константы скорости химической реакции первого порядка.

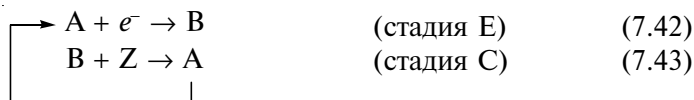
Приведенная схема означает, что определяемое вещество Y, которое в данном диапазоне потенциалов электрохимически неактивно, вступает в химическую реакцию с образованием вещества A, способного восстанавливаться. Количество разряжающегося на электроде вещества A и, следовательно, сила тока должны зависеть от константы равновесия химической реакции. Если константа равновесия химической реакции мала (т. е. $k_1 \ll k_2$), то поступление разряжающегося вещества к электроду полностью определяется скоростью химической реакции. В этом случае предельный ток называют *кинетическим* ($I_{\text{кин}}$).

Примером процесса, ограниченного скоростью предшествующей химической реакции, является полярографическое восстановление формальдегида на ртутном каплющем электроде. В водных растворах формальдегид гидратируется, и образуется электрохимически неактивный (в данной области потенциалов) метиленгликоль. При последующей электрохимической реакции (7.41) (см. ниже) нарушается равновесие (7.40) у поверхности ртутного каплющего электрода, и образуется формальдегид (в результате дегидратации метиленгликоля):



Кинетические предельные токи пропорциональны концентрации определяемого вещества в малых диапазонах концентраций и их значения гораздо меньше диффузионных токов. Кроме того, они крайне чувствительны к изменению условий полярографирования. Так, при изменении температуры на 1°C их значения меняются на 2—10%. Часто наблюдается влияние даже небольшого изменения pH раствора на предельный кинетический ток. В отличие от диффузионного тока кинетический ток не зависит от высоты столба ртути.

Каталитический ток представляет собой другой вид предельных токов, зависящих от скорости химической реакции. Предложено несколько механизмов возникновения каталитических токов. Остановимся на одном из них, наиболее часто встречающемся на практике. Протекающий электродный процесс можно схематически представить следующим образом:



В этом случае продукт электродного восстановления исходного вещества B реагирует с электрохимически неактивным веществом Z, регенерируя исходное соединение A. Такие процессы называют *процессами с последующей регенеративной химической реакцией* и обозначают EC(R). Этот тип реакций по существу является каталитическим восстановлением вещества Z, где катализатором служит пара A/B.

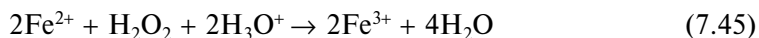
При протекании электродных процессов этого типа каждая молекула вещества А при большой скорости химической реакции восстанавливается многократно за время жизни ртутной капли. Поэтому волна восстановления вещества А увеличивается по сравнению с диффузионной волной. Очевидно, что увеличение высоты волны (т. е. предельного тока) в этом случае зависит от концентрации вещества Z и скорости реакции, приводящей к регенерации исходного вещества.

В качестве примера каталитической волны можно привести волну, наблюдаемую при полярографировании раствора, содержащего ионы Fe(III), в присутствии пероксида водорода H₂O₂. В этом случае протекающие процессы описываются схемой:

- электрохимическая стадия (E)



- химическая стадия (C)



Таким образом, в присутствии пероксида водорода H₂O₂ при потенциалах восстановления Fe(III) появляется волна, которая значительно выше, чем волна восстановления Fe(III) в отсутствие H₂O₂.

Каталитические токи имеют аналитическое применение. Для этой цели чаще всего используют каталитические токи в присутствии большого избытка электрохимически неактивного вещества (Z) и определяют вещества, являющиеся катализаторами. Основным достоинством каталитических токов является возможность определения очень низких ($\leq 10^{-8}$ моль/л) концентраций катализатора. Однако каталитические токи, как и кинетические, очень чувствительны ко всем факторам, влияющим на скорость химической реакции. Кроме того, каталитические токи в ряде случаев неспецифичны. Так, каталитический ток в присутствии H₂O₂ характерен не только для ионов Fe(III), но и для ионов W(VI), Mo(VI) и некоторых других.

Электрохимические реакции могут быть обратимыми и необратимыми. Процессы, для которых справедливо уравнение Нернста, относят к *обратимым*. Степень обратимости или необратимости определяется также соотношением между скоростью разряда (переноса электрона) и скоростью диффузии (массопереноса). Вид полярографических волн и аналитические возможности различны для обратимых и необратимых процессов. В полярографии промежуточные (квазиобратимые) электродные реакции используют реже.

В том случае, если скорость переноса электронов значительно превосходит скорость диффузии, соотношение концентраций (точнее — активностей) окисленной и восстановленной форм деполаризатора на поверхности электрода описывается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (7.46)$$

где E° — стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы Ox/Red; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; n — число электронов, участвующих в электродной реакции; F — постоянная Фарадея;

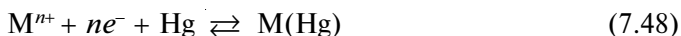
a_{Ox} , a_{Red} — активности соответственно окисленной и восстановленной форм деполяризатора у поверхности ртутного капаящего электрода.

Известно, что термодинамическое уравнение Нернста справедливо для равновесных процессов. Следовательно, электродный процесс в данном случае можно записать так:



Несмотря на то что в действительности электродный процесс не является строго равновесным, малое отклонение от равновесия не проявляется в соотношении концентраций окисленной и восстановленной форм, участвующих в уравнении Нернста (7.46); такие процессы называют нернстовскими (или обратимыми). В этих процессах вследствие большой скорости переноса электронов достигается потенциал, близкий к равновесному, и уравнение Нернста можно использовать для вывода уравнения обратимой полярографической волны.

Для обратимой реакции восстановления (катодного процесса) ионов металла с образованием амальгамы можно записать:



где $\text{M}(\text{Hg})$ — амальгама металла.

Если скорость этой реакции определяется скоростью диффузии ионов металла к поверхности электрода, то потенциал для каждой точки полярографической волны будет описываться уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{Hg}}}{a_{\text{M}(\text{Hg})}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{M}(\text{Hg})}}{a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{Hg}}} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{M}(\text{Hg})} f_{\text{M}(\text{Hg})}}{C_{\text{M}^{n+}} f_{\text{M}^{n+}} a_{\text{Hg}}}, \quad (7.49)$$

где $a_{\text{M}(\text{Hg})}$, $C_{\text{M}(\text{Hg})}$ — соответственно активность и концентрация металла в амальгаме; $f_{\text{M}(\text{Hg})}$, $f_{\text{M}^{n+}}$ — коэффициенты активности соответственно металла в амальгаме и ионов металла в растворе; $a_{\text{M}^{n+}}$, $C_{\text{M}^{n+}}$ — соответственно активность и концентрация ионов металла у поверхности электрода; a_{Hg} — активность ртути в амальгаме.

Значение a_{Hg} в разбавленной амальгаме не будет отличаться от активности чистой ртути и равна единице. Величины $C_{\text{M}(\text{Hg})}$ и $C_{\text{M}^{n+}}$ можно выразить через соответствующие токи, так как в данном случае диффузия определяет скорость электродного процесса.

Тогда для любой точки волны получим

$$I = K'(C_{\text{M}^{n+0}} - C_{\text{M}^{n+}}), \quad (7.50)$$

где I — сила тока в каждой точке полярографической волны; K' — коэффициент пропорциональности (согласно уравнению Ильковича (7.35) имеем: $K' = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$); $C_{\text{M}^{n+0}}$, $C_{\text{M}^{n+}}$ — концентрация ионов металла в объеме раствора и у поверхности электрода соответственно.

При достижении предельного диффузионного тока $C_{\text{M}^{n+}} \ll C_{\text{M}^{n+0}}$ и ею можно пренебречь, тогда

$$I_d = K' C_{\text{M}^{n+0}}. \quad (7.51)$$

Из уравнений (7.50), (7.51) найдем $C_{M^{n+}}$:

$$I = I_d - K' C_{M^{n+}}, \quad (7.52)$$

откуда

$$C_{M^{n+}} = (I_d - I)/K'. \quad (7.53)$$

Для процесса диффузии металла внутрь ртутной капли справедливы те же рассуждения. Концентрация металла внутри ртутной капли ничтожно мала, а концентрация металла в поверхностном слое амальгамы в любой точке волны прямо пропорциональна силе тока:

$$C_{M(Hg)} = I/K'', \quad (7.54)$$

где K'' — коэффициент пропорциональности.

Заметим, что величины K' , K'' отличаются коэффициентами диффузии (D — коэффициент диффузии ионов M^{n+} в растворе, D_M — коэффициент диффузии атомов металла в амальгаме).

Выражения для $C_{M^{n+}}$ и $C_{M(Hg)}$ подставим в уравнение (7.49) и получим

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D^{1/2} f_{M(Hg)}}{D_M^{1/2} f_{M^{n+}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I}. \quad (7.55)$$

Если $I = 1/2 I_d$ (при потенциале полуволны $E_{1/2}$), уравнение (7.55) принимает вид

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D^{1/2} f_{M(Hg)}}{D_M^{1/2} f_{M^{n+}}}. \quad (7.56)$$

Из уравнения (7.56) следует, что потенциал полуволны не зависит от концентрации восстанавливающихся ионов, а зависит от их природы. Величины $f_{M(Hg)}/f_{M^{n+}}$ и $D^{1/2}/D_M^{1/2}$ существенного влияния на потенциал полуволны не оказывают, если их отношение близко к единице. Потенциал полуволны зависит от состава и концентрации фонового электролита, так как коэффициент активности $f_{M^{n+}}$ является функцией ионной силы раствора.

После подстановки в уравнение (7.55) величины E° из уравнения (7.56), значений R , T , F (при температуре 25 °С) и замены натурального логарифма десятичным получим уравнение обратимой (катодной) полярографической волны, называемое *уравнением Гейровского — Ильковича*:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_d - I}. \quad (7.57)$$

Это уравнение в координатах $\lg \frac{I}{I_d - I} = f(-E)$ выражается прямой, проходящей через нулевое значение ординаты при $I = I_d/2$ (рис. 7.11). Графическое решение этого уравнения позволяет определить потенциал полуволны.

Кроме того, зная число электронов, участвующих в процессе, по наклону прямой можно проверить обратимость процесса. Угловым коэффициентом для

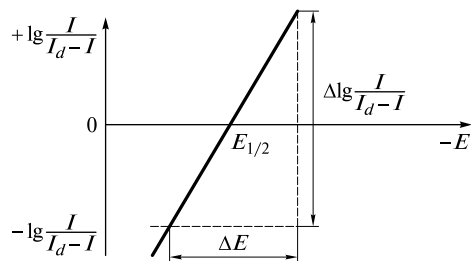


Рис. 7.11. Графическое решение уравнения обратимой волны

обратимого процесса в соответствии с уравнением (7.57) при температуре 25 °С можно найти по уравнению

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{I}{I_d - I}} = \frac{0,059}{n}. \quad (7.58)$$

Если заранее известно, что процесс протекает обратимо, то по тангенсу угла наклона прямой можно рассчитать число электронов, участвующих в электродном процессе. При температуре 25 °С наклон должен быть равен $0,059/n$ В или $59/n$ мВ; т.е. для одно-, двух- и трехэлектронных процессов он должен составлять соответственно 59, 29,5, 19,7 мВ.

В отличие от обратимых электродных процессов для необратимых процессов скорость переноса электронов значительно ниже, чем скорость диффузии определяемого вещества. Другими словами, скорость электродной реакции определяется кинетикой обмена электронами между электродом и электрохимически активным веществом. Этот процесс протекает медленно, и потенциал электрода не достигает равновесного значения. Для таких процессов уравнение Нернста неприменимо. Поэтому по сравнению с обратимой волной форма волны необратимого процесса иная. Отметим особенности полярографической волны, характерные для необратимого процесса. Полярограмма более растянута по оси потенциалов по сравнению с волной для обратимого процесса (рис. 7.12), но предельные токи равны.

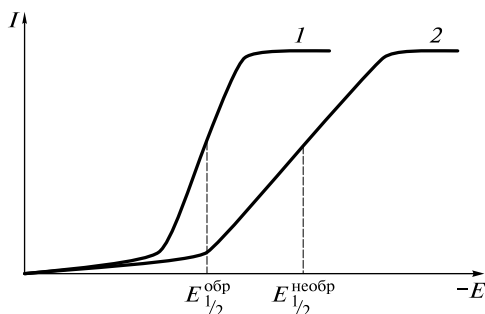


Рис. 7.12. Полярограммы обратимого (1) и необратимого (2) процессов

Потенциалы полуволн необратимых процессов ($E_{1/2}^{\text{необр}}$) не соответствуют значениям E° и не могут быть использованы для качественного анализа.

Полярографические волны для необратимых процессов можно использовать для количественных определений, так как по мере увеличения отрицательного потенциала электрода возрастает и скорость переноса электронов. При отрицательных потенциалах скорость переноса электронов становится значительно выше скорости диффузии. Поэтому, как и для обратимых процессов, достигаются предельные токи, контролируемые диффузией.

На полярограммах в области предельного тока могут возникать максимумы. В большинстве случаев это явление нежелательное, так как максимумы мешают правильному измерению предельных токов и потенциалов полуволн (рис. 7.13). Возникновение максимума, т.е. увеличение тока выше ожидаемого, обусловлено дополнительной подачей определяемого вещества к электроду вследствие перемешивания раствора на границе раздела ртутная капля — раствор. В этом случае в дополнение к диффузии определяемое вещество подается к электроду конвекцией. В зависимости от причин, вызывающих дополнительный массоперенос и возникновение максимумов, их разделяют на максимумы первого и второго рода. Максимумы первого рода проявляются в виде острых пиков, максимумы второго рода — в форме растянутого пологого горба (см. рис. 7.13). Максимумы первого рода вызваны неравномерной поляризацией поверхности ртутной капли. Нижняя часть ртутной капли имеет более отрицательный заряд, чем верхняя, экранированная капилляром. Это в свою очередь приводит к неравномерности распределения поверхностного натяжения на поверхности ртутной капли. Поверхностные слои ртути перемещаются от участков с меньшим поверхностным натяжением к участкам с большим поверхностным натяжением. В результате таких движений поверхности ртутной капли происходит перемешивание прилегающих к ней слоев раствора, что равнозначно дополнительной доставке вещества к электроду.

Максимумы первого рода в свою очередь подразделяют на положительные и отрицательные. В случае положительных максимумов первого рода движение ртути и прилегающих к ней слоев раствора направлено сверху вниз, в случае отрицательных максимумов — снизу вверх (рис. 7.14).

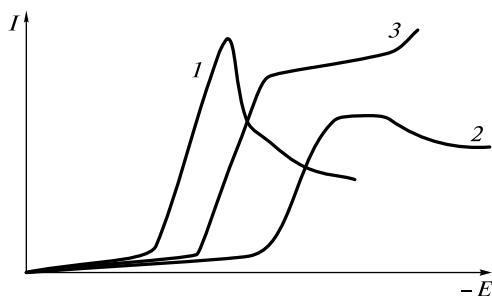


Рис. 7.13. Максимумы на полярограммах:

1 — максимум первого рода; 2 — максимум второго рода; 3 — полярограмма, не искаженная максимумом

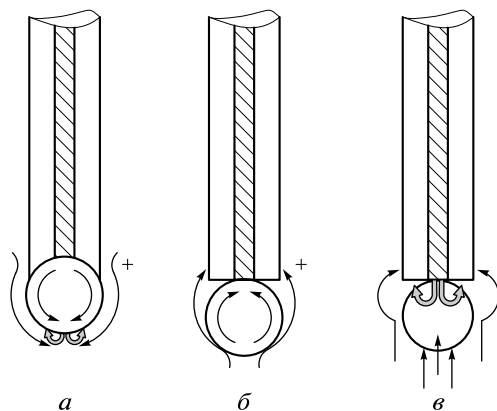


Рис. 7.14. Движение поверхности ртутной капли при возникновении максимумов: *а* — положительных первого рода; *б* — отрицательных первого рода; *в* — второго рода

Максимумы первого рода устраняют добавлением небольших количеств поверхностно-активных веществ. В качестве таких веществ применяют некоторые красители (например, метиловый красный), растворы агар-агара, желатин и др. Поверхностно-активные вещества в большей степени адсорбируются на участках ртутной капли с большим поверхностным натяжением. В результате поверхностное натяжение становится почти одинаковым по всей поверхности ртутной капли, и движение прекращается.

Возникновение максимумов второго рода связано с конвективными процессами, происходящими при формировании ртутной капли, при работе с быстро капающими капиллярами в концентрированных фоновых электролитах (см. рис. 7.14, *в*). Один из способов устранения максимумов второго рода — использование электродов с малой скоростью вытекания ртути из капилляра.

Добавление поверхностно-активных веществ редко приводит к устранению максимумов второго рода. Некоторые электрохимически неактивные вещества, адсорбирующиеся на ртути, подавляют максимумы первого и второго рода на полярограммах, что используется для их определения.

7.3.3. Количественный анализ в полярографии

Полярография может использоваться для идентификации определяемых компонентов. Качественной характеристикой электрохимически активного вещества служит потенциал полуволны ($E_{1/2}$). Точное значение $E_{1/2}$ можно найти по уравнению Гейровского — Ильковича (7.57). Найденное значение $E_{1/2}$ сравнивают со справочным значением, полученным в аналогичных условиях (т.е. с учетом состава фонового электролита, характеристик ртутного капающего электрода и электрода сравнения).

Затруднения, возникающие при расшифровке полярограмм, связаны с тем, что электродные реакции могут происходить ступенчато, при этом для одного деполаризатора наблюдается несколько волн. При близких значениях $E_{1/2}$ различных веществ их волны сливаются. Одним из возможных способов выхода

из этого затруднения является использование процесса комплексообразования. При введении комплексообразующего вещества может происходить разделение аналитических сигналов, что используется на практике.

Количественной характеристикой определяемого вещества, т.е. аналитическим сигналом, является высота волны, линейно связанная с концентрацией. Для определения концентрации деполаризатора используют метод стандартных растворов, метод градуировочного графика и метод стандартных добавок. Применяют стандартные растворы, состав которых максимально соответствует составу анализируемого раствора, а условия получения (параметры ртутного капаящего электрода и электрода сравнения, состав фонового электролита, область потенциалов поляризации индикаторного электрода) вольтамперных (полярографических) кривых идентичны.

В случае *метода стандартных растворов* в одинаковых условиях регистрируют вольтамперные кривые (или полярограммы) анализируемого и стандартного растворов. В этих условиях выполняются соотношения

$$h_x = KC(B)_x, h_{ст} = KC(B)_{ст}, \quad (7.59)$$

где $h_x, h_{ст}$ — высота волны соответственно анализируемого и стандартного раствора; $C(B)_x, C(B)_{ст}$ — концентрация вещества соответственно в анализируемом и стандартном растворе.

Тогда получим

$$C(B)_x = C(B)_{ст} \frac{h_x}{h_{ст}}. \quad (7.60)$$

Для более точных определений используют градуировку по двум стандартным растворам. В этом случае выбирают

$$C(B)_{ст1} < C(B)_x < C(B)_{ст2},$$

а концентрацию определяемого вещества рассчитывают по уравнению

$$C(B)_x = C(B)_{ст1} + \frac{h_x - h_1}{h_2 - h_1} (C(B)_{ст2} - C(B)_{ст1}), \quad (7.61)$$

где h_1, h_2 — высота волны соответствующего стандартного раствора.

Метод градуировочного графика основан на регистрации вольтамперных кривых (полярограмм) серии стандартных растворов и построении графика в координатах высота волны — концентрация. Используя эту градуировочную зависимость, по высоте волны анализируемого раствора (h_x) находят концентрацию определяемого компонента в анализируемом растворе. Использование градуировочного графика удобно для массовых анализов. Недостатком этого приема является необходимость обеспечения строгого постоянства всех условий регистрации вольтамперных (полярографических) кривых, учета возможного влияния матрицы пробы.

При использовании *метода стандартных добавок* получают вольтамперную кривую (полярограмму) анализируемого раствора, используя точно измеренный его объем (V_0), находят высоту волны (h_x). К анализируемому раствору в электролизере добавляют небольшой, точно измеренный объем стандартного раствора ($V_{ст} \ll V_0$) концентрацией определяемого вещества $C(B)_{ст}$ с таким расчетом, чтобы аналитический сигнал h вырос в 1,5—2,0 раза. При соблюдении линейной зависимости $h = f(C(B))$ концентрацию определяемого вещества $C(B)_x$ вычисляют по уравнению

$$C(\text{B})_x = \frac{C(\text{B})_{\text{стl}}}{\frac{h}{h_x} \frac{V_{\text{ст}} + V_0}{V_{\text{ст}}} - \frac{V_0}{V_{\text{ст}}}}. \quad (7.62)$$

Согласно методу стандартных добавок готовить стандартные растворы, точно совпадающие с составом анализируемого раствора, не требуется. Поскольку концентрация стандартного раствора достаточно высокая и в электролизер вводится его небольшой объем, то на аналитический сигнал оказывают влияние одни и те же факторы при регистрации кривой для анализируемого раствора и раствора с введенной добавкой. Особое значение этот способ имеет при анализе многокомпонентных систем и органических веществ.

7.3.4. Аналитические возможности постоянноточковой полярографии

Для полярографических волн с предельным диффузионным током анализ проводят в области концентраций от 10^{-5} до 10^{-2} моль/л. Определению меньших концентраций мешает наличие остаточного (емкостного) тока. В случае кинетических предельных токов нижняя граница определяемых концентраций выше (10^{-4} — 10^{-3} моль/л). Для каталитических токов возможно определение более низких (10^{-8} — 10^{-7} моль/л) концентраций, но методики анализа не всегда селективны.

Количественное определение отдельных компонентов на полярограмме многокомпонентной смеси возможно, если потенциалы полуволн этих компонентов достаточно отличаются друг от друга. Поскольку вещества реагируют на электроде независимо друг от друга, токи аддитивны, и полярограмма смеси веществ представляет сумму их волн. На рис. 7.15, а приведены волны двух компонентов, концентрации которых мало отличаются.

Надежное определение каждого из компонентов возможно, если разность потенциалов полуволн ($\Delta E_{1/2}$) не менее 200 мВ. Для процессов, которые протекают необратимо, значение $\Delta E_{1/2}$ еще выше.

Минимальную разность потенциалов полуволн, необходимую для надежного определения каждого компонента смеси, называют *разрешающей способностью по потенциалам*.

При анализе смесей могут встретиться и другие затруднения. Полярограмма смеси для такого случая приведена на рис. 7.15, б. Предельный ток второго электрохимически активного вещества значительно меньше, чем первого, и даже небольшая погрешность в определении высоты его волны приводит к существенной ошибке определения.

Предельное соотношение концентраций, при котором возможно одинаково надежное определение двух компонентов, называют *разрешающей способностью по концентрациям*. В рассматриваемом методе разрешающая способность по концентрациям составляет 10 : 1. Следовательно, проведение постоянноточковой полярографии двух веществ возможно при различии потенциалов полуволн ~ 200 мВ и соотношении концентраций компонентов 10 : 1.

Затруднений не возникает, если концентрация определяемого компонента ниже, чем концентрация компонента с более отрицательным потенциалом полуволны. В этом случае волну первого вещества можно получить при высо-

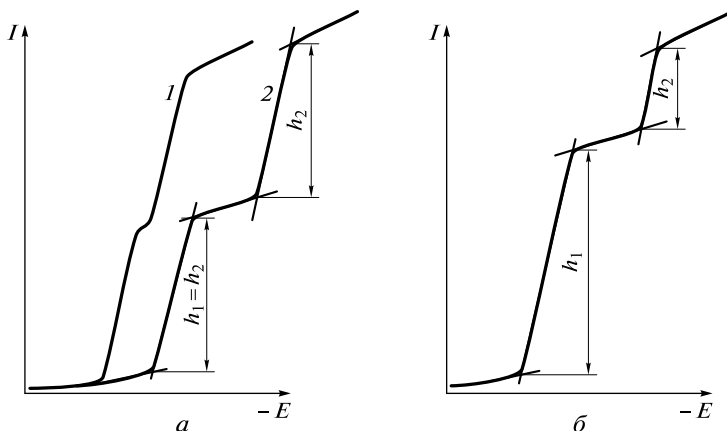


Рис. 7.15. Полярограммы смеси двух веществ:
 а — $C_1 \approx C_2$ ($I - \Delta E_{1/2} \approx 0,1$ В; 2 — $\Delta E_{1/2} > 0,2$ В); б — $C_1 > C_2$

кой чувствительности регистрирующего устройства, а затем, уменьшив чувствительность, регистрировать полярограмму вещества, находящегося в более высокой концентрации.

Несмотря на указанные выше ограничения, классическая постоянноточковая полярография может найти применение для анализа неорганических и органических веществ, в частности для определения компонентов, содержащихся в минеральном сырье, металлах и сплавах, продуктах органического синтеза, при содержании определяемых веществ в объектах анализа менее 10^{-2} мас. %.

Большинство катионов металлов восстанавливаются на ртутном каплюющем электроде с образованием амальгам или катионов металлов меньшей степени окисления. Успешное использование полярографии, особенно при определении нескольких электрохимически активных веществ, зависит от правильного выбора фона. Выбрать фоновый электролит помогают значения потенциалов полуволн. Например, при использовании в качестве фонового электролита хлорида калия ионы Cu(II) и Fe(III) дают волны с близкими потенциалами полуволн, что делает их раздельное определение невозможным. Если же в качестве фона использовать фторид калия, то вследствие образования достаточно прочного комплексного иона $[\text{FeF}_6]^{3-}$ потенциал полуволны восстановления ионов Fe(III) смещается почти на 0,5 В в отрицательную область, а потенциал полуволны ионов Cu(II) практически не изменяется. Поэтому на фоне фторида калия наблюдаются раздельные волны этих элементов.

Отметим некоторые особенности анализа органических соединений. Непосредственно могут определяться органические соединения, содержащие функциональную группу, способную восстанавливаться на ртутном электроде: альдегиды, кетоны, хиноны, некоторые карбоновые кислоты, нитро-, нитрозо-, азосоединения, органические пероксиды, соединения с сопряженными углерод-углеродными связями, галогенопроизводные и др.

Для органических соединений, которые не восстанавливаются на ртутном электроде, разработаны косвенные методы полярографического анализа. Од-

ним из приемов косвенных определений является проведение предварительной химической обработки таких веществ и превращение их в полярографически активные. С этой целью используют реакции нитрования, нитрозирования, получения шиффовых оснований и др. Другой прием определения таких веществ упоминался выше при обсуждении максимумов на полярографических волнах.

Большинство электродных реакций с участием органических соединений протекает необратимо, что приводит к образованию растянутых по оси потенциалов волн. Поэтому для получения отдельных волн при анализе смеси органических соединений разность потенциалов полуволн должна быть больше 200 мВ. Поскольку многие органические соединения плохо растворимы в воде, в качестве растворителей используют водно-органические смеси, содержащие различные количества хорошо смешивающихся с водой органических растворителей (например, гликолей, диоксана, спиртов и др.). Используют и неводные растворители, такие как этиленгликоль, формамид и др. В качестве индифферентных электролитов наиболее часто применяют соли тетраалкил-аммония и лития. Электродные процессы для органических соединений нередко протекают с участием протонов. Для получения правильных и воспроизводимых результатов в полярографическом анализе часто используют фоновые электролиты, обладающие буферным действием.

В заключение отметим, что полярографический метод нашел применение и при исследовании строения органических соединений.

7.3.5. Некоторые варианты полярографии

Недостаточная чувствительность классической полярографии обусловлена неблагоприятным соотношением между полезным сигналом (током разряда определяемого вещества — фарадеевским током) и помехой (емкостным током).

В ходе развития вольтамперометрических (и полярографических) методов реализованы различные способы уменьшения влияния помехи и увеличения отношения полезный сигнал : помеха. При реализации этих способов в большинстве случаев изменяется и форма получающейся кривой: вместо обычной волны получается кривая в форме пика. Получение такой вольтамперограммы (полярограммы) приводит к повышению разрешающей способности. В одних случаях увеличение регистрируемого фарадеевского тока определяемого вещества и уменьшение емкостного тока достигается при использовании новых методов (импульсная и переменноточковая полярография), в других случаях для увеличения фарадеевского тока используется предварительное концентрирование (инверсионная вольтамперометрия).

В *импульсной полярографии* на ртутный капаящий электрод кроме постоянного напряжения подается импульсное напряжение, чаще всего в виде импульса прямоугольной формы. Импульс подается в конце жизни каждой ртутной капли, когда ее поверхность достигает почти максимального значения и мало изменяется во времени (рис. 7.16, а). Продолжительность импульса ($t_{\text{имп}}$) значительно меньше времени жизни ртутной капли, или периода капания ($t_{\text{к}}$), и обычно составляет 0,04 — 0,10 с. Амплитуда импульсного напряжения ($\Delta E_{\text{имп}}$) составляет 10 — 50 мВ (рис. 7.16, б).

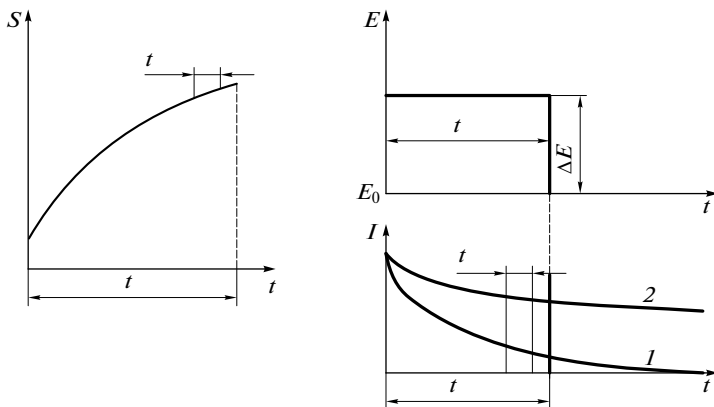


Рис. 7.16. Изменение во времени t :

a — площади S поверхности ртутной капли; b — напряжения E (прямоугольный импульс);
 c — тока заряжения (емкостного тока) I_c (1) и фарадеевского тока I_F (2)

В импульсной полярографии для улучшения соотношения между полезным сигналом (фарадеевским током) и помехой (емкостным током) используют прием временной селекции, т.е. измерение проводят в определенный момент времени ($t_{\text{изм}}$) — до подачи импульсного напряжения и в конце подачи. В момент подачи импульсного напряжения в области потенциалов, соответствующей восходящей части обычной полярограммы, резко возрастают обе составляющие тока: полезная (фарадеевский ток) и мешающая (емкостной ток). Импульсная составляющая фарадеевского тока I_F уменьшается во времени гораздо медленнее, чем импульсная составляющая емкостного тока I_c (рис. 7.16, c). Поэтому измерение тока в конце импульса обеспечивает существенно лучшее соотношение между полезным сигналом и помехой.

Имеется два варианта метода. Первый — *нормальная импульсная полярография*: на электрод налагают импульс потенциала с постепенно увеличивающейся амплитудой от некоторого начального потенциала E_0 , при котором

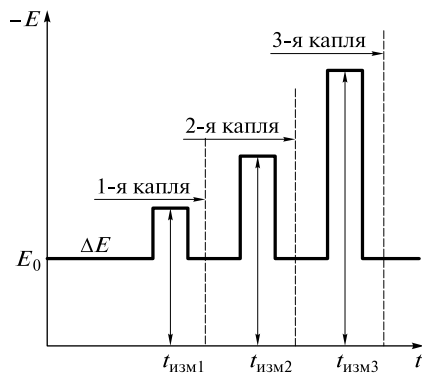


Рис. 7.17. Изменение потенциала электрода в методе нормальной импульсной полярографии

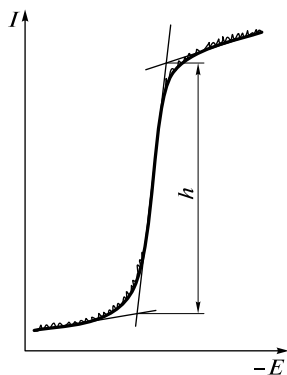


Рис. 7.18. Нормальная импульсная полярограмма

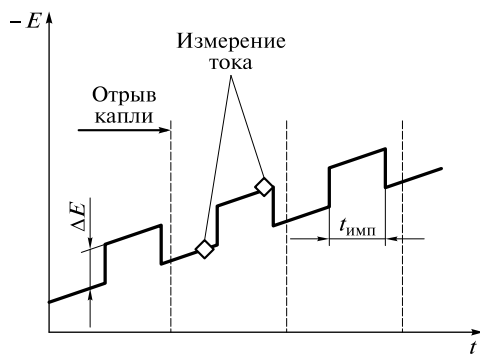


Рис. 7.19. Изменение во времени потенциала электрода в ходе дифференциальной импульсной полярографии

электродные реакции не протекают (рис. 7.17). Потенциал в промежутках между импульсами возвращается к начальному значению. Измеряют значения тока в конце каждого налагаемого импульса (на рис. 7.17 момент измерения тока — $t_{\text{изм}}$). Поскольку измерения тока происходят в определенные моменты, полярограмма состоит из отдельных ступеней, хотя по форме она такая же, как постоянноточковая полярограмма (рис. 7.18). Использование временной селекции при измерении приводит к существенному уменьшению емкостного тока по сравнению с классической полярографией. Кроме того, по сравнению с классической полярографией в этом методе увеличивается фарадеевский ток. Это связано с тем, что вступающее в электродную реакцию вещество не расходуется в начальный момент жизни капли, что приводит к увеличению предельного тока. Нормальная импульсная полярография позволяет проводить анализ при концентрациях определяемого вещества до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, т. е. нормальная импульсная полярография в 10 раз чувствительнее классической полярографии при одинаковой разрешающей способности.

Второй вариант импульсной полярографии — *дифференциальная импульсная полярография*: потенциал электрода линейно и медленно возрастает (как и в классической полярографии). На этот изменяющийся потенциал в конце жизни ртутной капли подают импульс напряжения небольшой амплитуды ($\Delta E \sim 30$ мВ) и продолжительности ($t_{\text{имп}} \sim 0,04 - 0,10$ с). Измерения тока проводят дважды: перед подачей импульса и перед его окончанием (рис. 7.19).

Разность токов регистрируют как функцию линейно изменяющегося потенциала электрода. В результате получают дифференциальную кривую в виде пика (рис. 7.20). Потенциал пика близок к потенциалу $E_{1/2}$ классической полярографии, а высота пика h_p пропорциональна концентрации электрохимически активного вещества. За счет уменьшения емкостного тока и увеличения фарадеевского тока по сравнению с обычной полярографией (при меньшей концентрации фона) значительно возрастает чувствительность определения обратимо и необратимо восстанавливаемых веществ. Нижняя граница определяемых концентраций в дифференциальной импульсной полярографии достигает $(1 - 5) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Кроме того, регистрация кривых в форме пика

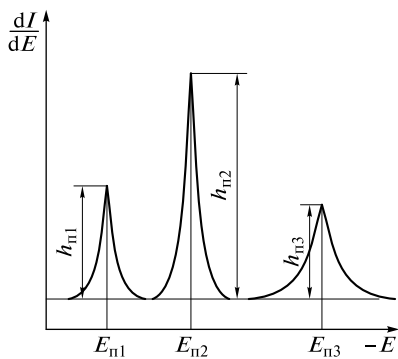


Рис. 7.20. Дифференциальная импульсная полярограмма многокомпонентного раствора

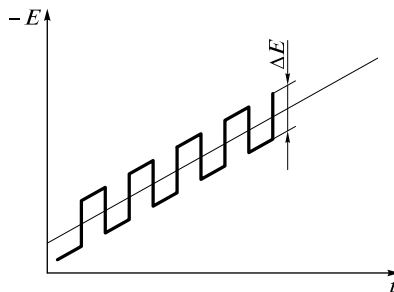


Рис. 7.21. Изменение поляризующего напряжения во времени в квадратно-волновой полярографии

позволяет существенно увеличить разрешающую способность по потенциалам и концентрациям, которые в дифференциальной импульсной полярографии соответственно равны 50 мВ и $10^4:1$. Метод дифференциальной импульсной полярографии наиболее часто применяют при определении следовых количеств неорганических и органических веществ.

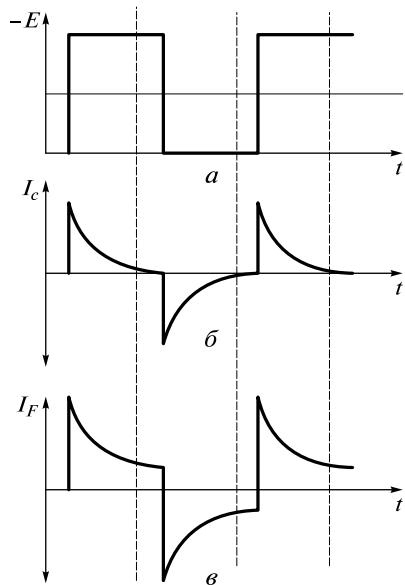
В методах переменноточковой полярографии на полярографическую ячейку с ртутным капающим электродом подают два вида напряжения: линейно возрастающее, как в классической полярографии, и переменное — малой амплитуды. Переменное напряжение может иметь различную форму. Чаще всего используют переменное напряжение в виде прямоугольной волны или синусоидальное. В качестве полезного сигнала регистрируют переменный ток, возникающий при разряде определяемого вещества на ртутном электроде. Указанные два вида полярографии называют *квадратно-волновой* и *синусоидальной полярографией*.

В квадратно-волновой полярографии на линейно возрастающий потенциал накладывают прямоугольное напряжение небольшой амплитуды (10—50 мВ). Частота переменных импульсов обычно составляет 25—250 Гц. На рис. 7.21 показано изменение потенциала ртутного капающего электрода во времени.

Ток в квадратно-волновой полярографии измеряют во второй половине импульса, как и в случае описанных выше импульсных методов. Если измерять ток в промежутках времени, отвечающих окончанию прямоугольного импульса (рис. 7.22), то регистрируемый ток будет содержать только фарадеевскую составляющую.

Мешающий емкостной ток I_c к этому времени значительно уменьшается. Регистрируют только переменную компоненту протекающего тока, вызванную прямоугольным переменным напряжением. Наложение переменного напряжения приводит к тому, что в течение одного полупериода потенциал ртутного капающего электрода становится более отрицательным. Если потенциал электрода соответствует области потенциалов электровосстановления определяемого вещества, то это приводит к ускорению реакции восстановления. У поверхности электрода накапливаются продукты восстановления определя-

Рис. 7.22. Изменение напряжения (а), емкостного (б) и фарадеевского (в) токов во времени в квадратно-волновой полярографии



емого вещества. В последующий полупериод переменного напряжения происходит уменьшение отрицательного потенциала электрода (он становится менее отрицательным). Если электродный процесс обратим, то накопившиеся продукты восстановления окисляются. В результате под влиянием переменного напряжения в области потенциалов разряда электрохимически активного вещества происходит попеременное катодное восстановление и анодное окисление, что приводит к протеканию переменного тока. Этот ток и регистрируется полярографом. Получается кривая в форме симметричного пика (рис. 7.23, линия 2), подобная кривой на дифференциальной импульсной полярограмме.

При наложении переменного напряжения, как и в дифференциальной импульсной полярографии, фактически регистрируется кривая, совпадающая по форме с первой производной обычной полярографической волны, поскольку получается кривая в координатах амплитуда переменного тока — потенциал электрода.

Высота пика прямо пропорциональна концентрации деполаризатора, а положение пика близко к $E_{1/2}$. Вследствие того, что емкостный ток в значительной степени устраняется, а фарадеевский ток значительно больше, чем в обычной классической полярографии, этот метод применим для определения малых концентраций электрохимически активных веществ. Для обратимо восстанавливающихся веществ нижняя граница определяемых концентраций составляет $(3-5) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Разрешающая способность по потенциалам составляет около 50 мВ, по концентрациям — 2 000 : 1.

В другом варианте переменноточковой полярографии в качестве переменной составляющей используется синусоидальное напряжение (рис. 7.24) небольшой (4—10 мВ) амплитуды. Частота переменной составляющей напряжения обычно равна частоте сети, т. е. 50 Гц.

При таком способе поляризации ртутного капаящего электрода в цепи при разряде

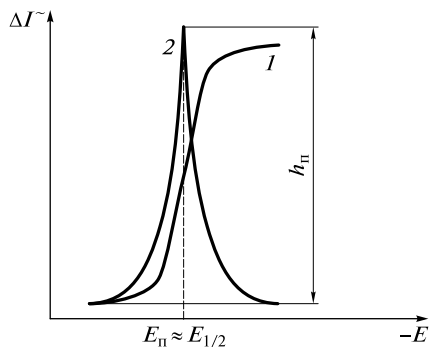


Рис. 7.23. Обычная (1) и переменноточковая (2) полярограмма (ΔI^- — амплитуда переменного тока; E_n — потенциал пика; кривая 1 приведена в увеличенном масштабе)

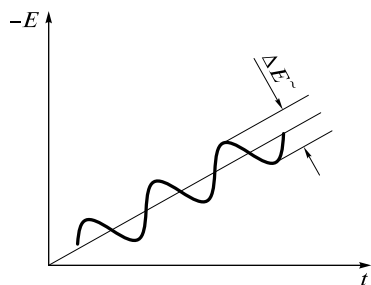


Рис. 7.24. Изменение потенциала электрода (E) во времени (t) в синусоидальной переменноточковой полярографии (ΔE^{\sim} — амплитуда переменного напряжения)

деполяризатора будет протекать ток, содержащий три компоненты:

- 1) диффузионный ток, обусловленный разрядом деполяризатора за счет медленно меняющегося постоянного напряжения (постоянноточковая составляющая);
- 2) ток, связанный с зарядом емкости двойного слоя (емкостная составляющая);
- 3) ток, вызванный изменением скорости электродной реакции под влиянием переменного напряжения (переменная составляющая).

Электронной схемой полярографа выделяется и регистрируется лишь переменный ток, связанный с периодическим изменением напряжения.

Переменный ток, частота которого совпадает с частотой налагаемого переменного напряжения (потенциала), измеряется в зависимости от линейно меняющейся составляющей потенциала. Получаемая зависимость амплитуды переменного тока основной частоты (I^{\sim}) от потенциала ($-E$) представляет собой переменноточковую полярограмму. Как и в других методах, этот ток должен содержать фарадеевскую и емкостные I_r^{\sim} , I_c^{\sim} составляющие. Для отделения реактивной переменноточковой компоненты тока (и I_c^{\sim}) в синусоидальной полярографии используют то обстоятельство, что эти составляющие переменного тока опережают приложенное переменное напряжение по фазе на 90° , а угол сдвига фаз для фарадеевской составляющей I_F^{\sim} для обратимых процессов равен 45° (рис. 7.25). Если выделять с помощью фазового детектора лишь активную составляющую, совпадающую по фазе с приложенным переменным напряжением, то получается сигнал, зависящий от концентрации деполяризатора, а емкостный ток будет устранен. Отметим, что в этом случае

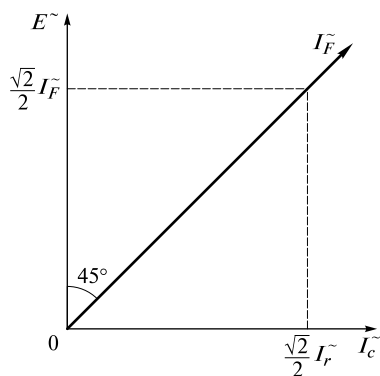


Рис. 7.25. Векторная диаграмма составляющих фарадеевского тока (I_F^{\sim} — активная составляющая фарадеевского тока; I_r^{\sim} — реактивная составляющая фарадеевского тока; E^{\sim} — переменное напряжение; I_c^{\sim} — переменная составляющая емкостного тока)

измеряется только часть полезного сигнала, который меньше, чем составляющая $I_{\tilde{F}}$, однако не имеет помех (см. рис. 7.22).

Кривую зависимости активной составляющей $I_{\tilde{F}}$ от потенциала E иногда называют вектор-полярограммой, а соответствующие приборы — вектор-полярографами. Как по принципу формирования, так и по виду вектор-полярограммы не отличаются от кривых квадратно-волнового метода (см. рис. 7.23). Различия касаются лишь приема отделения конденсаторного тока. Эти варианты полярографии близки и по аналитическим возможностям.

Следует отметить, что переменноточковые методы в отличие от импульсных значительно более чувствительны к необратимости электродных процессов. В случае необратимых электродных реакций высота пики значительно уменьшается, а пики становятся шире.

7.3.6. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия также относится к электрохимическим методам, основанным на изучении зависимостей сила тока — потенциал.

В качестве индикаторных электродов используют ртутные стационарные электроды (в форме капли и пленочные), а также твердые — из платины и графитовых материалов (графит, стеклоуглерод, углеситалл).

Вольтамперометрические методы подразделяют на прямые, косвенные (амперометрическое титрование) и инверсионные.

Для прямой вольтамперометрии и амперометрического титрования наиболее часто используют вращающиеся дисковые электроды из графитовых материалов или платины. Такие электроды существенно отличаются от ртутного капающего электрода. Поверхность этих электродов в процессе получения вольтамперных кривых не возобновляется и очень часто загрязняется продуктами электродной реакции. Поэтому для получения надежных результатов необходимо перед регистрацией каждой новой вольтамперной кривой проводить очистку поверхности электрода. Для этой цели используют механические способы (полировку мелкодисперсным оксидом алюминия или алмазной пастой), химическую обработку азотной кислотой и электрохимические способы (выдерживание электрода при определенных положительных или отрицательных потенциалах). Для графитового электрода используют также срезание тонкого слоя торца рабочего электрода соответствующими устройствами.

Графитовые и платиновые электроды (в отличие от ртутных) чаще используют для анодных процессов, т.е. процессов окисления.

Вольтамперометрию на графитовом индикаторном электроде применяют для исследования и определения органических соединений, имеющих функциональные группы, способные окисляться: гидроксо-, оксо-, тио-, аминогруппы и др.

При использовании электродов, вращающихся с достаточно большой (более 500 об/мин) скоростью, создают условия для возникновения стационарной конвективной диффузии определяемого вещества. Если потенциал электрода изменяется медленно (как в классической полярографии), то получающаяся кривая не отличается по форме от полярограммы и имеет те же харак-

терные черты (высоту волны и потенциал полуволны). При быстрой развертке напряжения получают кривые в форме пиков.

Инверсионная вольтамперометрия

В инверсионной вольтамперометрии в качестве индикаторных электродов используют стационарные микроэлектроды различных типов. Этот метод применяют для определения веществ в разбавленных (10^{-9} — 10^{-6} моль/л и менее) растворах. Процесс анализа состоит из двух основных стадий: концентрирование (накопление) определяемого вещества и последующее электрохимическое растворение концентрата.

Чаще применяют электрохимическое накопление при постоянном потенциале, который выбирают в области площадки потенциалов предельного тока для обеспечения высокой скорости электродной реакции. Для ускорения электролиза раствор при этом перемешивают. Накопление проводят в течение определенного времени. Время накопления зависит от концентрации вещества в анализируемом растворе и составляет от 15—60 с до нескольких минут для растворов концентрацией 10^{-8} — 10^{-6} моль/л.

В результате электролиза на поверхности твердого или ртутного электрода происходит концентрирование определяемого вещества в виде амальгамы или пленки малорастворимого соединения. После окончания концентрирования выделенную на электроде часть вещества электрохимически окисляют. При этом изменяют потенциал электрода линейно во времени от потенциала накопления ($E_{\text{нак}}$) в сторону менее отрицательных потенциалов, регистрируя зависимость силы тока растворения от потенциала. Получающаяся вольтамперная кривая имеет вид пика, положение которого на оси потенциалов характеризует природу вещества, а высота пропорциональна концентрации вещества в растворе. Принцип анодной инверсионной вольтамперометрии схематически показан на рис. 7.26. В случае катодной инверсионной вольтамперометрии определяемый компонент, например галогенид-ионы, концентрируют при анодном растворении материала стационарного капельного ртутного электрода, а концентрат растворяют при катодной развертке.

Метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять несколько веществ в одном растворе. Так, если проводить накопление при потенциале электроосаждения наиболее отрицательного компонента (E_3), то происходит одновременное концентрирование нескольких компонентов. При растворении получается несколько пиков, высота которых (h_n) пропорциональна содержанию каждого компонента в анализируемом растворе.

Кроме электрохимического концентрирования в последнее время в инверсионной вольтамперометрии успешно используется адсорбционное концентрирование определяемого компонента на поверхности рабочего электрода с последующей регистрацией кривых восстановления (или окисления) концентрата. Таким образом проводят концентрирование и последующее определение координационных соединений металлов с органическими лигандами, а также многих органических соединений.

В качестве индикаторных электродов используют те же электроды, что и при электрохимическом концентрировании. Часто при этом способе концен-

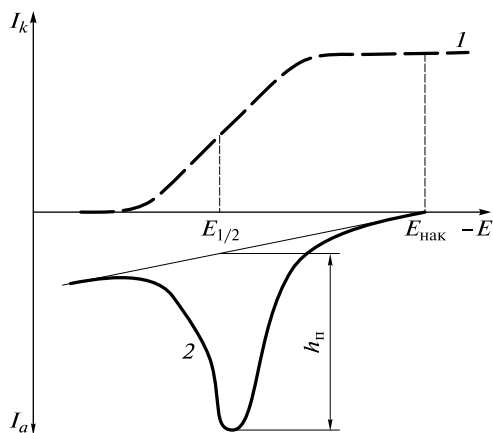


Рис. 7.26. Принцип анодной инверсионной вольтамперометрии:

1 — накопление при $E_s = \text{const}$ (масштаб тока I_k увеличен на несколько порядков); 2 — растворение (окисление)

трирования в анализируемый раствор вводят поверхностно-активные (но электрохимически неактивные) вещества.

Стадию адсорбционного электролитического накопления (концентрирования) выполняют, контролируя время накопления и потенциал индикаторного электрода. Возможно проведение и неэлектролитического адсорбционного концентрирования.

Регистрацию вольтамперограммы полученного продукта осуществляют при быстрой и медленной развертках потенциала, а также с использованием дифференциального импульсного и переменноточковых режимов.

Особый интерес для аналитиков представляют способы адсорбционного концентрирования с применением электродов с модифицированной поверхностью индикаторного электрода. Закрепление на поверхности химически активных веществ (полимерной пленки, функциональных групп, ферментов и т.п.) позволяет повысить селективность адсорбционного накопления, а также существенно улучшить метрологические характеристики анализа.

Использование инверсионной вольтамперометрии с адсорбционным концентрированием в ряде случаев позволяет проводить определения при времени концентрирования 2—3 мин при концентрациях определяемых компонентов 10^{-9} — 10^{-8} моль/л с относительной погрешностью, не превышающей 0,1.

Наиболее часто инверсионная вольтамперометрия используется для определения ионов металлов. Для определения элементов менее благородных, чем ртуть, используют стационарные ртутные капельные или пленочные электроды различных конструкций. Для пленочных электродов в качестве подложки используют некоторые металлы (серебро, платину, золото) или углеродные материалы (графит, стеклоуглерод, углесталл, пиролитический графит), модифицированные ртутью. Для формирования ртутного пленочного электрода в анализируемый раствор вводят некоторое количество соли ртути(II). Ртутно-графитовые пленочные электроды обладают рядом преимуществ: простотой получения воспроизводимой ртутной поверхности, возможностью приме-

нения в анализе многокомпонентных смесей, высокой чувствительностью и разрешающей способностью.

При определении самой ртути и благородных металлов (серебра, золота и др.) в качестве индикаторных используют электроды из углеродных материалов. Для определения мышьяка(III) и селена(IV) применяют золотографитовые электроды.

Благодаря возможности определения низких концентраций инверсионная вольтамперометрия широко используется в анализе природных объектов и особо чистых веществ.

Относительное стандартное отклонение большинства инверсионных методов анализа составляет 0,05—0,20.

Следует упомянуть также о другом инверсионном методе — *инверсионной хронопотенциометрии*. Согласно данному методу концентрирование обычно проводят путем электролиза в потенциостатических условиях (при контролируемом потенциале), а растворение концентрата — в гальваностатических условиях (при контролируемом токе) или путем химического растворения (вследствие наличия кислорода и ионов ртути(II) в исследуемом растворе и др.).

Аналитическим сигналом является *переходное время* — время от начала растворения до скачка потенциала, вызванного другой электрохимической реакцией. Инверсионная хронопотенциометрия и инверсионная вольтамперометрия характеризуются низкими ($\leq 10^{-8}$ моль/л) пределами обнаружения, высокой степенью автоматизации и некоторыми другими достоинствами.

Амперометрическое титрование

В процессе развития полярографического (вольтамперометрического) метода был разработан физико-химический метод титриметрического анализа, названный методом амперометрического титрования. Он основан на измерении предельного (диффузионного) тока, изменяющегося при титровании вследствие изменения концентрации определяемого вещества или титранта.

Амперометрическое титрование может быть осуществлено в том случае, если хотя бы один из компонентов химической реакции окисляется или восстанавливается на микроэлектроде в доступной области потенциалов, т.е. является электрохимически активным. Протекающий через электролитическую ячейку предельный (диффузионный) ток при определенном значении потенциала микроэлектрода является параметром, по изменению которого следят за ходом титрования. В связи с этим амперометрическое титрование, с одной стороны, является вариантом вольтамперометрии, а с другой стороны — титриметрическим методом.

Для осуществления амперометрического титрования с одним поляризованным электродом используют двухэлектродные ячейки, в которых микроэлектрод служит индикаторным, а другой электрод (макроэлектрод) — электродом сравнения и вспомогательным электродом. Принципиальная схема установки для амперометрического титрования не отличается от схемы установки для полярографии постоянного тока.

Связь между амперометрическим титрованием и вольтамперметрией (полярографией) можно наглядно показать графически (рис. 7.27). Предположим, что определяемое вещество А способно восстанавливаться на электроде. Тогда для ряда растворов этого вещества может быть получена серия вольтамперных кривых (полярограмм) (см. рис. 7.27, а). Из теории полярографии известно, что если предельный ток $I_{пр}$ является диффузионным, то он прямо пропорционален концентрации C электрохимически активного вещества: $I_d = KC$. Зависимость диффузионного тока от концентрации вещества А в растворе приведена на рис. 7.27, б. В амперометрическом титровании такую зависимость получают другим способом.

В качестве примера рассмотрим титрование вещества А с использованием реакции осаждения титрантом, который является электрохимически неактивным. К ячейке прилагают внешнее напряжение, обеспечивающее значение потенциала микроэлектрода в области диффузионного тока (например, потенциал E_1 на рис. 7.27, а), и добавляют титрант, измеряя предельный ток после добавления каждой порции титранта. Значения диффузионного тока будут уменьшаться, оставаясь каждый раз пропорциональными концентрации вещества А в растворе до тех пор, пока вещество А не будет осаждено. Дальнейшее добавление титранта не вызовет в данном случае изменений силы тока. Зависимость I_d от объема титранта выражается кривой с двумя линейными участками, пересекающимися в точке, соответствующей эквивалентному количеству реагирующих частиц.

Для амперометрического титрования используют различные типы химических реакций: осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования. Проведение амперометрического титрования требует знания электрохимических характеристик веществ, участвующих в реакции при титровании

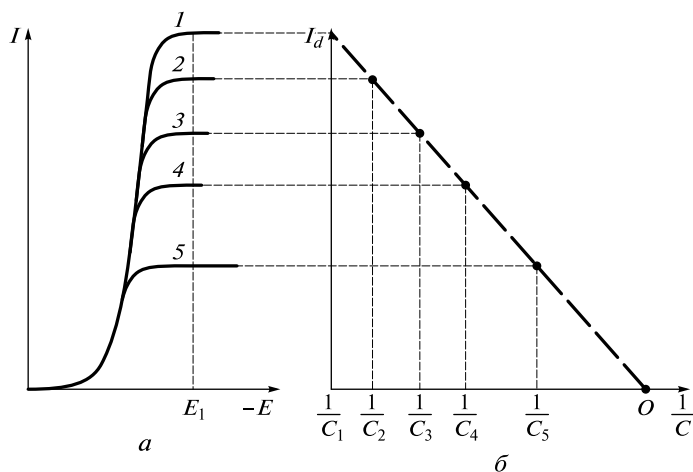


Рис. 7.27. Взаимосвязь полярографии (вольтамперметрии) и амперометрического титрования:

а — полярограммы (вольтамперограммы) вещества А при различных концентрациях вещества А в растворе (C_1 (1), C_2 (2), C_3 (3), C_4 (4), C_5 (5); $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$); б — зависимость диффузионного тока (I_d) от обратной концентрации ($1/C$) вещества А; O — конечная точка титрования

(в том числе и продуктов реакции). Поэтому разработка методик амперометрического титрования в общем случае начинается с получения вольтамперных кривых компонентов химической реакции. Эти кривые получают в тех же условиях, в которых затем будут проводить титрование (тот же индикаторный электрод, фоновый электролит, pH раствора).

Таким образом, для проведения амперометрического титрования следует выбрать химическую реакцию и материал электрода, сообщить этому электроду потенциал, отвечающий области предельного тока того вещества, которое участвует в электродном процессе и концентрация которого меняется в процессе титрования. При этом следует иметь в виду, что определяемое вещество может быть электрохимически неактивным, если электрохимически активным является титрант или продукт реакции. Последнее выгодно отличает амперометрическое титрование от полярографии (вольтамперметрии).

В качестве индикаторных электродов при проведении амперометрического титрования с одним поляризованным электродом используют чаще всего электроды двух типов: ртутный капающий и платиновый вращающийся. В последнее время все шире начинают использовать микроэлектроды из углеродных материалов: графитовые, углеситалловые и стеклоуглеродные. Для уменьшения пористости и повышения воспроизводимости измерений графитовые электроды пропитывают (импрегнируют) воском, парафином, силиконовым маслом и другими веществами, а поверхность электродов из углеситалла и стеклоуглерода шлифуют и полируют. Выбор материала электрода определяется, прежде всего, тем, какой электродной реакцией воспользуются при амперометрическом титровании — реакцией окисления или реакцией восстановления.

Амперометрическое титрование наиболее часто проводят в водных растворах, в которых электродные процессы ограничены в катодной области выделением водорода, а в анодной области — выделением кислорода или окислением самого материала электрода. Другие электродные реакции восстановления и окисления можно осуществить, если они происходят при потенциалах, ограниченных этими процессами.

На платине водород выделяется при потенциалах, близких к равновесным. В кислых растворах выделение водорода на платине происходит при катодных потенциалах, близких к нулю, в щелочных — при потенциалах около $-0,6$ В. Выделение водорода на ртути происходит при более отрицательных потенциалах, чем равновесные значения, т. е. водород на ртути выделяется с большим перенапряжением. В слабокислых растворах разряд ионов H_3O^+ начинается при потенциалах около -1 В, а в нейтральных и щелочных растворах выделение водорода происходит при более отрицательных значениях. В анодной области потенциалов использование ртутного электрода ограничено вследствие анодного окисления ртути.

Таким образом, платиновый электрод может быть использован преимущественно для осуществления электродных реакций окисления неорганических и органических соединений. На платине можно также проводить восстановление сильных окислителей. Ртутный капающий электрод используют главным образом при восстановлении органических и неорганических веществ.

Наглядное представление о том, какой электрод целесообразно выбрать для электродной реакции, дают вольтамперные кривые. На рис. 7.28 приведены вольтамперные кривые для 1 М раствора серной кислоты, полученные на

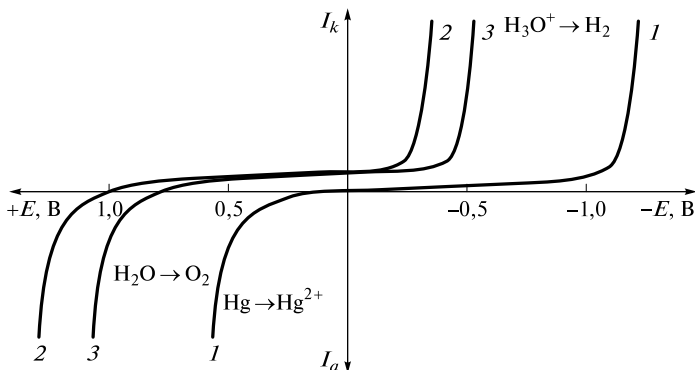


Рис. 7.28. Вольтамперные кривые выделения водорода (катодная область) и кислорода (анодная область) на ртутном капающем (1), вращающемся платиновом (2) и графитовом (3) электродах в 1 М растворе серной кислоты

ртутном капающем (1), вращающемся платиновом (2) и импрегнированном графитовом (3) электродах.

Приведенные на рис. 7.28 данные подтверждают, что ртутный капающий электрод можно использовать преимущественно для катодных процессов. На платиновом электроде возможны катодные процессы при положительных значениях потенциала и анодные процессы в той же области потенциалов. Графитовый электрод можно использовать для проведения как процессов анодного окисления, так и процессов катодного восстановления. Следовательно, эти электроды не заменяют, а взаимно дополняют друг друга. Их использование позволяет значительно расширить диапазон потенциалов, при которых можно проводить амперометрическое титрование.

Для того чтобы осуществить амперометрическое титрование, основанное на той или иной электрохимической реакции, следует прежде всего установить, в какой области потенциалов — положительной или отрицательной — протекает данная реакция. В соответствии с областью потенциалов следует выбрать материал индикаторного электрода (ртуть, платина или графит), а затем установить потенциал, при котором необходимо проводить титрование.

Амперометрическое титрование следует проводить при потенциале индикаторного электрода, соответствующем области предельного (диффузионного) тока электрохимически активного компонента. В общем случае потенциал индикаторного электрода выбирают по экспериментально полученным вольтамперным кривым для всех электрохимически активных веществ.

Если титрование предполагается проводить с ртутным капающим электродом, то для выбора потенциала электрода можно воспользоваться потенциалами полуволн. Для установления необходимого потенциала следует выбрать его значение на $0,2—0,3$ В отрицательнее, чем указанный в справочнике потенциал полуволны. При этом следует учитывать состав исследуемого раствора (фон, наличие примесей, pH и др.), так как при выбранном потенциале может происходить электродная реакция какой-либо примеси или другие процессы.

При использовании вращающихся твердых индикаторных электродов потенциал электрода выбирают экспериментально в соответствии с вольтамперными кривыми.

Рассмотрим, какие факторы будут влиять на измеряемый в процессе титрования диффузионный ток ($I_d = KC$).

Выражение для коэффициента пропорциональности K зависит от того, на каком индикаторном электроде измеряется диффузионный ток — на ртутном капающем или твердом вращающемся.

При использовании ртутного капающего электрода предельный средний диффузионный ток определяется уравнением Ильковича:

$$\bar{I}_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_0. \quad (7.63)$$

Для платинового вращающегося электрода коэффициент K достаточно хорошо описывается выражением

$$K = \frac{nSDF}{\delta}, \quad (7.64)$$

где S — площадь поверхности электрода; F — постоянная Фарадея (в уравнении Ильковича (7.35) эта постоянная учтена в коэффициенте k); δ — толщина диффузионного слоя.

Для получения воспроизводимых результатов измерений при титровании необходимо, чтобы температура существенно не изменялась, а состав и концентрация фона были более или менее постоянными. В случае твердых электродов, кроме того, следует поддерживать постоянную скорость вращения этих электродов. Установлено, что при скорости вращения 500—800 об/мин толщина диффузионного слоя δ имеет практически постоянное значение. Амперометрическое титрование с твердыми электродами предпочтительнее, поскольку при использовании ртутного капающего электрода необходимо выждать некоторое время, отключив перемешивание, после добавления каждой порции титранта, что значительно увеличивает время анализа. Конечно, следует учитывать и токсичность металлической ртути.

Форма кривых амперометрического титрования зависит от потенциала индикаторного электрода, а также от того, какие участники химической реакции проявляют электрохимическую активность.

Пусть протекает химическая реакция



где A — определяемое (титруемое) вещество; B — титрант; C — продукт реакции.

Взаимосвязь между вольтамперными кривыми, потенциалом индикаторного электрода и возможными кривыми титрования представлена на рис. 7.29.

Если на электроде электрохимически реагирует определяемое вещество A , а титрант B и продукт реакции C электрохимически неактивны, то с самого начала будет измеряться предельный ток, который в процессе титрования уменьшается вследствие понижения концентрации определяемого вещества. В таком случае кривая титрования будет иметь вид, изображенный на рис. 7.29, *a*. Вблизи конечной точки титрования $V_{к.т.т}$ кривая имеет характерный изгиб, наличие которого обусловлено обратимостью химической реакции. Чаще

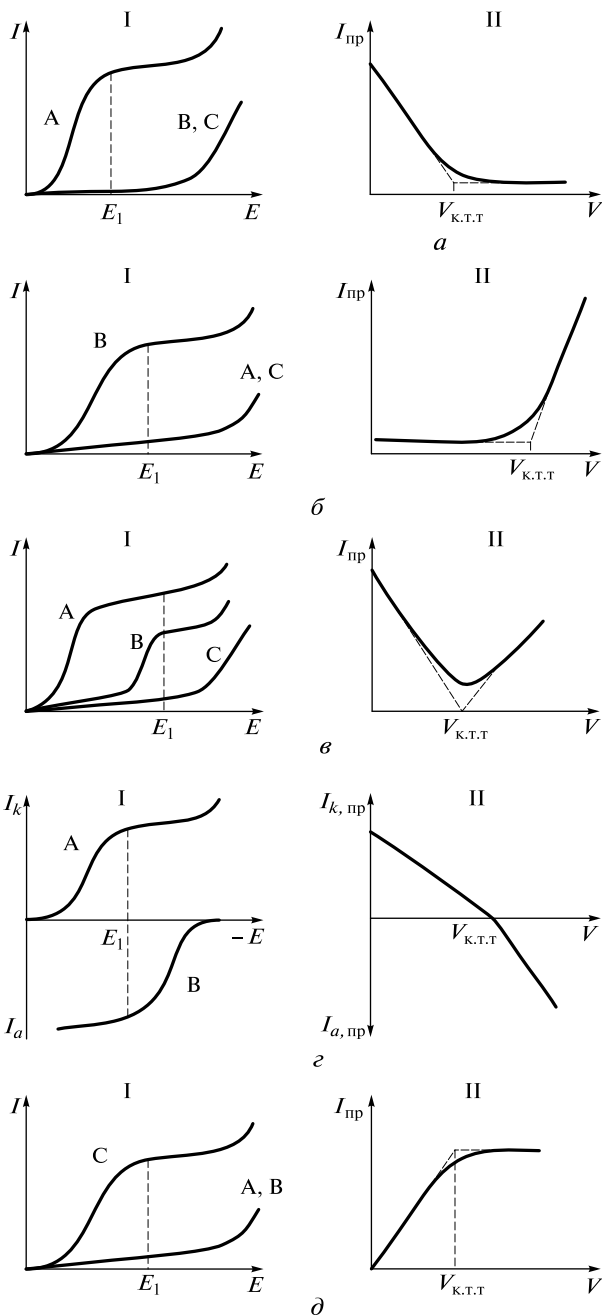


Рис. 7.29. Взаимосвязь между вольтамперными кривыми и кривыми амперометрического титрования с одним поляризованным электродом:

a — титрование по току определяемого вещества; *б* — титрование по току титранта; *в* — титрование по току определяемого вещества и титранта, участвующих в электродной реакции одного типа; *г* — титрование по току определяемого вещества и титранта, участвующих в электродных реакциях разного типа; *д* — титрование по току продукта реакции; I — вольтамперные кривые компонентов реакции; II — кривые амперометрического титрования (E_1 — потенциал индикаторного электрода)

всего такой «размытый» вид кривой амперометрического титрования наблюдается в случае реакций осаждения (неполное связывание определяемого вещества вследствие некоторой растворимости осадка) и комплексообразования (образование не очень прочного комплекса). Подобное явление может наблюдаться и при получении кривых амперометрического титрования других типов. Конечную точку титрования находят как точку пересечения линейных участков кривой титрования.

Титрование, представленное кривой на рис. 7.29, а, называют титрованием по току определяемого вещества. Примером такого типа титрования является титрование ионов свинца(II) сульфат- или оксалат-ионами на ртутном каплюющем электроде и титрование иодид-ионов иодатом калия с использованием вращающегося платинового электрода (по току окисления иодида).

Если необходимо оттитровать амперометрически вещество, которое не восстанавливается и не окисляется в доступной (для выбранного индикаторного электрода) области потенциалов, то следует использовать электрохимически активный титрант. Тогда кривая титрования будет иметь форму, приведенную на рис. 7.29, б. До тех пор пока титрант будет расходоваться на взаимодействие с определяемым веществом, регистрируемый ток не будет меняться (остаточный ток). После завершения химической реакции и появления избытка титранта он будет реагировать на электроде, вызывая увеличение тока. Примером может служить титрование ионов магния(II) или бериллия(II) раствором оксихинолина на ртутном каплюющем электроде при $-1,6$ В. Титрование указанного типа называют амперометрическим титрованием по току титранта. Оно наиболее удобно и часто используется в аналитической практике.

Кривые титрования иной формы получаются, если при выбранном потенциале на индикаторном электроде реагируют и определяемое вещество, и титрант. При этом возможны два случая.

1. Определяемое вещество и титрант участвуют в электродной реакции одного типа, т.е. при заданном значении потенциала электрода оба вещества окисляются или восстанавливаются на электроде. Кривая титрования в этом случае характеризуется уменьшением диффузионного тока с самого начала титрования. Сила тока достигает минимального значения в конечной точке титрования, а затем возрастает после добавления избытка титранта (рис. 7.29, в). Такая кривая получается, например, при амперометрическом титровании ионов свинца(II) раствором хромата калия с ртутным каплюющим электродом при потенциале $-1,0$ В (относительно насыщенного каломельного электрода). В этом случае на индикаторном электроде будут восстанавливаться как ионы свинца(II), так и хромат-ионы.

2. При выбранном потенциале электрода определяемое вещество и титрант участвуют в электродных реакциях разного типа, т.е. одно из них на электроде окисляется, а другое восстанавливается. Как и в первом случае, ток в начале титрования будет уменьшаться, достигая в конечной точке титрования нулевого значения. После добавления избытка титранта начинается возрастание тока обратного направления. Кривая титрования вещества, способного к восстановлению титрантом, участвующим в электродной реакции окисления, приведена на рис. 7.29, г. *(Рекомендуем самостоятельно рассмотреть случай титрования вещества, окисляющегося на электроде, титрантом, способным к электродному восстановлению.)*

Встречаются случаи амперометрического титрования, в которых за ходом процесса следят по току разряда продуктов гомогенной реакции. Например, можно оттитровать мышьяк(V) иодидом калия в кислой среде на платиновом вращающемся электроде при потенциале восстановления иода, образующегося в ходе химической реакции. В этом случае ток будет возрастать в ходе титрования до достижения конечной точки титрования, оставаясь в дальнейшем практически постоянным (рис. 7.29, д).

Заслуживает внимания использование «полярографического индикатора» в амперометрическом титровании. Этот прием заключается в том, что конечная точка титрования устанавливается по изменению диффузионного тока электрохимически активного вещества (индикатора), специально добавляемого к анализируемому раствору. Это вещество должно реагировать с титрантом после того, как завершится реакция с определяемым веществом. Использование такого способа позволяет проводить титрование электрохимически неактивных веществ титрантами, также не способными к электродным реакциям. Например, ионы алюминия(III) можно титровать фторид-ионами на платиновом вращающемся электроде в присутствии ионов железа(III), играющих роль индикаторного вещества. В процессе титрования сначала связываются ионы алюминия, фторидные комплексы которого значительно устойчивее фторидных комплексов железа(III). После того как ионы алюминия будут практически полностью связаны фторид-ионами, начнется образование фторидных комплексов железа(III), что вызовет уменьшение тока восстановления железа(III). (*Предлагаем самостоятельно изобразить возможную кривую титрования.*)

При наличии в исследуемом растворе нескольких веществ в ряде случаев можно получить кривую титрования, по которой определяют конечную точку титрования для каждого компонента смеси. Предположим, что в анализируемом растворе находятся два компонента, последовательно реагирующих с титрантом. Если электрохимически активным является только один из них, а также титрант, то получится кривая амперометрического титрования, по которой можно определить оба компонента. (*Предлагаем самостоятельно изобразить кривые титрования для данного случая.*)

Области применения вольтамперометрии

Современная вольтамперометрия и полярография являются экспрессными методами определения неорганических и органических веществ.

Наиболее часто современные варианты полярографии (дифференциальная импульсная, переменноточковая) и инверсионные методы вольтамперометрии и хронопотенциометрии используют для определения следовых количеств веществ наряду с атомно-абсорбционной спектроскопией. Достоинством этих методов является возможность одновременного определения нескольких компонентов. Объектом анализа вольтамперометрическими методами являются высокочистые вещества неорганической и органической природы, геохимические, биохимические, фармацевтические и другие объекты. Развивается такое важное направление, как детектирование вещества в потоке после хроматографического разделения.

Для решения аналитических задач и исследования кинетических особенностей электродных процессов нашли применение методы вращающегося дискового электрода, а также вольтамперометрия (полярография) с быстрыми развертками напряжения (линейной и треугольной).

В случае метода вращающегося дискового электрода, особенностью которого является постоянство плотности тока во всех точках его поверхности, дано точное математическое описание скорости конвективного массопереноса. Показано, что значения токов пропорциональны числу участвующих в процессе электронов, площади поверхности электрода, объемной концентрации деполяризатора и обратно пропорциональны толщине диффузионного слоя, зависящей от коэффициента диффузии, кинематической вязкости раствора и угловой частоты (ω). Форма получаемых сигналов напоминает S-образные полярографические кривые. Если стадия массопереноса является наиболее медленной, то ток пропорционален $\omega^{1/2}$.

Для обнаружения и исследования продуктов электрохимического процесса также используют вращающийся дисковый электрод с кольцом. При этом на внутренний дисковый электрод накладывают потенциал, отличный от потенциала кольца, и продукт, уносимый (при вращении) с внутреннего электрода, может окисляться или восстанавливаться на кольце. Отношение тока на кольце (I_k) и тока на диске (I_d) позволяет судить об устойчивости продуктов электрохимической реакции: для нестойких продуктов реакции $I_k/I_d < N$ (N — постоянная для данной конструкции электрода).

При использовании в вольтамперометрии быстрых линейных разверток напряжения (со скоростью v) на плоских и сферических электродах получают катодные или анодные сигналы в форме пиков, максимум I_p которых для обратимых электродных процессов пропорционален $n^{3/2}$, площади поверхности электрода, скорости развертки $v^{1/2}$ и объемной концентрации деполяризатора, а потенциал пика составляет

$$E_p = E_{1/2} \pm 0,029/n,$$

где знак « \rightarrow » отвечает катодной развертке, « \leftarrow » — анодной.

Для необратимых процессов наблюдаются пики меньших высот, более пологие и широкие. Существенно отличаются и потенциалы сигналов.

Аналитический сигнал — фарадеевский ток — пропорционален $v^{1/2}$, а емкостный ток (помеха) — v . Этот факт необходимо учитывать при измерениях с высокими значениями v .

При быстрой треугольной развертке напряжения могут наблюдаться пики восстановления и окисления одного и того же электрохимически активного вещества. В случае обратимых процессов разность между потенциалами анодного и катодного пиков $\Delta E_p = E_{па} - E_{пк} = 0,058/n$, а отношение токов пиков примерно равно 1. В общем случае для необратимых процессов ΔE_p отличается от $0,058/n$, а отношение токов пиков — от единицы.

В случае быстрой развертки напряжения можно использовать ртутный каплющий электрод, поскольку за время регистрации кривой $I = f(E)$ (существенно меньшее периода капания электрода) площадь поверхности ртутной капли практически не изменяется и электрод ведет себя как «стационарный». Поскольку регистрация пиков происходит на одной капле ртути, служащей электродом, на полярографических кривых отсутствуют осцилляции тока.

Строгий контроль условий измерений обеспечивает получение воспроизводимых аналитических сигналов.

Характерной особенностью амперометрического титрования является то, что при простом аппаратурном оформлении этот метод позволяет проводить определения в весьма разбавленных растворах. Нижняя граница определяемых концентраций составляет 10^{-5} моль/л. Обычно амперометрически титруют пробы, содержащие 0,01 — 1,0 мг определяемого вещества. Относительное стандартное отклонение большинства методик составляет 0,01 — 0,03. Этот метод, подобно потенциометрическому титрованию, можно использовать для анализа мутных и окрашенных растворов. При этом амперометрическое титрование значительно более чувствительно, чем указанные методы.

Среди достоинств амперометрического титрования также следует отметить возможность определения различных веществ, в том числе и электрохимически неактивных. В последнее время этот метод все шире используют для определения различных неорганических и органических веществ (аминов, амидов, карбонильных и серасодержащих веществ, полисахаридов и др.). Амперометрическое титрование применяют в анализе минерального сырья и продуктов его переработки, природных вод и промышленных растворов, фармацевтических препаратов, продуктов и полупродуктов органического синтеза, полимеров и др.

Большой интерес представляет метод амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами. Он существенно расширяет аналитические возможности амперометрии.

7.4. Кулонометрические методы анализа

7.4.1. Общие сведения

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, израсходованного на электропревращение определяемого вещества. Связь между массой вещества, подвергнутого электропревращению (электролизу), и затраченным при этом количеством электричества определяется *законом Фарадея*:

$$m = \frac{MQ}{zF}, \quad (7.66)$$

где m — масса вещества, г; M — молярная масса вещества, г/моль; Q — количество электричества, Кл; z — число электронов, участвующих в электродной реакции; F — постоянная Фарадея (96 500 Кл/моль).

Кулонометрические методы анализа обладают существенным преимуществом перед большинством других методов анализа. Это связано с тем, что в соответствии с уравнением (7.66) коэффициент пропорциональности между аналитическим сигналом (Q) и массой определяемого вещества (m) включает только физические константы (табулированные величины). В отличие от большинства современных физических и физико-химических методов анализа кулонометрия является безэталонным методом.

Кроме того, кулонометрические методы анализа обеспечивают получение результатов с лучшей воспроизводимостью, чем большинство других методов анализа при определении как малых, так и сравнительно больших концентраций; они более экспрессны и легко автоматизируются.

В зависимости от происходящих электродных процессов кулонометрические методы подразделяют на прямую кулонометрию и косвенную кулонометрию (кулонометрическое титрование).

В случае *прямой кулонометрии* определяемое вещество непосредственно подвергается электролизу (электрохимическому превращению). При *косвенной кулонометрии* (кулонометрическом титровании) при электролизе вспомогательного реагента получают (генерируют) титрант, вступающий в химическую реакцию с определяемым веществом. Зная количество электричества, израсходованное на получение титранта, рассчитывают массу определяемого компонента. При этом не имеет значения, является ли определяемое вещество электрохимически активным.

Кулонометрические определения можно осуществлять, задавая (контролируя) либо потенциал рабочего электрода, либо силу тока электролиза. В соответствии с контролируемым параметром кулонометрические методы разделяют на две группы:

- 1) *потенциостатические*, в которых потенциал рабочего электрода остается неизменным в течение всего времени электролиза;
- 2) *гальваностатические* (*амперостатические*), в которых сила тока в течение всего времени электролиза поддерживается постоянной.

Закон Фарадея позволяет оценить, сколь низкие содержания веществ можно определить кулонометрическим методом анализа. Так, если провести электролиз вещества с молярной массой эквивалента 100 г/моль в течение 20 мин при силе тока 10^{-6} А, т.е. затратить около 10^{-3} Кл электричества, то можно определить 1 мкг (10^{-6} г) этого вещества. Современная аппаратура позволяет надежно измерять и более слабые токи, например 10^{-8} А и ниже, а также значительно меньшие количества электричества (10^{-6} — 10^{-4} Кл). В связи с этим кулонометрические методы можно использовать для определения нанограммовых (10^{-9} г) масс вещества.

При использовании кулонометрического метода анализа необходимо выполнение определенных условий. Прежде всего электролиз должен осуществляться со 100%-м выходом по току. Следовательно, количество электричества должно полностью расходоваться на основную электродную реакцию. Выход по току менее 100 % может быть обусловлен затратами электричества на такие побочные электродные процессы, как электролиз растворителя, восстановление или окисление примесей или реакции с участием материала электрода, а также на протекание вторичных электродных реакций окисления или восстановления первоначально полученных продуктов электролиза.

Выбор условий (материал и потенциал рабочего электрода, значение pH раствора) кулонометрических определений проводят в соответствии с вольтамперными кривыми компонентов. Условия, обеспечивающие 100%-й выход по току, выбирают с учетом диапазонов потенциалов предельных токов на этих кривых.

Кроме 100%-го выхода по току для проведения анализа необходимо определить момент окончания электродной реакции в прямой кулонометрии и

химической реакции в кулонометрическом титровании, а также точно измерить количество электричества, затраченное на электродную реакцию.

7.4.2. Прямая кулонометрия

Потенциостатический вариант прямой кулонометрии используют для определения растворенных веществ. Метод основан на проведении электродной реакции определяемого вещества при контролируемом потенциале рабочего электрода. Для выполнения определения используют ячейку с тремя электродами (трехэлектродная ячейка): рабочим электродом, на котором протекает электрохимическая реакция, вспомогательным электродом и электродом сравнения (для контроля потенциала рабочего электрода). Принципиальная схема установки для потенциостатического кулонометрического анализа приведена на рис. 7.30.

Постоянное значение потенциала рабочего электрода поддерживается автоматически потенциостатом. Напряжение, обеспечивающее заданное значение потенциала рабочего электрода, подается на ячейку от одного из блоков потенциостата. Потенциал рабочего электрода измеряют по отношению к электроду сравнения потенциометром, являющимся другим блоком потенциостата, и сравнивают с заданным значением. За счет обратной связи между этими блоками подаваемое на ячейку напряжение поддерживают на необходимом уровне.

Рассмотрим, каким образом в потенциостатической кулонометрии выбирают потенциал рабочего электрода, определяют окончание электродной реакции и измеряют количество электричества, израсходованное на проведение процесса.

Выбор потенциала рабочего электрода проводят на основании кривых сила тока — потенциал $I = f(E)$ для определяемого вещества, т.е. по вольтамперным (или поляризационным) кривым.

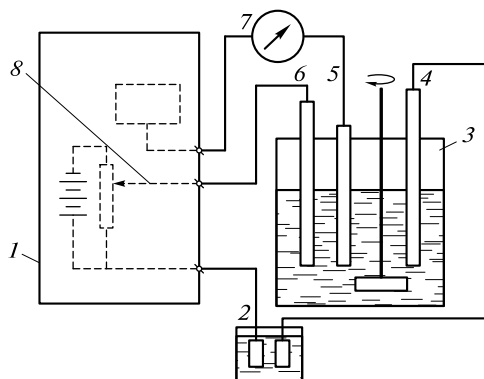


Рис. 7.30. Схема установки для потенциостатической кулонометрии:

1 — потенциостат; 2 — кулонометр; 3 — ячейка; 4 — вспомогательный электрод (должен быть помещен в стеклянную трубку, заканчивающуюся пористой перегородкой; на рисунке не приведены); 5 — рабочий электрод; 6 — электрод сравнения; 7 — миллиамперметр; 8 — потенциометр

Предположим, что в анализируемом растворе находятся два компонента А и В, каждый из которых электрохимически активен. Причем компонент А способен восстанавливаться на электроде ($A + ne^- \rightarrow B$), а компонент В — окисляться ($B - ne^- \rightarrow A$). Вольтамперные кривые этих компонентов приведены на рис. 7.31. В соответствии с приведенными кривыми можно выбрать условия для определения каждого компонента в растворе. При потенциале рабочего электрода в области предельного тока восстановления компонента А (например, при потенциале E_1) будет протекать электродная реакция $A + ne^- \rightarrow B$. Следовательно, потенциал в области предельного тока восстановления компонента А соответствует протеканию электродной реакции, необходимой для его определения. При потенциалах в области предельного тока окисления компонента В (например, при потенциале E_2) будет происходить электродная реакция $B - ne^- \rightarrow A$, соответствующая электропревращению компонента В. Подчеркнем, что потенциал рабочего электрода выбирают в области предельного тока. В этих условиях наблюдается не только 100%-й выход по току, но и максимально возможная скорость электродной реакции.

Поскольку концентрация определяемого вещества в процессе электролиза снижается, сила тока в цепи также непрерывно уменьшается. Экспериментальная зависимость силы тока от времени электролиза в перемешиваемом растворе выражается экспоненциальной кривой (рис. 7.32, а), асимптотически приближающейся к обеим осям координат, и описывается уравнением

$$I_t = I_0 e^{-kt} = I_0 \exp\left[-\frac{DS}{\delta V} t\right], \quad (7.67)$$

где I_t — сила тока в момент времени t ; I_0 — сила тока в начальный момент электролиза; D — коэффициент диффузии определяемого вещества; S — площадь электрода; δ — толщина диффузионного слоя; V — объем анализируемого раствора; t — время электролиза.

Теоретически окончание электролиза (сила тока и концентрация определяемого компонента равны нулю) достигается при $t \rightarrow \infty$. Можно задать погрешность определения (1,0 или 0,1 %), отвечающую моменту окончания процесса, когда $I_t = 0,01 I_0$ или $I_t = 0,001 I_0$. Однако на практике измерения чаще завершают, когда значение I_t равно остаточному (фоновому) току $I_{\text{ост}}$ (см. рис. 7.32, а).

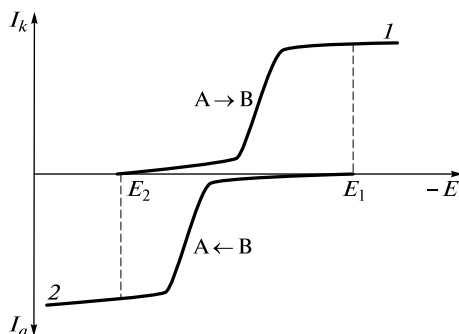


Рис. 7.31. Вольтамперные кривые:

1 — восстановление компонента А; 2 — окисление компонента В

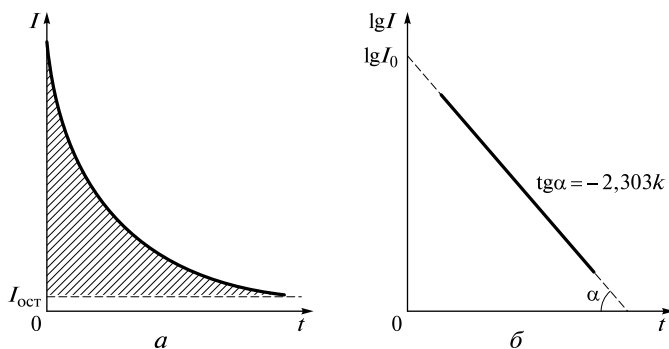


Рис. 7.32. Изменение силы тока электролиза во времени при проведении потенциостатической кулонометрии:

a — согласно уравнению (7.67); *б* — (7.69)

Затраченное на электропревращение определяемого вещества количество электричества можно определить различными способами. Одним из способов является интегрирование. В этом случае силу тока регистрируют как функцию времени (см. рис. 7.32, *a*), затем интегрируют, используя либо расчетные способы, либо инструментальные для получения площади под зарегистрированной кривой, которая пропорциональна количеству электричества:

$$Q = \int_0^t I_t dt. \quad (7.68)$$

Расчет количества электричества Q несколько упрощается, если использовать зависимость $\lg I_t = f(t)$. Из уравнения (7.67) следует, что

$$\lg I_t = \lg I_0 - 2,303kt, \quad (7.69)$$

где 2,303 — коэффициент перехода от натурального логарифма к десятичному.

После подстановки уравнения (7.69) в (7.68) получим

$$Q = \frac{I_0}{2,303k}. \quad (7.70)$$

Значения I_0 , k находят графически (рис. 7.32, *б*).

Для более точного измерения количества электричества используют специальные устройства — кулонометры и интеграторы, включенные в цепь установки для кулонометрического анализа. Электрохимические кулонометры включают в цепь последовательно с кулонометрической ячейкой (см. рис. 7.30). Они представляют собой электролизеры, в которых со 100%-м выходом по току протекает электрохимическая реакция известной стехиометрии. По окончании электролиза определяют количество продукта анодной, катодной или суммарной реакции в кулонометре, затем вычисляют на основании закона Фарадея количество электричества.

По принципу определения количества вещества выделяют кулонометры различных типов: электрогравиметрические, титриметрические, газовые и др.

Работа электрогравиметрических кулометров основана на осаждении при электролизе плотного осадка металла с относительно большой эквивалентной массой и определении массы этого осадка. Чаще других используют серебряный и медный кулометры. В первом происходит выделение металлического серебра на платиновом катоде из раствора нитрата серебра(I); в качестве анода в этом случае применяется серебряная пластина. Легко вычислить, что при прохождении 1 Кл электричества осаждается 1,118 мг серебра в серебряном кулометре и 0,329 мг меди в медном кулометре.

В титриметрических кулометрах происходит образование растворимых продуктов электродного окисления или восстановления, которые затем титруют соответствующими рабочими растворами. Например, в иодном кулометре иод, получающийся за счет окисления иодида на платиновом аноде ($2\text{I}^- - 2e^- \rightarrow \text{I}_2$), титруют стандартным раствором тиосульфата натрия ($\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$).

Газовые кулометры позволяют измерить количество электричества по объему газов, выделившихся в результате электрохимической реакции. Простейший из них — кулометр, в котором происходит электролиз воды. При этом на аноде выделяется кислород, на катоде — водород. Объем смеси измеряют, приводят к нормальным условиям и вычисляют израсходованное количество электричества.

Для определения количества электричества в настоящее время применяют интеграторы. Предпочтение отдают электронным интеграторам. Принцип их действия основан на накоплении заряда (пропорционального току) на конденсаторе в процессе электролиза с последующим определением напряжения на этом конденсаторе. Такие электронные интеграторы тока работают в совокупности с пересчетным устройством, что позволяет проводить цифровой отсчет в кулонах или массовых долях определяемого вещества. Одним из основных достоинств интеграторов является высокая точность (до 0,01 %) определения малых количеств электричества.

Потенциостатическая кулометрия отличается высокой избирательностью определения, что обеспечивается выбором потенциала рабочего электрода, при котором осуществляют необходимую электродную реакцию.

В качестве рабочих электродов чаще всего используют платиновые или ртутные электроды с большой поверхностью. Ртуть в виде слоя на дне электролизера применяют преимущественно для процессов восстановления, платину — для электродного окисления (т. е. в анодной области).

При выборе потенциала рабочего электрода можно воспользоваться данными по потенциалам полуволн, имеющимися в справочной литературе по вольтамперометрии (полярографии). В случае процесса восстановления потенциал рабочего электрода должен быть на 0,2—0,3 В более отрицательным, чем потенциал полуволны электрохимически активного вещества; для анодной реакции — на 0,2—0,3 В менее отрицательным. Потенциостатические кулонометрические определения не вызывают затруднений при анализе простых по составу растворов, не содержащих других компонентов кроме определяемых.

Наличие в анализируемом растворе посторонних веществ требует учета дополнительной информации. В общем случае желательно знать, какие посторонние вещества содержатся в анализируемом объекте. Если посторонние

компоненты электрохимически активны, то их следует удалить из раствора или изменить условия электролиза (ввести комплексообразующее вещество, изменить рН) таким образом, чтобы посторонние компоненты стали электрохимически неактивны. Удаление примесей, разряжающихся легче, чем определяемое вещество, часто осуществляют предварительным электролизом (предэлектролизом) при потенциале предельного тока мешающего компонента.

Потенциометрическая кулонометрия широко используется при анализе веществ высокой чистоты для определения как основных компонентов, так и примесей. Большой интерес представляет анализ благородных металлов и сплавов на их основе. Особенно актуальна потенциостатическая кулонометрия для определения содержания основного вещества с большой точностью ($S_r = 0,002 - 0,005$). С применением катодного восстановления разработаны методики определения меди, висмута, кобальта, никеля, свинца (восстановление до металла), хрома(VI), железа(III) (восстановление до более низких степеней окисления), нитро- и галогенопроизводных органических соединений. Анодное окисление на платине и серебре положено в основу методик определения галогенидов, тиоцианатов, мышьяка(III), железа(II), хрома(II) и др.

Нижняя граница определяемых концентраций для этого метода составляет 10^{-6} моль/л и обусловлена величиной остаточного тока. Поскольку для анализа можно применять малые объемы проб, то абсолютные количества определяемых компонентов в микрокулонометрическом варианте составляют $10^{-8} - 10^{-7}$ г.

Погрешность прямых кулонометрических определений при контролируемом потенциале зависит от способа определения количества электричества. Относительная погрешность обычно составляет 0,001 — 0,05.

Гальваностатический вариант прямой кулонометрии основан на проведении электролиза определяемого вещества при постоянной силе тока и находит применение только для определения веществ, находящихся на поверхности рабочего электрода в твердом состоянии (например, металлов, малорастворимых солей, оксидов).

Рассмотрим, почему гальваностатическую кулонометрию нельзя использовать для определения растворенных веществ. Предположим, что в водном растворе содержится в небольшой концентрации вещество А, способное окисляться на платиновом электроде ($A + ne^- \rightarrow B$). Для этого электрохимически активного вещества может быть получена вольтамперная кривая с площадкой предельного тока (рис. 7.33).

Допустим, выбрана постоянная сила тока электролиза (I_3), которая больше предельного тока компонента А ($I'_{пр}$). Тогда в соответствии с вольтамперной кривой (см. рис. 7.33, кривая I) потенциал рабочего электрода будет соответствовать значению E_1 . При этом потенциале на электроде будут проходить две реакции:

- основная $A - ne^- \rightarrow B$;
- побочная $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$.

Протекание побочной реакции приведет к тому, что выход по току будет менее 100 %.

Если задать силу тока электролиза (I_3') меньше предельного тока вещества А ($I'_{пр}$), то потенциал электрода сначала принимает значение E_2 , и на электроде некоторое время реагирует только вещество А. Протекание реак-

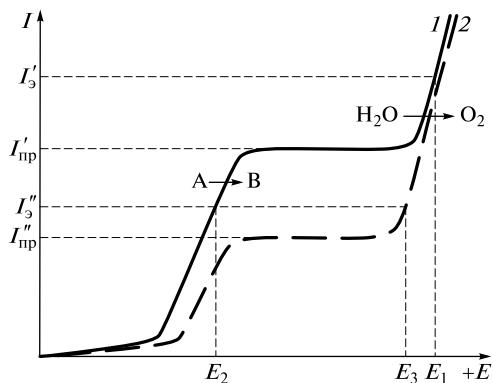


Рис. 7.33. Вольтамперные кривые окисления вещества А на платиновом электроде: 1 — в начальный момент электролиза; 2 — по истечении некоторого времени электролиза

ции $A - ne^- \rightarrow B$ приведет к уменьшению концентрации вещества А в растворе и снижению предельного тока. Когда концентрация вещества А понизится настолько, что ток электролиза I_3'' будет превышать предельный ток ($I_3'' > I_{пр}''$), будут наблюдаться явления, аналогичные описанным выше. В соответствии с новым положением вольтамперной кривой (см. рис. 7.33, кривая 2) для сохранения тока электролиза на заданном уровне произойдет изменение потенциала электрода до значения E_3 , что вызовет протекание побочной реакции на электроде. Таким образом, для растворенного электрохимически активного вещества невозможно обеспечить выход по току 100 % при проведении электролиза в амперостатическом режиме.

В отличие от растворов для твердых электрохимически активных веществ получают вольтамперные кривые без площадок предельного тока. Например, если на поверхности электрода находится металл, способный электрохимически окисляться, то анодную вольтамперную кривую растворения можно представить так, как показано на рис. 7.34.

Предположим, что проводят анодное окисление металла М при постоянной силе тока электролиза (I_3). В соответствии с кривой 1 (см. рис. 7.34) потенциал электрода принимает значение E_1 и на нем протекает только основная электродная реакция $M - ne^- \rightarrow M^{n+}$. По мере окисления металла М (кривые 2, 3) происходит изменение потенциала до значений E_2 , E_3 . По окончании этой реакции, когда окислится весь металл М с поверхности электрода, для заданного тока происходит изменение потенциала электрода, что вызывает новую электродную реакцию. Это может быть реакция окисления другой твердой фазы (если она имеется на электроде), самого материала электрода или окисление растворителя, например воды ($2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$) в кислой среде.

В процессе анодного окисления металла М потенциал электрода меняется сравнительно мало и близок к значению E_1 (см. рис. 7.34). По окончании основного электродного процесса на электроде начнет протекать новая электродная реакция, что будет сопровождаться скачком потенциала тем большим, чем больше разность стандартных (точнее — реальных) потенциалов редокс-пар, участвующих в электродных процессах. Следовательно, окончанию

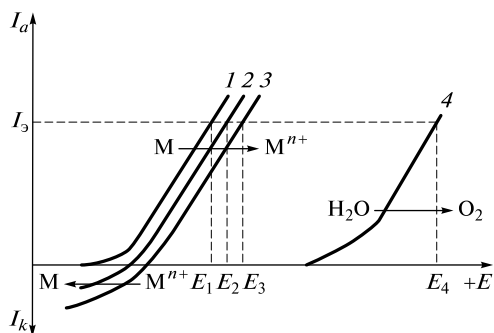


Рис. 7.34. Вольтамперные кривые анодного окисления металла М:

1 — в начальный момент электролиза; 2, 3 — по истечении некоторого времени электролиза; 4 — кривая окисления воды

электролиза соответствует момент резкого изменения потенциала рабочего электрода. По кривой зависимости потенциала рабочего электрода от времени электролиза находят время окончания процесса, затем вычисляют количество электричества ($Q = I_3 t$).

Для анализа используют и процессы катодного восстановления, например при определении оксидов металлов. При наличии на поверхности электрода нескольких электрохимически активных твердых фаз возможно их раздельное определение, если потенциалы окисления (восстановления) отличаются не менее чем на 0,3 В.

Амперостатическую кулонометрию применяют для определения толщины металлических покрытий, оксидных пленок, пленок солей (например, хлорида серебра(I)). Метод можно использовать в инверсионном варианте. Для этого предварительно осаждают определяемое вещество из раствора на электроде, а затем проводят анодный или катодный процесс с выделенным продуктом электрохимической реакции.

Нижняя граница абсолютных содержаний, определяемых методом прямой амперостатической кулонометрии, составляет около 10^{-8} г.

7.4.3. Косвенная кулонометрия (кулонометрическое титрование)

Косвенная кулонометрия (кулонометрическое титрование) используется для определения растворенных веществ. Метод основан на взаимодействии определяемого вещества с титрантом, который получают электролизом; титрант в этом случае называют *электрогенерированным*.

В кулонометрическом титровании могут применяться два способа генерирования титранта: внутренний и внешний. В первом случае титрант получают непосредственно в растворе, который содержит анализируемый компонент. Реже используют второй способ — генерирование титранта в отдельной электролитической ячейке с последующим введением его в раствор анализируемого вещества.

Кулонометрическое титрование можно применять для определения как электрохимически неактивных, так и электрохимически активных веществ.

В первом случае электродная реакция используется только для получения титранта, во втором случае и само определяемое вещество может принимать участие в реакции на рабочем (генераторном) электроде. Наиболее часто кулонометрическое титрование осуществляют при постоянной силе тока, т. е. в гальваностатическом режиме.

В случае определения электрохимически неактивного вещества А в анализируемый раствор вводят достаточно большое количество вспомогательного электрохимически активного реагента D, способного, например, восстанавливаться на электроде с образованием продукта С ($D + ne^- \rightarrow C$). Получающееся вещество С (титрант) реагирует количественно с определяемым веществом А, например, с образованием малорастворимого соединения:

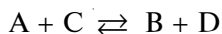


Суммарная реакция имеет вид

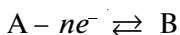


Очевидно, что количество электричества, израсходованное на получение титранта С, эквивалентно количеству образовавшегося осадка и содержанию А в растворе.

Определяемое вещество может быть и электрохимически активным. Предположим, вещество А способно окисляться на электроде: $A - ne^- \rightarrow B$. В исследуемый раствор также вводят электрохимически активное вещество D, например, окисляющееся на электроде с образованием титранта С ($D - ne^- \rightarrow C$). Поскольку ток электролиза (генераторный ток), как правило, больше предельного тока вещества А, обе электродные реакции протекают одновременно. Получающийся титрант С должен количественно реагировать с определяемым веществом А, например, в рамках окислительно-восстановительной реакции



Заменив в указанной реакции С на $(D - e^-)$, получим суммарную реакцию



Таким образом, несмотря на то что часть определяемого вещества превращается в конечный продукт за счет реакции на электроде, а другая часть — за счет взаимодействия с титрантом, получается, как будто все определяемое вещество А участвует в электрохимическом превращении. Как и в случае электрохимически неактивного вещества, количество электричества эквивалентно содержанию определяемого компонента.

Для выбора условий кулонометрического титрования используют вольтамперные кривые компонентов. Схематически вольтамперные кривые титрования электрохимически активного вещества приведены на рис. 7.35.

Как указано выше, ток электролиза I_e обычно больше предельного тока $I_{пр}$ определяемого вещества А. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, анализируют небольшие концентрации вещества (соответственно мал предельный ток), а, с другой стороны, большая сила тока электролиза позволяет сократить время определения.

При выборе вспомогательного компонента D, из которого генерируется титрант С, руководствуются тем, что он должен разряжаться на электроде при

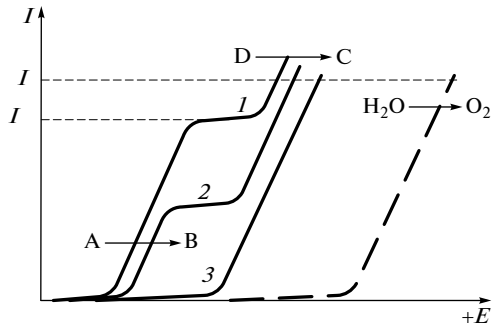


Рис. 7.35. Вольтамперные кривые при кулонометрическом титровании электрохимически активного вещества:

1 — начало титрования; 2 — промежуточный момент; 3 — окончание титрования

сравнительно низких потенциалах, в противном случае возможны побочные реакции (например, разряд молекул растворителя). Кроме того, концентрация этого компонента должна быть сравнительно высокой (в 1000 и более раз превышать концентрацию определяемого вещества). В этом случае он служит своеобразным буфером, препятствующим смещению потенциала рабочего (генераторного) электрода до значений, при которых возможны побочные электродные реакции. В ряде случаев сам генераторный электрод является вспомогательным реагентом. Так, за счет окисления серебряного и ртутного электродов получают генерируемые ионы Ag^+ , Hg^{2+} , Hg^+ , широко используемые в кулонометрическом титровании.

Таким образом, в кулонометрическом титровании, как и в обычных титриметрических методах, используют химические реакции между определяемым веществом и титрантом. Однако в отличие от других титриметрических методов титрант получается электрохимически. Определения основываются на нахождении количества электричества, что сводится к измерению времени электролиза до завершения титрования (при постоянном значении тока электролиза). Вновь можно заметить аналогию между обычным титрованием и кулонометрическим: измерение объема титранта соответствует измерению времени, а концентрация рабочего раствора — силе тока электролиза. Наконец, как и для других титриметрических методов, при использовании кулонометрического титрования необходимо зафиксировать завершение химической реакции, т.е. конечную точку титрования.

Большинство методов определения конечной точки титрования, используемых в титриметрии, пригодны и для кулонометрического титрования. Широко применяемые в обычном титровании визуальные индикаторные методы в кулонометрическом титровании используют редко. Значительно чаще применяют инструментальные методы индикации: потенциометрические, фотометрические, амперометрические. Применение того или иного способа индикации зависит от физико-химических свойств компонентов титриметрической реакции.

Принципиальная схема кулонометрической установки с использованием электрохимических методов индикации конечной точки титрования (потенциометрического или амперометрического) приведена на рис. 7.36.

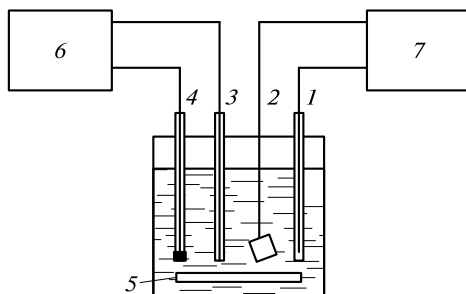


Рис. 7.36. Схема установки для кулонометрического титрования с электрохимической индикацией конечной точки титрования:

1 — вспомогательный электрод (должен быть отделен пористой перегородкой от рабочего электрода; на рисунке перегородка не показана); 2 — рабочий (генераторный) электрод; 3 — индикаторный электрод; 4 — электрод сравнения; 5 — мешалка; 6 — контур индикаторной системы; 7 — контур генераторной системы

При потенциометрической индикации конечной точки титрования в кулонометрическую ячейку помещают соответствующий индикаторный электрод и электрод сравнения.

В качестве индикаторного электрода используют, например, платиновый электрод, если проводят окислительно-восстановительную реакцию, стеклянный электрод, если происходит реакция с изменением pH раствора. Следят за изменением потенциала индикаторного электрода в процессе кулонометрического титрования. По скачку потенциала находят конечную точку титрования.

В случае амперометрической индикации в ячейку также помещают индикаторный электрод и электрод сравнения. Предварительно по вольтамперным кривым выбирают потенциал индикаторного электрода в области диффузионного тока электрохимически активного компонента. В ходе титрования фиксируют изменение диффузионного тока в индикаторной цепи в зависимости от времени электролиза. Если ток в индикаторной цепи обусловлен электродной реакцией титранта, то получают кривую, аналогичную по форме кривой амперометрического титрования по току титранта. При образовании в ходе кулонометрического титрования окрашенных соединений можно использовать индикацию конечной точки титрования, измеряя оптическую плотность раствора в зависимости от времени электролиза.

Чувствительность кулонометрического титрования зависит от способа определения конечной точки титрования. Наиболее чувствительными, т.е. позволяющими определять более низкие содержания, являются амперометрические и спектрофотометрические методы индикации.

Методы кулонометрического титрования разработаны для всех типов химических реакций: кислотно-основных, осаждения, комплексообразования и окисления-восстановления (табл. 7.3, 7.4).

Наибольшее распространение получили кулонометрические методы титрования генерированными окислителями и восстановителями (см. табл. 7.4). Одним из примеров является кулонометрическое определение воды генерированным иодом. Преимущество кулонометрического метода перед обыч-

Примеры кулонометрического титрования

| Определяемое вещество | Генераторная электродная реакция | Химическая реакция |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Кислоты сильные (H_3O^+) и слабые (НА) | $\text{H}_2\text{O} + e^- = 1/2\text{H}_2 + \text{OH}^-$ | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ |
| Основания сильные (OH^-) и слабые (МОН) | $3\text{H}_2\text{O} - 2e^- = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+$ | $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{МОН} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Ионы $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$; меркаптаны RSH | $\text{Ag(тв.)} - e^- = \text{Ag}^+$ | $\text{X}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgX}\downarrow$ $\text{RSH} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgSR}\downarrow + \text{H}^+$ |
| Ионы $\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ и др. | $\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-} + \text{NH}_4^+ + 2e^- =$ $= \text{Hg(ж.)} + 2\text{NH}_3 + \text{HY}^{3-}$ (Y^{4-} — ион ЭДТА) | $\text{HY}^{3-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$ |

ным классическим заключается в определении малых концентраций (10^{-5} — 10^{-4} мас. %) с высокой точностью (относительная погрешность 0,01—0,02).

Кулонометрическое титрование во многих случаях позволяет осуществить определения, которые нельзя выполнить обычными классическими методами. В качестве примера можно указать методики, в которых используют неустойчивые или с большим трудом получаемые титранты, такие как хлор, бром, ионы Cr(II) , Ag(II) , Cu(I) и др. Кроме того, при выполнении кулонометрического титрования не требуется приготовления стандартных растворов, в процессе анализа раствор не разбавляется, процесс может быть легко автоматизирован.

Примеры кулонометрического титрования электрогенерированными окислителями и восстановителями

| Титрант | Генераторная электродная реакция | Определяемое вещество |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cl_2 | $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$ | Ионы As(III) , I^- |
| Br_2 | $2\text{Br}^- - 2e^- = \text{Br}_2$ | Фенол, анилин, 8-гидроксихинолин, гидразин, ионы As(III) , Sb(III) , U(IV) и др. |
| I_2 | $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$ | H_2S , ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, As(III) , Sb(III) , H_2O и др. |
| Ce(IV) | $\text{Ce}^{3+} - e^- = \text{Ce}^{4+}$ | Ионы Sn(II) , Fe(II) , Ti(III) и др. |
| Ag(II) | $\text{Ag}^+ - e^- = \text{Ag}^{2+}$ | Ионы Ce(III) , U(IV) и др. |
| Fe(II) | $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ | Ионы Cr(VI) , Mn(VII) , U(V) и др. |
| Ti(III) | $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ | Ионы Fe(II) , U(VI) и др. |

7.5. Кондуктометрические методы анализа

В растворах электролитов могут соблюдаться условия динамического равновесия, когда одинаковы скорости прямого и обратного процессов. Возникновение неравновесных процессов может быть связано с *диффузией* (изменением активности растворенного вещества в разных частях раствора без изменения его химического состава) и *миграцией* (направленным перемещением заряженных частиц — катионов и анионов — при наложении электрического поля). Миграция ионов обуславливает электропроводность электролитов, закономерности которой используют в кондуктометрических методах.

Сопротивление проводников первого рода (металлов) и проводников второго рода (растворов электролитов) зависит от следующих параметров:

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

где ρ — удельное сопротивление; l , s — соответственно длина и площадь сечения проводника.

Величина $G = 1/R$ носит название *электрической проводимости (электропроводности)*. Чтобы не учитывать зависимость электропроводности от размеров и формы проводника, используют величину $\kappa = 1/\rho$, называемую *удельной электропроводностью*; ее размерность — $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. В разбавленных и не слишком концентрированных (до 2—4 моль/л) растворах удельная электропроводность возрастает с увеличением концентрации электролита до определенного предела, проходит максимум, зависящий от природы электролита и температуры, и далее уменьшается.

Другой характеристикой раствора электролита является *эквивалентная (молярная) электропроводность* $\lambda_{\text{э}}$ — проводимость слоя раствора толщиной 1 см, содержащего 1 г-эquiv или 1 г-моль ионов, помещенных между электродами соответствующей площади:

$$\lambda_{\text{э}} = 1000 \kappa / C,$$

где C — концентрация электролита.

Для бинарного электролита при скорости движения катионов v_+ и анионов v_- (напряженность поля 1 В/см) в случае сильного электролита $\lambda_{\text{э}} = F(v_+ + v_-)$, в случае слабого электролита $\lambda_{\text{э}} = \alpha F(v_+ + v_-)$. Произведения Fv_+ , Fv_- называют *подвижностями ионов* (соответственно u_+ , u_-). Эквивалентная электропроводность обладает свойством аддитивности, т. е. равна сумме электропроводностей катионов λ_+ и анионов λ_- . При бесконечном разбавлении выполняется соотношение (*закон Кольрауша*):

$$\lambda_{\text{э}}^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0,$$

где верхний индекс 0 указывает на состояние бесконечного разбавления.

Аналогичные зависимости справедливы и для слабых электролитов. При этом степень диссоциации равна $\alpha = \lambda_{\text{э}}/\lambda_{\text{э}}^0$. Если $C \rightarrow 0$, то $\alpha \rightarrow 1$. Сильные электролиты диссоциируют полностью, и уменьшение электропроводности определяется взаимодействием ионов и некоторыми другими эффектами. С увеличением концентрации электролита до 0,01 моль/л более резкое умень-

шение эквивалентной электропроводности наблюдается для слабых электролитов. Зависимость удельной электропроводности и эквивалентной электропроводности от температуры до 30 °С почти линейная, и температурный коэффициент обычно составляет 1—2 % на один градус. При бесконечном разбавлении растворов ионы могут проводить электрический ток независимо друг от друга, поэтому коэффициент диффузии D в этих условиях связан с величиной λ_0^0 соотношением $D = [RT/(z^2 F^2)]\lambda_0^0$.

Кондуктометрические измерения проводят, как правило, при использовании различных угловых частот ω синусоидального переменного тока, поскольку в этих условиях существенно снижается возможность протекания различных побочных процессов, характерных для постоянного тока.

Методом низкочастотной прямой кондуктометрии можно определять константы протолиза слабых кислот, растворимость и произведения растворимости труднорастворимых солей, электропроводность воды, исследовать состав комплексных соединений. Для этого необходимо определить постоянную кондуктометрической ячейки по стандартным растворам хлорида калия в термостатируемых условиях, оценить удельную электропроводность, а затем рассчитать эквивалентную электропроводность и соответствующие параметры. Поскольку подвижности ионов близки, кондуктометрические исследования позволяют получить информацию только об общей концентрации ионов в растворе, т.е. прямая кондуктометрия не обеспечивает высокой селективности определения. Тем не менее этот метод нашел широкое применение в проточных системах, например при детектировании компонентов в ионной хроматографии.

Другими направлениями кондуктометрического анализа являются титриметрические низкочастотные и высокочастотные варианты. Низкочастотные варианты кондуктометрического титрования относятся к контактному методу (электроды погружены в исследуемый раствор); они основаны на изменении проводящей способности исследуемого раствора в результате обменных ионных и окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию малодиссоциированных или труднорастворимых соединений. При этом может происходить изменение подвижностей ионов определяемого вещества и титранта, что сказывается на электропроводности раствора. Форма кривых кондуктометрического титрования в координатах удельная электропроводность (κ)—объем титранта (V) существенно зависит от подвижностей ионов. Для систем $\text{HCl}—\text{NaOH}$ и $\text{CH}_3\text{COOH}—\text{NaOH}$ форма кривых титрования схематично изображена на рис. 7.37, *а*, *б*. Форма кривой титрования для системы $\text{HCl}—\text{CH}_3\text{COOH}—\text{NaOH}$ (рис. 7.37, *в*) показывает, что возможно определение смеси кислот.

Кондуктометрические измерения можно проводить, используя реакции комплексообразования; например, при комплексонометрическом определении железа(III) в кислой среде в присутствии ряда других ионов: до точки эквивалентности происходит образование комплекса состава 1 : 1 и накопление ионов H^+ , после точки эквивалентности — связывание ионов H^+ избытком лиганда H_2Y^{2-} .

Высокочастотный вариант кондуктометрического титрования относится к бесконтактным методам: ячейку с раствором помещают в контуре между двумя обкладками конденсатора или внутри индукционной катушки и использу-

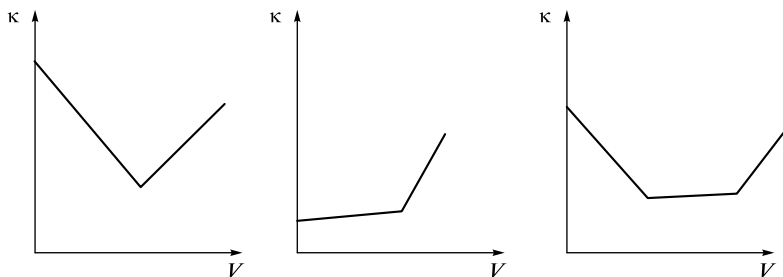


Рис. 7.37. Кривые кондуктометрического титрования (зависимость удельной электропроводности κ от объема V титранта) системы $\text{HCl}-\text{NaOH}$ (а), $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{NaOH}$ (б), $\text{HCl}-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{NaOH}$ (в)

ют синусоидальное напряжение с частотами $10^0 - 10^2$ МГц. В этом случае проводимость Y является обратной величиной фарадеевского импеданса — аналога закона Ома для комплексного сопротивления переменному току: $Y = Y_a + Y_r$, где Y_a , Y_r — соответственно активная и реактивная составляющие проводимости. Зависимость $Y_a \sim \lg G$ ($\lg C$, $\lg \kappa$) имеет форму симметричного пика. Зависимость $Y_r \sim G$ представляет собой S-образную кривую, точка перегиба которой отвечает максимуму пика. При высоких частотах наблюдается возникновение деформационной и ориентационной поляризации, что приводит к изменению диэлектрической и магнитной проницаемости раствора. Установки для высокочастотного кондуктометрического титрования могут измерять полную проводимость (Z -метр), проводимость и индукцию (Q -метр), проводимость, емкость и диэлектрическую проницаемость (F -метр). Могут быть использованы реакции нейтрализации, осаждения и др. Можно проводить анализ в агрессивных и неводных средах, мутных растворах, взвесях, эмульсиях, окрашенных растворах.

Методы измерения диэлектрической проницаемости (методы диэлектрострометрии) во многом сходны с высокочастотным вариантом кондуктометрии и могут быть использованы при решении тех же и некоторых других исследовательских и аналитических задач, например, при определении воды в бинарных смесях, контроле чистоты веществ, измерении диэлектрической проницаемости и измерении показателя преломления, исследовании пластмасс и порошков, качества масел и т. д.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Какой электрод называют индикаторным?
2. Приведите примеры электродов сравнения. Напишите для них потенциалопределяющие реакции.
3. Какие электрохимические методы анализа основаны на протекании электрохимических реакций?
4. Какие из электрохимических методов анализа основаны на явлениях, протекающих в межэлектродном пространстве?
5. Чем отличаются косвенные электрохимические методы анализа от прямых? Приведите примеры.

6. Какие электроды используют в качестве электродов сравнения в потенциометрии? Перечислите предъявляемые к ним требования.
7. Для определения восстановителей применяют потенциометрическое титрование окислителями. Какие электроды (индикаторные и электроды сравнения) можно использовать для измерений? Изобразите схематически кривые титрования.
8. Окислители потенциометрически титруют восстановителями. Какие электроды (индикаторные и электроды сравнения) можно использовать для этих целей? Изобразите схематически кривые титрования.
9. Назовите основные характеристики ионоселективных электродов.
10. Почему для прямых ионометрических определений необходимо создавать постоянную ионную силу растворов? Каким образом это осуществляют?
11. Почему при использовании прямых ионометрических измерений необходимо регулировать рН растворов? Каким образом это осуществляют?
12. Перечислите положения, лежащие в основе вольтамперометрического метода анализа.
13. Каковы особенности ячейки для вольтамперометрии? Чем они обусловлены?
14. Изобразите схематично полярографическую кривую и охарактеризуйте ее отдельные участки.
15. Какие параметры вольтамперной кривой характеризуют природу электрохимически активного вещества и его концентрацию?
16. При каких условиях предельный ток является диффузионным?
17. Каковы отличительные признаки диффузионного тока?
18. Какие факторы влияют на потенциал полуволны?
19. Каковы функции фонового электролита в полярографии? Каким образом его выбирают?
20. Приведите уравнение Ильковича. Для каких целей его используют?
21. Часто проведению полярографических определений мешает растворенный кислород. Каким образом можно устранить его мешающее действие?
22. Почему при количественных полярографических определениях не используют прямые расчеты по уравнению Ильковича, а применяют различные способы градуировки аналитического сигнала?
23. В каких случаях при количественных полярографических определениях необходимо использовать метод стандартных добавок? Выведите уравнение для расчетов с применением метода стандартных добавок.
24. Какой параметр полярограммы используют в качестве аналитического сигнала при количественных определениях?
25. Каковы аналитические возможности и ограничения классической полярографии?
26. Какие приемы позволяют улучшить соотношение между полезным и фоновым сигналами в современных вариантах вольтамперометрии и полярографии?
27. Объясните принципы, лежащие в основе дифференциальной импульсной полярографии.
28. Какие принципы лежат в основе переменноточковой полярографии (с прямоугольным и синусоидальным переменным напряжением)? Каковы возможности этих методов?
29. На чем основано использование инверсионной вольтамперометрии? Какие электроды используют в качестве рабочих в этом методе? Каковы аналитические возможности инверсионной вольтамперометрии?
30. На чем основано амперометрическое титрование с одним поляризованным электродом?
31. Возможно ли раздельное (дифференцированное) амперометрическое титрование компонентов анализируемой смеси? Ответ аргументируйте.
32. Какие закономерности лежат в основе кулонометрических методов анализа?
33. В чем сущность прямой и косвенной кулонометрии?

34. Каковы преимущества кулонометрического титрования по сравнению с амперометрическим и потенциометрическим титрованием?

35. На каком явлении основаны прямые и косвенные (титриметрические) методы кондуктометрического анализа?

36. Каковы области применения кондуктометрического анализа? Каковы преимущества метода?

37. В чем заключается явление электропроводности? Охарактеризуйте понятия «удельная электропроводность» и «эквивалентная электропроводность».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Агасян П. К. Кулонометрический метод анализа / П. К. Агасян, Т. К. Хамракулов. — М. : Химия, 1984.

Агасян П. К. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод) / П. К. Агасян, Е. Р. Николаева. — М. : Изд-во МГУ, 1986.

Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии / А. М. Бонд. — М. : Химия, 1983.

Брайнина Х. З. Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. — М. : Химия, 1988.

Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. — М. : Мир : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.

Васильев В. П. Теоретические основы физико-химических методов анализа / В. П. Васильев. — М. : Высш. шк., 1979.

Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс ; пер. с польского Б. Я. Каплана. — М. : Мир, 1974.

Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа / Б. А. Лопатин. — М. : Высш. шк., 1975.

Майрановский С. Г. Полярография в органической химии / С. Г. Майрановский, Я. П. Страдынь, В. Д. Безуглый. — М. : Химия, 1975.

Основы химического анализа : в 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Издательский центр «Академия», 2010.

Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия / У. Ф. Пиккеринг ; пер. с англ. Б. Я. Спивакова, Г. И. Рамендика. — М. : Химия, 1977.

Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек ; пер. с англ. Б. С. Кохана ; под ред. С. Г. Майрановского. — М. : Мир, 1985.

Руководство по аналитической химии / пер. с нем. В. В. Кузнецова, Л. Б. Кузнецовой ; под ред. Ю. А. Клячко. — М. : Мир, 1975.

Сонгина О. А. Амперометрическое титрование / О. А. Сонгина, В. А. Захаров. — М. : Химия, 1970.

Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк ; пер. с англ. Т. Н. Шевцовой, О. А. Шпигуна ; под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Мир, 1978.

Электроаналитические методы / под ред. Ф. Шольц ; пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Распределение Пирсона: процентные точки в зависимости от числа степеней свободы и доверительной вероятности

| Число степеней свободы | Доверительная вероятность | | | | | | |
|------------------------|---------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 0,9 | 0,95 | 0,99 |
| 1 | 0,000157 | 0,00393 | 0,0158 | 0,455 | 2,706 | 3,841 | 6,635 |
| 2 | 0,0201 | 0,103 | 0,211 | 1,386 | 4,605 | 5,991 | 9,210 |
| 3 | 0,155 | 0,352 | 0,584 | 2,366 | 6,251 | 7,815 | 11,345 |
| 4 | 0,297 | 0,711 | 1,064 | 3,357 | 7,779 | 9,488 | 13,277 |
| 5 | 0,554 | 1,145 | 1,610 | 4,351 | 9,236 | 11,070 | 15,086 |
| 6 | 0,872 | 1,635 | 2,204 | 5,348 | 10,645 | 12,592 | 16,812 |
| 7 | 1,239 | 2,167 | 2,833 | 6,346 | 12,017 | 14,067 | 18,475 |
| 8 | 1,646 | 2,733 | 3,490 | 7,344 | 13,362 | 15,507 | 20,090 |
| 9 | 2,088 | 3,325 | 4,168 | 8,343 | 14,684 | 16,919 | 21,666 |
| 10 | 2,558 | 3,940 | 4,865 | 9,342 | 15,987 | 18,307 | 23,209 |
| 11 | 3,053 | 4,575 | 5,578 | 10,341 | 17,275 | 19,675 | 24,725 |
| 12 | 3,571 | 5,226 | 6,304 | 11,340 | 18,549 | 21,026 | 26,217 |
| 13 | 4,107 | 5,892 | 7,042 | 12,340 | 19,812 | 22,362 | 27,688 |
| 14 | 4,660 | 6,571 | 7,790 | 13,339 | 21,064 | 23,685 | 29,141 |
| 15 | 5,229 | 7,261 | 8,547 | 14,339 | 22,307 | 24,996 | 30,578 |
| 16 | 5,812 | 7,962 | 9,312 | 15,338 | 23,542 | 26,296 | 32,000 |
| 17 | 6,408 | 8,672 | 10,085 | 16,338 | 24,769 | 27,587 | 33,409 |
| 18 | 7,015 | 9,390 | 10,865 | 17,338 | 25,989 | 28,869 | 34,805 |
| 19 | 7,633 | 10,117 | 11,651 | 18,338 | 27,204 | 30,144 | 36,191 |
| 20 | 8,260 | 10,851 | 12,443 | 19,337 | 28,412 | 31,410 | 37,566 |
| 21 | 8,897 | 11,591 | 13,240 | 20,337 | 29,615 | 32,671 | 38,932 |
| 22 | 9,542 | 12,338 | 14,041 | 21,337 | 30,813 | 33,924 | 40,289 |
| 23 | 10,196 | 13,091 | 14,848 | 22,337 | 32,007 | 35,172 | 41,638 |
| 24 | 10,856 | 13,848 | 15,659 | 23,337 | 33,196 | 36,415 | 42,980 |
| 25 | 11,524 | 14,611 | 16,473 | 24,337 | 34,382 | 37,652 | 44,314 |
| 26 | 12,198 | 15,379 | 17,292 | 25,336 | 35,563 | 38,885 | 45,642 |

| Число степеней свободы | Доверительная вероятность | | | | | | |
|------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 0,9 | 0,95 | 0,99 |
| 27 | 12,879 | 16,151 | 18,114 | 26,336 | 36,741 | 40,113 | 46,963 |
| 28 | 13,565 | 16,928 | 18,939 | 27,336 | 37,916 | 41,337 | 48,278 |
| 29 | 14,256 | 17,708 | 19,768 | 28,336 | 39,087 | 42,557 | 49,588 |
| 30 | 14,953 | 18,493 | 20,599 | 29,336 | 40,256 | 43,773 | 50,892 |
| 31 | 15,655 | 19,281 | 21,434 | 30,336 | 41,422 | 44,985 | 52,191 |
| 32 | 16,362 | 20,072 | 22,271 | 31,336 | 42,585 | 46,194 | 53,486 |
| 33 | 17,073 | 20,867 | 23,110 | 32,336 | 43,745 | 47,400 | 54,776 |
| 34 | 17,789 | 21,664 | 23,952 | 33,336 | 44,903 | 48,602 | 56,061 |
| 35 | 18,509 | 22,465 | 24,797 | 34,336 | 46,059 | 49,802 | 57,342 |
| 36 | 19,233 | 23,269 | 25,643 | 35,336 | 47,212 | 50,998 | 58,619 |
| 37 | 19,960 | 24,075 | 26,492 | 36,336 | 48,363 | 52,192 | 59,892 |
| 38 | 20,691 | 24,884 | 27,343 | 37,335 | 49,513 | 53,384 | 61,162 |
| 39 | 21,426 | 25,695 | 28,196 | 38,335 | 50,660 | 54,572 | 62,428 |
| 40 | 22,164 | 26,509 | 29,051 | 39,335 | 51,805 | 55,758 | 63,691 |
| 45 | 25,901 | 30,612 | 33,350 | 44,335 | 57,505 | 61,656 | 69,957 |
| 50 | 29,707 | 34,764 | 37,689 | 49,335 | 63,167 | 67,505 | 76,154 |
| 55 | 33,570 | 38,958 | 42,060 | 54,335 | 68,796 | 73,311 | 82,292 |
| 60 | 37,485 | 43,188 | 46,459 | 59,335 | 74,397 | 79,082 | 88,379 |
| 65 | 41,444 | 47,450 | 50,883 | 64,335 | 79,973 | 84,821 | 94,422 |
| 70 | 45,442 | 51,739 | 55,329 | 69,334 | 85,527 | 90,531 | 100,425 |
| 75 | 49,475 | 56,054 | 59,795 | 74,334 | 91,061 | 96,217 | 106,393 |
| 80 | 53,540 | 60,391 | 64,278 | 79,334 | 96,578 | 101,879 | 112,329 |
| 85 | 57,634 | 64,749 | 68,777 | 84,334 | 102,079 | 107,522 | 118,236 |
| 90 | 61,754 | 69,126 | 73,291 | 89,334 | 107,565 | 113,145 | 124,116 |
| 95 | 65,898 | 73,520 | 77,818 | 94,334 | 113,038 | 118,752 | 129,973 |
| 100 | 70,065 | 77,929 | 82,358 | 99,334 | 118,498 | 124,342 | 135,807 |

Распределение Стьюдента: процентные точки нормированного распределения в зависимости от числа степеней свободы и доверительной вероятности

| Число степеней свободы | Доверительная вероятность | | | | | | | |
|------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,20 | 0,60 | 0,80 | 0,90 | 0,95 | 0,98 | 0,99 | 0,999 |
| 1 | 0,325 | 1,376 | 3,078 | 6,314 | 12,71 | 31,82 | 63,65 | 636,6 |
| 2 | 0,289 | 1,061 | 1,886 | 2,920 | 4,303 | 6,965 | 9,925 | 31,60 |
| 3 | 0,277 | 0,978 | 1,638 | 2,353 | 3,182 | 4,541 | 5,841 | 12,94 |
| 4 | 0,271 | 0,941 | 1,533 | 2,132 | 2,776 | 3,747 | 4,604 | 8,610 |
| 5 | 0,267 | 0,920 | 1,476 | 2,016 | 2,571 | 3,365 | 4,032 | 6,859 |
| 6 | 0,265 | 0,906 | 1,440 | 1,943 | 2,447 | 3,143 | 3,707 | 5,969 |
| 7 | 0,263 | 0,896 | 1,415 | 1,895 | 2,365 | 2,998 | 3,499 | 5,405 |
| 8 | 0,262 | 0,889 | 1,397 | 1,860 | 2,306 | 2,896 | 3,355 | 5,041 |
| 9 | 0,261 | 0,883 | 1,383 | 1,833 | 2,262 | 2,821 | 3,250 | 4,781 |
| 10 | 0,260 | 0,879 | 1,372 | 1,812 | 2,228 | 2,764 | 3,169 | 4,587 |
| 11 | 0,260 | 0,876 | 1,363 | 1,796 | 2,201 | 2,718 | 3,106 | 4,437 |
| 12 | 0,259 | 0,873 | 1,356 | 1,782 | 2,179 | 2,681 | 3,055 | 4,318 |
| 13 | 0,259 | 0,870 | 1,350 | 1,771 | 2,160 | 2,650 | 3,012 | 4,221 |
| 14 | 0,258 | 0,863 | 1,345 | 1,761 | 2,145 | 2,624 | 2,977 | 4,140 |
| 15 | 0,258 | 0,866 | 1,341 | 1,753 | 2,131 | 2,602 | 2,947 | 4,073 |
| 16 | 0,258 | 0,865 | 1,337 | 1,746 | 2,120 | 2,583 | 2,921 | 4,015 |
| 17 | 0,257 | 0,863 | 1,333 | 1,740 | 2,110 | 2,567 | 2,898 | 3,965 |
| 18 | 0,257 | 0,862 | 1,330 | 1,734 | 2,101 | 2,552 | 2,878 | 3,922 |
| 19 | 0,257 | 0,861 | 1,328 | 1,729 | 2,093 | 2,539 | 2,861 | 3,883 |
| 20 | 0,257 | 0,860 | 1,325 | 1,725 | 2,086 | 2,528 | 2,845 | 3,850 |
| 21 | 0,257 | 0,859 | 1,323 | 1,721 | 2,080 | 2,518 | 2,831 | 3,819 |
| 22 | 0,256 | 0,858 | 1,321 | 1,717 | 2,074 | 2,508 | 2,819 | 3,792 |
| 23 | 0,256 | 0,858 | 1,319 | 1,714 | 2,069 | 2,500 | 2,807 | 3,767 |
| 24 | 0,256 | 0,857 | 1,318 | 1,711 | 2,064 | 2,492 | 2,797 | 3,745 |
| 25 | 0,256 | 0,856 | 1,316 | 1,708 | 2,060 | 2,485 | 2,787 | 3,725 |
| 26 | 0,256 | 0,856 | 1,315 | 1,706 | 2,056 | 2,479 | 2,779 | 3,707 |
| 27 | 0,256 | 0,855 | 1,314 | 1,703 | 2,052 | 2,473 | 2,771 | 3,690 |
| 28 | 0,256 | 0,855 | 1,313 | 1,701 | 2,048 | 2,467 | 2,763 | 3,674 |
| 29 | 0,256 | 0,854 | 1,311 | 1,699 | 2,045 | 2,462 | 2,756 | 3,659 |
| 30 | 0,256 | 0,854 | 1,310 | 1,697 | 2,042 | 2,457 | 2,750 | 3,646 |
| 40 | 0,255 | 0,851 | 1,303 | 1,684 | 2,021 | 2,423 | 2,704 | 3,551 |
| 60 | 0,254 | 0,848 | 1,296 | 1,671 | 2,000 | 2,390 | 2,660 | 3,460 |
| 120 | 0,254 | 0,845 | 1,289 | 1,658 | 1,980 | 2,358 | 2,617 | 3,373 |
| ∞ | 0,253 | 0,842 | 1,282 | 1,645 | 1,960 | 2,326 | 2,576 | 3,291 |

**Распределение Фишера: процентные точки в зависимости от числа
для меньшей дисперсии при**

| Число степеней свободы f_2 | Число степеней | | | | | | | | | |
|------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 2 | 18,51 | 19,00 | 19,16 | 19,25 | 19,30 | 19,33 | 19,36 | 19,37 | 19,38 | 19,39 |
| 3 | 10,13 | 9,55 | 9,28 | 9,12 | 9,01 | 8,94 | 8,88 | 8,84 | 8,81 | 8,78 |
| 4 | 7,71 | 6,94 | 6,59 | 6,39 | 6,26 | 6,16 | 6,09 | 6,04 | 6,00 | 5,96 |
| 5 | 6,61 | 5,79 | 5,41 | 5,19 | 5,05 | 4,95 | 4,88 | 4,82 | 4,78 | 4,74 |
| 6 | 5,99 | 5,14 | 4,76 | 4,53 | 4,39 | 4,28 | 4,21 | 4,15 | 4,10 | 4,06 |
| 7 | 5,59 | 4,74 | 4,35 | 4,12 | 3,97 | 3,87 | 3,79 | 3,73 | 3,68 | 3,63 |
| 8 | 5,32 | 4,46 | 4,07 | 3,84 | 3,69 | 3,58 | 3,50 | 3,44 | 3,39 | 3,34 |
| 9 | 5,12 | 4,26 | 3,86 | 3,63 | 3,48 | 3,37 | 3,29 | 3,23 | 3,18 | 3,13 |
| 10 | 4,96 | 4,10 | 3,71 | 3,48 | 3,33 | 3,22 | 3,14 | 3,07 | 3,02 | 2,97 |
| 11 | 4,84 | 3,98 | 3,59 | 3,36 | 3,20 | 3,09 | 3,01 | 2,95 | 2,90 | 2,86 |
| 12 | 4,75 | 3,88 | 3,49 | 3,26 | 3,11 | 3,00 | 2,92 | 2,85 | 2,80 | 2,76 |
| 13 | 4,67 | 3,80 | 3,41 | 3,18 | 3,02 | 2,92 | 2,84 | 2,77 | 2,72 | 2,67 |
| 14 | 4,60 | 3,74 | 3,34 | 3,11 | 2,96 | 2,85 | 2,77 | 2,70 | 2,65 | 2,60 |
| 15 | 4,54 | 3,68 | 3,29 | 3,06 | 2,90 | 2,79 | 2,70 | 2,64 | 2,59 | 2,55 |
| 16 | 4,49 | 3,63 | 3,24 | 3,01 | 2,85 | 2,74 | 2,66 | 2,59 | 2,54 | 2,49 |
| 17 | 4,45 | 3,59 | 3,20 | 2,96 | 2,81 | 2,70 | 2,62 | 2,55 | 2,50 | 2,45 |
| 18 | 4,41 | 3,55 | 3,16 | 2,93 | 2,77 | 2,66 | 2,58 | 2,51 | 2,46 | 2,41 |
| 19 | 4,38 | 3,52 | 3,13 | 2,90 | 2,74 | 2,63 | 2,55 | 2,48 | 2,43 | 2,38 |
| 20 | 4,35 | 3,49 | 3,10 | 2,87 | 2,71 | 2,60 | 2,52 | 2,45 | 2,40 | 2,35 |
| 21 | 4,32 | 3,47 | 3,07 | 2,84 | 2,68 | 2,57 | 2,49 | 2,42 | 2,37 | 2,32 |
| 22 | 4,30 | 3,44 | 3,05 | 2,82 | 2,66 | 2,55 | 2,47 | 2,40 | 2,35 | 2,30 |
| 23 | 4,28 | 3,42 | 3,03 | 2,80 | 2,64 | 2,53 | 2,45 | 2,38 | 2,32 | 2,28 |
| 24 | 4,26 | 3,40 | 3,01 | 2,78 | 2,62 | 2,51 | 2,43 | 2,36 | 2,30 | 2,26 |
| 25 | 4,24 | 3,38 | 2,99 | 2,76 | 2,60 | 2,49 | 2,41 | 2,34 | 2,28 | 2,24 |
| 26 | 4,22 | 3,37 | 2,98 | 2,74 | 2,59 | 2,47 | 2,39 | 2,32 | 2,27 | 2,22 |
| 27 | 4,21 | 3,35 | 2,96 | 2,73 | 2,57 | 2,46 | 2,37 | 2,30 | 2,25 | 2,20 |
| 28 | 4,20 | 3,34 | 2,95 | 2,71 | 2,56 | 2,44 | 2,36 | 2,29 | 2,24 | 2,19 |
| 29 | 4,18 | 3,33 | 2,93 | 2,70 | 2,54 | 2,43 | 2,35 | 2,28 | 2,22 | 2,18 |

степеней свободы f_1 для большей дисперсии и числа степеней f_2
 доверительной вероятности $\bar{P} = 0,95$

| свободы f_1 | | | | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 12 | 14 | 16 | 20 | 24 | 30 | 40 | 50 | 100 | 200 | ∞ |
| 19,41 | 19,42 | 19,43 | 19,44 | 19,45 | 19,46 | 19,47 | 19,47 | 19,49 | 19,49 | 19,50 |
| 8,74 | 8,71 | 8,69 | 8,66 | 8,64 | 8,62 | 8,60 | 8,58 | 8,56 | 8,54 | 8,53 |
| 5,91 | 5,87 | 5,84 | 5,80 | 5,77 | 5,74 | 5,71 | 5,70 | 5,66 | 5,65 | 5,63 |
| 4,68 | 4,64 | 4,60 | 4,56 | 4,53 | 4,50 | 4,46 | 4,44 | 4,40 | 4,38 | 4,36 |
| 4,00 | 3,96 | 3,92 | 3,87 | 3,84 | 3,81 | 3,77 | 3,75 | 3,71 | 3,69 | 3,67 |
| 3,57 | 3,52 | 3,49 | 3,44 | 3,41 | 3,38 | 3,34 | 3,32 | 3,28 | 3,25 | 3,23 |
| 3,28 | 3,23 | 3,20 | 3,15 | 3,12 | 3,08 | 3,05 | 3,03 | 2,98 | 2,96 | 2,93 |
| 3,07 | 3,02 | 2,98 | 2,93 | 2,90 | 2,86 | 2,82 | 2,80 | 2,76 | 2,73 | 2,71 |
| 2,91 | 2,86 | 2,82 | 2,77 | 2,74 | 2,70 | 2,67 | 2,64 | 2,59 | 2,56 | 2,54 |
| 2,79 | 2,74 | 2,70 | 2,65 | 2,61 | 2,57 | 2,53 | 2,50 | 2,45 | 2,42 | 2,40 |
| 2,69 | 2,64 | 2,60 | 2,54 | 2,50 | 2,46 | 2,42 | 2,40 | 2,35 | 2,32 | 2,30 |
| 2,60 | 2,55 | 2,51 | 2,46 | 2,42 | 2,38 | 2,34 | 2,32 | 2,26 | 2,24 | 2,21 |
| 2,53 | 2,48 | 2,44 | 2,39 | 2,35 | 2,31 | 2,27 | 2,24 | 2,19 | 2,16 | 2,13 |
| 2,48 | 2,43 | 2,39 | 2,33 | 2,29 | 2,25 | 2,21 | 2,18 | 2,12 | 2,10 | 2,07 |
| 2,42 | 2,37 | 2,33 | 2,28 | 2,24 | 2,20 | 2,16 | 2,13 | 2,07 | 2,04 | 2,01 |
| 2,38 | 2,33 | 2,29 | 2,23 | 2,19 | 2,15 | 2,11 | 2,08 | 2,02 | 1,99 | 1,96 |
| 2,34 | 2,29 | 2,25 | 2,19 | 2,15 | 2,11 | 2,07 | 2,04 | 1,98 | 1,95 | 1,92 |
| 2,31 | 2,26 | 2,21 | 2,15 | 2,11 | 2,07 | 2,02 | 2,00 | 1,94 | 1,91 | 1,83 |
| 2,28 | 2,23 | 2,18 | 2,12 | 2,08 | 2,04 | 1,99 | 1,96 | 1,90 | 1,87 | 1,84 |
| 2,25 | 2,20 | 2,15 | 2,09 | 2,05 | 2,00 | 1,96 | 1,93 | 1,87 | 1,84 | 1,81 |
| 2,23 | 2,18 | 2,13 | 2,07 | 2,03 | 1,98 | 1,93 | 1,91 | 1,84 | 1,81 | 1,78 |
| 2,20 | 2,14 | 2,10 | 2,04 | 2,00 | 1,96 | 1,91 | 1,88 | 1,82 | 1,79 | 1,76 |
| 2,18 | 2,13 | 2,09 | 2,02 | 1,98 | 1,94 | 1,89 | 1,86 | 1,80 | 1,76 | 1,73 |
| 2,16 | 2,11 | 2,06 | 2,00 | 1,96 | 1,92 | 1,87 | 1,84 | 1,77 | 1,74 | 1,71 |
| 2,15 | 2,10 | 2,05 | 1,99 | 1,95 | 1,90 | 1,85 | 1,82 | 1,76 | 1,72 | 1,69 |
| 2,13 | 2,08 | 2,03 | 1,97 | 1,93 | 1,88 | 1,84 | 1,80 | 1,74 | 1,71 | 1,67 |
| 2,12 | 2,06 | 2,02 | 1,96 | 1,91 | 1,87 | 1,81 | 1,78 | 1,72 | 1,69 | 1,65 |
| 2,10 | 2,05 | 2,00 | 1,94 | 1,90 | 1,85 | 1,80 | 1,77 | 1,71 | 1,68 | 1,64 |

| Число степеней свободы f_2 | Число степеней | | | | | | | | | |
|------------------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 30 | 4,17 | 3,32 | 2,92 | 2,69 | 2,53 | 2,42 | 2,34 | 2,27 | 2,21 | 2,16 |
| 32 | 4,15 | 3,30 | 2,90 | 2,67 | 2,51 | 2,40 | 2,32 | 2,25 | 2,19 | 2,14 |
| 34 | 4,13 | 3,28 | 2,88 | 2,65 | 2,49 | 2,38 | 2,30 | 2,23 | 2,17 | 2,12 |
| 36 | 4,11 | 3,26 | 2,86 | 2,63 | 2,48 | 2,36 | 2,28 | 2,21 | 2,15 | 2,10 |
| 38 | 4,10 | 3,25 | 2,85 | 2,62 | 2,46 | 2,35 | 2,26 | 2,19 | 2,14 | 2,09 |
| 40 | 4,08 | 3,23 | 2,84 | 2,61 | 2,45 | 2,34 | 2,25 | 2,18 | 2,12 | 2,07 |
| 42 | 4,07 | 3,22 | 2,83 | 2,59 | 2,44 | 2,32 | 2,24 | 2,17 | 2,11 | 2,06 |
| 44 | 4,06 | 3,21 | 2,82 | 2,58 | 2,43 | 2,31 | 2,23 | 2,16 | 2,10 | 2,05 |
| 46 | 4,05 | 3,20 | 2,81 | 2,57 | 2,42 | 2,30 | 2,22 | 2,14 | 2,09 | 2,04 |
| 48 | 4,04 | 3,19 | 2,80 | 2,56 | 2,41 | 2,30 | 2,21 | 2,14 | 2,08 | 2,03 |
| 50 | 4,03 | 3,18 | 2,79 | 2,56 | 2,40 | 2,29 | 2,20 | 2,13 | 2,07 | 2,02 |
| 55 | 4,02 | 3,17 | 2,78 | 2,54 | 2,38 | 2,27 | 2,18 | 2,11 | 2,05 | 2,00 |
| 60 | 4,00 | 3,15 | 2,76 | 2,52 | 2,37 | 2,25 | 2,17 | 2,10 | 2,04 | 1,99 |
| 65 | 3,99 | 3,14 | 2,75 | 2,51 | 2,36 | 2,24 | 2,15 | 2,08 | 2,02 | 1,98 |
| 70 | 3,98 | 3,13 | 2,74 | 2,50 | 2,35 | 2,23 | 2,14 | 2,07 | 2,01 | 1,97 |
| 80 | 3,96 | 3,11 | 2,72 | 2,48 | 2,33 | 2,21 | 2,12 | 2,05 | 1,99 | 1,95 |
| 100 | 3,94 | 3,09 | 2,70 | 2,46 | 2,30 | 2,19 | 2,10 | 2,03 | 1,97 | 1,92 |
| 125 | 3,92 | 3,07 | 2,68 | 2,44 | 2,29 | 2,17 | 2,08 | 2,01 | 1,95 | 1,90 |
| 150 | 3,91 | 3,06 | 2,67 | 2,43 | 2,27 | 2,16 | 2,07 | 2,00 | 1,94 | 1,89 |
| 200 | 3,89 | 3,04 | 2,65 | 2,41 | 2,26 | 2,14 | 2,05 | 1,98 | 1,92 | 1,87 |
| 400 | 3,86 | 3,02 | 2,62 | 2,39 | 2,23 | 2,12 | 2,03 | 1,96 | 1,90 | 1,85 |
| ∞ | 3,84 | 2,99 | 2,60 | 2,37 | 2,21 | 2,09 | 2,01 | 1,94 | 1,88 | 1,83 |

| свободы f_1 | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|
| 12 | 14 | 16 | 20 | 24 | 30 | 40 | 50 | 100 | 200 | ∞ |
| 2,09 | 2,04 | 1,99 | 1,93 | 1,89 | 1,84 | 1,79 | 1,76 | 1,69 | 1,66 | 1,62 |
| 2,07 | 2,02 | 1,97 | 1,91 | 1,86 | 1,82 | 1,76 | 1,74 | 1,67 | 1,64 | 1,59 |
| 2,05 | 2,00 | 1,95 | 1,89 | 1,84 | 1,80 | 1,74 | 1,71 | 1,64 | 1,61 | 1,57 |
| 2,03 | 1,98 | 1,93 | 1,87 | 1,82 | 1,78 | 1,72 | 1,69 | 1,62 | 1,59 | 1,55 |
| 2,02 | 1,96 | 1,92 | 1,85 | 1,80 | 1,76 | 1,71 | 1,67 | 1,60 | 1,57 | 1,53 |
| 2,00 | 1,95 | 1,90 | 1,84 | 1,79 | 1,74 | 1,69 | 1,66 | 1,59 | 1,55 | 1,51 |
| 1,99 | 1,94 | 1,89 | 1,82 | 1,78 | 1,73 | 1,68 | 1,64 | 1,57 | 1,54 | 1,49 |
| 1,98 | 1,92 | 1,88 | 1,81 | 1,76 | 1,72 | 1,66 | 1,63 | 1,56 | 1,52 | 1,48 |
| 1,97 | 1,91 | 1,87 | 1,80 | 1,75 | 1,71 | 1,65 | 1,62 | 1,54 | 1,51 | 1,46 |
| 1,96 | 1,90 | 1,86 | 1,79 | 1,74 | 1,70 | 1,64 | 1,61 | 1,53 | 1,50 | 1,45 |
| 1,95 | 1,90 | 1,85 | 1,78 | 1,74 | 1,69 | 1,63 | 1,60 | 1,52 | 1,48 | 1,44 |
| 1,93 | 1,88 | 1,83 | 1,76 | 1,72 | 1,67 | 1,61 | 1,58 | 1,50 | 1,46 | 1,41 |
| 1,92 | 1,86 | 1,81 | 1,75 | 1,70 | 1,65 | 1,59 | 1,56 | 1,48 | 1,44 | 1,39 |
| 1,90 | 1,85 | 1,80 | 1,73 | 1,68 | 1,63 | 1,57 | 1,54 | 1,46 | 1,42 | 1,37 |
| 1,89 | 1,84 | 1,79 | 1,72 | 1,67 | 1,62 | 1,56 | 1,53 | 1,45 | 1,40 | 1,35 |
| 1,88 | 1,82 | 1,77 | 1,70 | 1,65 | 1,60 | 1,54 | 1,51 | 1,42 | 1,38 | 1,32 |
| 1,85 | 1,79 | 1,75 | 1,68 | 1,63 | 1,57 | 1,51 | 1,48 | 1,39 | 1,34 | 1,28 |
| 1,83 | 1,77 | 1,72 | 1,65 | 1,60 | 1,55 | 1,49 | 1,45 | 1,36 | 1,31 | 1,25 |
| 1,82 | 1,76 | 1,71 | 1,64 | 1,59 | 1,54 | 1,47 | 1,44 | 1,34 | 1,29 | 1,22 |
| 1,80 | 1,74 | 1,69 | 1,62 | 1,57 | 1,52 | 1,45 | 1,42 | 1,32 | 1,26 | 1,19 |
| 1,78 | 1,72 | 1,67 | 1,60 | 1,54 | 1,49 | 1,42 | 1,38 | 1,28 | 1,22 | 1,13 |
| 1,75 | 1,69 | 1,64 | 1,57 | 1,52 | 1,46 | 1,40 | 1,35 | 1,24 | 1,17 | 1,00 |

**Распределение Фишера: процентные точки в зависимости
и числа степеней f_2 для меньшей дисперсии**

| Число степеней свободы f_2 | Число степеней | | | | | | | | | |
|------------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 2 | 98,49 | 99,00 | 99,17 | 99,25 | 99,30 | 99,33 | 99,34 | 99,36 | 99,38 | 99,40 |
| 3 | 34,12 | 30,82 | 29,46 | 28,71 | 28,24 | 27,91 | 27,67 | 27,49 | 27,34 | 27,23 |
| 4 | 21,20 | 18,00 | 16,69 | 15,93 | 15,52 | 15,21 | 14,93 | 14,80 | 14,66 | 14,54 |
| 5 | 16,26 | 13,27 | 12,06 | 11,39 | 10,97 | 10,67 | 10,45 | 10,27 | 10,15 | 10,05 |
| 6 | 13,74 | 10,92 | 9,78 | 9,15 | 8,75 | 8,47 | 8,26 | 8,10 | 7,98 | 7,87 |
| 7 | 12,25 | 9,55 | 8,45 | 7,85 | 7,46 | 7,19 | 7,00 | 6,84 | 6,71 | 6,62 |
| 8 | 11,26 | 8,65 | 7,59 | 7,01 | 6,63 | 6,37 | 6,19 | 6,03 | 5,91 | 5,82 |
| 9 | 10,56 | 8,02 | 6,99 | 6,42 | 6,06 | 5,80 | 5,62 | 5,47 | 5,35 | 5,26 |
| 10 | 10,04 | 7,56 | 6,55 | 5,99 | 5,64 | 5,39 | 5,21 | 5,06 | 4,95 | 4,85 |
| 11 | 9,65 | 7,20 | 6,22 | 5,67 | 5,32 | 5,07 | 4,88 | 4,74 | 4,63 | 4,54 |
| 12 | 9,33 | 6,93 | 5,95 | 5,41 | 5,06 | 4,82 | 4,65 | 4,50 | 4,39 | 4,30 |
| 13 | 9,07 | 6,70 | 5,74 | 5,20 | 4,86 | 4,62 | 4,44 | 4,30 | 4,19 | 4,10 |
| 14 | 8,86 | 6,51 | 5,56 | 5,03 | 4,69 | 4,46 | 4,28 | 4,14 | 4,03 | 3,94 |
| 15 | 8,68 | 6,36 | 5,42 | 4,89 | 4,56 | 4,32 | 4,14 | 4,00 | 3,89 | 3,80 |
| 16 | 8,53 | 6,23 | 5,29 | 4,77 | 4,44 | 4,20 | 4,03 | 3,89 | 3,78 | 3,69 |
| 17 | 8,40 | 6,11 | 5,18 | 4,67 | 4,34 | 4,10 | 3,93 | 3,79 | 3,63 | 3,59 |
| 18 | 8,28 | 6,01 | 5,09 | 4,58 | 4,25 | 4,01 | 3,85 | 3,71 | 3,60 | 3,51 |
| 19 | 8,18 | 5,93 | 5,01 | 4,50 | 4,17 | 3,94 | 3,77 | 3,63 | 3,52 | 3,43 |
| 20 | 8,10 | 5,85 | 4,94 | 4,43 | 4,10 | 3,87 | 3,71 | 3,56 | 3,45 | 3,37 |
| 21 | 8,02 | 5,78 | 4,87 | 4,37 | 4,04 | 3,81 | 3,65 | 3,51 | 3,40 | 3,31 |
| 22 | 7,94 | 5,72 | 4,82 | 4,31 | 3,99 | 3,76 | 3,59 | 3,45 | 3,35 | 3,26 |
| 23 | 7,88 | 5,66 | 4,76 | 4,26 | 3,94 | 3,71 | 3,54 | 3,41 | 3,30 | 3,21 |
| 24 | 7,82 | 5,61 | 4,72 | 4,22 | 3,90 | 3,67 | 3,50 | 3,36 | 3,25 | 3,17 |
| 25 | 7,77 | 5,57 | 4,68 | 4,18 | 3,86 | 3,63 | 3,46 | 3,32 | 3,21 | 3,13 |
| 26 | 7,72 | 5,53 | 4,64 | 4,14 | 3,82 | 3,59 | 3,42 | 3,29 | 3,17 | 3,09 |
| 27 | 7,68 | 5,49 | 4,60 | 4,11 | 3,79 | 3,56 | 3,39 | 3,26 | 3,14 | 3,06 |
| 28 | 7,64 | 5,45 | 4,57 | 4,07 | 3,76 | 3,53 | 3,36 | 3,23 | 3,11 | 3,03 |
| 29 | 7,60 | 5,42 | 4,54 | 4,04 | 3,73 | 3,50 | 3,33 | 3,20 | 3,08 | 3,00 |

от числа степеней свободы f_1 для большей дисперсии
при доверительной вероятности $\bar{P} = 0,99$

| свободы f_1 | | | | | | | | | | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| 12 | 14 | 16 | 20 | 24 | 30 | 40 | 50 | 100 | 200 | ∞ |
| 99,42 | 99,43 | 99,44 | 99,45 | 99,46 | 99,47 | 99,48 | 99,48 | 99,49 | 99,49 | 99,50 |
| 27,05 | 26,92 | 26,83 | 26,69 | 26,60 | 26,50 | 26,41 | 26,35 | 26,23 | 26,18 | 26,12 |
| 14,37 | 14,24 | 14,15 | 14,02 | 13,93 | 13,83 | 13,74 | 13,69 | 13,57 | 13,52 | 13,46 |
| 9,89 | 9,77 | 9,68 | 9,55 | 9,47 | 9,38 | 9,29 | 9,24 | 9,13 | 9,07 | 9,02 |
| 7,72 | 7,60 | 7,52 | 7,39 | 7,31 | 7,23 | 7,14 | 7,09 | 6,99 | 6,94 | 6,88 |
| 6,47 | 6,35 | 6,27 | 6,15 | 6,07 | 5,99 | 5,91 | 5,85 | 5,75 | 5,70 | 5,65 |
| 5,67 | 5,56 | 5,48 | 5,36 | 5,28 | 5,20 | 5,11 | 5,06 | 4,96 | 4,91 | 4,86 |
| 5,11 | 5,00 | 4,92 | 4,80 | 4,73 | 4,64 | 4,56 | 4,51 | 4,41 | 4,36 | 4,31 |
| 4,71 | 4,60 | 4,52 | 4,41 | 4,33 | 4,25 | 4,17 | 4,12 | 4,01 | 3,96 | 3,91 |
| 4,40 | 4,29 | 4,21 | 4,10 | 4,02 | 3,94 | 3,86 | 3,80 | 3,70 | 3,66 | 3,60 |
| 4,16 | 4,05 | 3,98 | 3,86 | 3,78 | 3,70 | 3,61 | 3,56 | 3,46 | 3,41 | 3,36 |
| 3,96 | 3,85 | 3,78 | 3,67 | 3,59 | 3,51 | 3,42 | 3,37 | 3,27 | 3,21 | 3,16 |
| 3,80 | 3,70 | 3,62 | 3,51 | 3,43 | 3,34 | 3,26 | 3,21 | 3,11 | 3,06 | 3,00 |
| 3,67 | 3,56 | 3,48 | 3,36 | 3,29 | 3,20 | 3,12 | 3,07 | 2,97 | 2,92 | 2,87 |
| 3,55 | 3,45 | 3,37 | 3,25 | 3,18 | 3,10 | 3,01 | 2,96 | 2,86 | 2,80 | 2,75 |
| 3,45 | 3,35 | 3,27 | 3,16 | 3,08 | 3,00 | 2,92 | 2,86 | 2,76 | 2,70 | 2,65 |
| 3,37 | 3,27 | 3,19 | 3,07 | 3,00 | 2,91 | 2,83 | 2,78 | 2,68 | 2,62 | 2,57 |
| 3,30 | 3,19 | 3,12 | 3,00 | 2,92 | 2,84 | 2,76 | 2,70 | 2,60 | 2,54 | 2,49 |
| 3,23 | 3,13 | 3,05 | 2,94 | 2,86 | 2,77 | 2,69 | 2,63 | 2,53 | 2,47 | 2,42 |
| 3,17 | 3,07 | 2,99 | 2,88 | 2,80 | 2,72 | 2,63 | 2,58 | 2,47 | 2,42 | 2,36 |
| 3,12 | 3,02 | 2,94 | 2,83 | 2,75 | 2,67 | 2,58 | 2,53 | 2,42 | 2,37 | 2,31 |
| 3,07 | 2,97 | 2,89 | 2,78 | 2,70 | 2,62 | 2,53 | 2,43 | 2,37 | 2,32 | 2,26 |
| 3,03 | 2,93 | 2,85 | 2,74 | 2,66 | 2,58 | 2,49 | 2,44 | 2,33 | 2,27 | 2,21 |
| 2,99 | 2,89 | 2,81 | 2,70 | 2,62 | 2,54 | 2,45 | 2,40 | 2,29 | 2,23 | 2,17 |
| 2,96 | 2,86 | 2,77 | 2,66 | 2,53 | 2,50 | 2,41 | 2,36 | 2,25 | 2,19 | 2,13 |
| 2,93 | 2,83 | 2,74 | 2,63 | 2,55 | 2,47 | 2,38 | 2,33 | 2,21 | 2,16 | 2,10 |
| 2,90 | 2,80 | 2,71 | 2,60 | 2,52 | 2,44 | 2,35 | 2,30 | 2,18 | 2,13 | 2,06 |
| 2,87 | 2,77 | 2,68 | 2,57 | 2,49 | 2,41 | 2,32 | 2,27 | 2,15 | 2,10 | 2,03 |

| Число степеней свободы f_2 | Число степеней | | | | | | | | | |
|------------------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 30 | 7,56 | 5,39 | 4,51 | 4,02 | 3,70 | 3,47 | 3,30 | 3,17 | 3,06 | 2,98 |
| 32 | 7,50 | 5,34 | 4,46 | 3,97 | 3,66 | 3,42 | 3,25 | 3,12 | 3,01 | 2,94 |
| 34 | 7,44 | 5,29 | 4,42 | 3,93 | 3,61 | 3,38 | 3,21 | 3,08 | 2,97 | 2,89 |
| 36 | 7,39 | 5,25 | 4,38 | 3,89 | 3,58 | 3,35 | 3,18 | 3,04 | 2,94 | 2,86 |
| 38 | 7,35 | 5,21 | 4,34 | 3,86 | 3,54 | 3,32 | 3,15 | 3,02 | 2,91 | 2,82 |
| 40 | 7,31 | 5,18 | 4,31 | 3,83 | 3,51 | 3,29 | 3,12 | 2,99 | 2,88 | 2,80 |
| 42 | 7,27 | 5,15 | 4,29 | 3,80 | 3,49 | 3,26 | 3,10 | 2,96 | 2,86 | 2,77 |
| 44 | 7,24 | 5,12 | 4,26 | 3,78 | 3,46 | 3,24 | 3,07 | 2,94 | 2,84 | 2,75 |
| 46 | 7,21 | 5,10 | 4,24 | 3,76 | 3,44 | 3,22 | 3,05 | 2,92 | 2,82 | 2,73 |
| 48 | 7,19 | 5,08 | 4,22 | 3,74 | 3,42 | 3,20 | 3,04 | 2,90 | 2,80 | 2,71 |
| 50 | 7,17 | 5,06 | 4,20 | 3,72 | 3,41 | 3,18 | 3,02 | 2,88 | 2,78 | 2,70 |
| 55 | 7,12 | 5,01 | 4,16 | 3,68 | 3,37 | 3,15 | 2,98 | 2,85 | 2,75 | 2,66 |
| 60 | 7,08 | 4,98 | 4,13 | 3,65 | 3,34 | 3,12 | 2,95 | 2,82 | 2,72 | 2,63 |
| 65 | 7,04 | 4,95 | 4,10 | 3,62 | 3,31 | 3,09 | 2,93 | 2,79 | 2,70 | 2,61 |
| 70 | 7,01 | 4,92 | 4,08 | 3,60 | 3,29 | 3,07 | 2,91 | 2,77 | 2,67 | 2,59 |
| 80 | 6,96 | 4,88 | 4,04 | 3,56 | 3,25 | 3,04 | 2,87 | 2,74 | 2,64 | 2,55 |
| 100 | 6,90 | 4,82 | 3,98 | 3,51 | 3,20 | 2,99 | 2,82 | 2,69 | 2,59 | 2,51 |
| 125 | 6,84 | 4,78 | 3,94 | 3,47 | 3,17 | 2,95 | 2,79 | 2,65 | 2,56 | 2,47 |
| 150 | 6,81 | 4,75 | 3,91 | 3,44 | 3,14 | 2,92 | 2,76 | 2,62 | 2,53 | 2,44 |
| 200 | 6,76 | 4,71 | 3,88 | 3,41 | 3,11 | 2,90 | 2,73 | 2,60 | 2,50 | 2,41 |
| 400 | 6,70 | 4,66 | 3,83 | 3,36 | 3,06 | 2,85 | 2,69 | 2,55 | 2,46 | 2,37 |
| ∞ | 6,63 | 4,60 | 3,78 | 3,32 | 3,02 | 2,80 | 2,64 | 2,51 | 2,41 | 2,32 |

| свободы f_1 | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|----------|
| 12 | 14 | 16 | 20 | 24 | 30 | 40 | 50 | 100 | 200 | ∞ |
| 2,84 | 2,74 | 2,66 | 2,55 | 2,47 | 2,38 | 2,29 | 2,24 | 2,13 | 2,07 | 2,01 |
| 2,80 | 2,70 | 2,62 | 2,51 | 2,42 | 2,34 | 2,25 | 2,20 | 2,03 | 2,02 | 1,96 |
| 2,76 | 2,66 | 2,58 | 2,47 | 2,38 | 2,30 | 2,21 | 2,15 | 2,04 | 1,98 | 1,91 |
| 2,72 | 2,62 | 2,54 | 2,43 | 2,35 | 2,26 | 2,17 | 2,12 | 2,00 | 1,94 | 1,87 |
| 2,69 | 2,59 | 2,51 | 2,40 | 2,32 | 2,22 | 2,14 | 2,08 | 1,97 | 1,90 | 1,84 |
| 2,66 | 2,56 | 2,49 | 2,37 | 2,29 | 2,20 | 2,11 | 2,05 | 1,94 | 1,88 | 1,81 |
| 2,64 | 2,54 | 2,46 | 2,35 | 2,26 | 2,17 | 2,08 | 2,02 | 1,91 | 1,85 | 1,78 |
| 2,62 | 2,52 | 2,44 | 2,32 | 2,24 | 2,15 | 2,06 | 2,00 | 1,88 | 1,82 | 1,75 |
| 2,60 | 2,50 | 2,42 | 2,30 | 2,22 | 2,13 | 2,04 | 1,98 | 1,86 | 1,80 | 1,72 |
| 2,58 | 2,48 | 2,40 | 2,28 | 2,20 | 2,11 | 2,02 | 1,96 | 1,84 | 1,78 | 1,70 |
| 2,56 | 2,46 | 2,39 | 2,26 | 2,13 | 2,10 | 2,00 | 1,94 | 1,82 | 1,76 | 1,63 |
| 2,53 | 2,43 | 2,35 | 2,23 | 2,15 | 2,06 | 1,96 | 1,90 | 1,78 | 1,71 | 1,64 |
| 2,50 | 2,40 | 2,32 | 2,20 | 2,12 | 2,03 | 1,93 | 1,87 | 1,74 | 1,68 | 1,60 |
| 2,47 | 2,37 | 2,30 | 2,18 | 2,09 | 2,00 | 1,90 | 1,84 | 1,71 | 1,64 | 1,56 |
| 2,45 | 2,35 | 2,28 | 2,15 | 2,07 | 1,93 | 1,88 | 1,82 | 1,69 | 1,62 | 1,53 |
| 2,41 | 2,32 | 2,24 | 2,11 | 2,03 | 1,94 | 1,84 | 1,78 | 1,65 | 1,57 | 1,49 |
| 2,36 | 2,26 | 2,19 | 2,06 | 1,98 | 1,89 | 1,79 | 1,73 | 1,59 | 1,51 | 1,43 |
| 2,33 | 2,23 | 2,15 | 2,03 | 1,94 | 1,85 | 1,75 | 1,68 | 1,54 | 1,46 | 1,37 |
| 2,30 | 2,20 | 2,12 | 2,00 | 1,91 | 1,83 | 1,72 | 1,66 | 1,51 | 1,43 | 1,33 |
| 2,23 | 2,17 | 2,09 | 1,97 | 1,88 | 1,79 | 1,69 | 1,62 | 1,48 | 1,39 | 1,28 |
| 2,23 | 2,12 | 2,04 | 1,92 | 1,84 | 1,74 | 1,64 | 1,57 | 1,42 | 1,32 | 1,19 |
| 2,18 | 2,07 | 1,99 | 1,87 | 1,79 | 1,69 | 1,59 | 1,52 | 1,36 | 1,25 | 1,00 |

Распределение Пуассона: нижняя (μ_1) и верхняя (μ_2) границы доверительного интервала, в котором лежит значение параметра μ с доверительной вероятностью $\bar{P} = 0,950 - 0,999$, если экспериментально найденное среднее значение при округлении до целого числа равно x

| x | Доверительная вероятность | | | | | | | | | |
|----|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0,999 | | 0,995 | | 0,990 | | 0,975 | | 0,950 | |
| | μ_1 | μ_2 | μ_1 | μ_2 | μ_1 | μ_2 | μ_1 | μ_2 | μ_1 | μ_2 |
| 0 | 0 | 6,91 | 0 | 5,30 | 0 | 4,61 | 0 | 3,69 | 0 | 3,00 |
| 1 | 0,00100 | 9,23 | 0,00501 | 7,43 | 0,0101 | 6,64 | 0,0253 | 5,57 | 0,0513 | 4,74 |
| 2 | 0,0454 | 11,23 | 0,103 | 9,27 | 0,149 | 8,41 | 0,242 | 7,22 | 0,355 | 6,30 |
| 3 | 0,191 | 13,06 | 0,338 | 10,98 | 0,436 | 10,05 | 0,619 | 8,77 | 0,818 | 7,75 |
| 4 | 0,429 | 14,79 | 0,672 | 12,59 | 0,823 | 11,60 | 1,09 | 10,24 | 1,37 | 9,15 |
| 5 | 0,739 | 16,45 | 1,08 | 14,15 | 1,28 | 13,11 | 1,62 | 11,67 | 1,97 | 10,51 |
| 6 | 1,11 | 18,06 | 1,54 | 15,66 | 1,79 | 14,57 | 2,20 | 13,06 | 2,61 | 11,84 |
| 7 | 1,52 | 19,63 | 2,04 | 17,13 | 2,33 | 16,00 | 2,81 | 14,42 | 3,29 | 13,15 |
| 8 | 1,97 | 21,16 | 2,57 | 18,58 | 2,91 | 17,40 | 3,45 | 15,76 | 3,98 | 14,43 |
| 9 | 2,45 | 22,66 | 3,13 | 20,00 | 3,51 | 18,78 | 4,12 | 17,08 | 4,70 | 15,71 |
| 10 | 2,96 | 24,13 | 3,72 | 21,40 | 4,13 | 20,14 | 4,80 | 18,39 | 5,43 | 16,96 |
| 11 | 3,49 | 25,59 | 4,32 | 22,78 | 4,77 | 21,49 | 5,49 | 19,68 | 6,17 | 18,21 |
| 12 | 4,04 | 27,03 | 4,94 | 24,14 | 5,43 | 22,82 | 6,20 | 20,96 | 6,92 | 19,44 |
| 13 | 4,61 | 28,45 | 5,58 | 25,50 | 6,10 | 24,14 | 6,92 | 22,23 | 7,69 | 20,67 |
| 14 | 5,20 | 29,85 | 6,23 | 26,84 | 6,78 | 25,45 | 7,65 | 23,49 | 8,46 | 21,89 |
| 15 | 5,79 | 31,24 | 6,89 | 28,16 | 7,48 | 26,74 | 8,40 | 24,74 | 9,25 | 23,10 |
| 16 | 6,41 | 32,62 | 7,57 | 29,48 | 8,18 | 28,03 | 9,15 | 25,98 | 10,04 | 24,30 |
| 17 | 7,03 | 33,99 | 8,25 | 30,79 | 8,89 | 29,31 | 9,90 | 27,22 | 10,83 | 25,50 |
| 18 | 7,66 | 35,35 | 8,94 | 32,09 | 9,62 | 30,58 | 10,67 | 28,45 | 11,63 | 26,69 |
| 19 | 8,31 | 36,70 | 9,64 | 33,38 | 10,35 | 31,85 | 11,44 | 29,67 | 12,44 | 27,88 |
| 20 | 8,96 | 38,04 | 10,35 | 34,67 | 11,08 | 33,10 | 12,22 | 30,89 | 13,25 | 29,06 |

Тест Диксона: критические значения для выборки $N = 3 - 20$

| Статистическая функция $Q_{i,k}$ | Число измерений N | Степень риска (вероятность ошибки второго рода) | | | |
|----------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| | | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,10 |
| $Q_{1,0}$ | 3 | 0,994 | 0,988 | 0,941 | 0,886 |
| | 4 | 0,926 | 0,889 | 0,765 | 0,679 |
| | 5 | 0,821 | 0,780 | 0,642 | 0,557 |
| | 6 | 0,740 | 0,698 | 0,560 | 0,482 |
| | 7 | 0,680 | 0,637 | 0,507 | 0,434 |
| $Q_{1,1}$ | 8 | 0,725 | 0,683 | 0,554 | 0,479 |
| | 9 | 0,677 | 0,635 | 0,512 | 0,441 |
| | 10 | 0,639 | 0,597 | 0,477 | 0,409 |
| $Q_{2,1}$ | 11 | 0,713 | 0,679 | 0,576 | 0,517 |
| | 12 | 0,675 | 0,642 | 0,546 | 0,490 |
| | 13 | 0,649 | 0,615 | 0,521 | 0,467 |
| $Q_{2,2}$ | 14 | 0,674 | 0,641 | 0,546 | 0,492 |
| | 15 | 0,647 | 0,616 | 0,525 | 0,472 |
| | 16 | 0,624 | 0,595 | 0,507 | 0,454 |
| | 17 | 0,605 | 0,577 | 0,490 | 0,438 |
| | 18 | 0,589 | 0,561 | 0,475 | 0,424 |
| | 19 | 0,575 | 0,547 | 0,462 | 0,412 |
| | 20 | 0,562 | 0,535 | 0,450 | 0,401 |

**Непараметрический критерий Вилкоксона – Манна – Уитни: максимальное
наблюдений можно считать значимыми**

| Число результатов измерений во второй выборке N_2 | Число результатов измерений | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 2 | — | | | | | | | | | | |
| 3 | — | 0 | | | | | | | | | |
| 4 | — | 0 | 1 | | | | | | | | |
| 5 | 0 | 1 | 2 | 4 | | | | | | | |
| 6 | 0 | 2 | 3 | 5 | 7 | | | | | | |
| 7 | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 11 | | | | | |
| 8 | 1 | 3 | 5 | 8 | 10 | 13 | 15 | | | | |
| 9 | 1 | 4 | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 | 21 | | | |
| 10 | 1 | 4 | 7 | 11 | 14 | 17 | 20 | 24 | 27 | | |
| 11 | 1 | 5 | 8 | 12 | 16 | 19 | 23 | 27 | 31 | 34 | |
| 12 | 2 | 5 | 9 | 13 | 17 | 21 | 26 | 30 | 34 | 38 | 42 |
| 13 | 2 | 6 | 10 | 15 | 19 | 24 | 28 | 33 | 37 | 42 | 47 |
| 14 | 3 | 7 | 11 | 16 | 21 | 26 | 31 | 36 | 41 | 46 | 51 |
| 15 | 3 | 7 | 12 | 18 | 23 | 28 | 33 | 39 | 44 | 50 | 55 |
| 16 | 3 | 8 | 14 | 19 | 25 | 30 | 36 | 42 | 48 | 54 | 60 |
| 17 | 3 | 9 | 15 | 20 | 26 | 33 | 39 | 45 | 51 | 57 | 64 |
| 18 | 4 | 9 | 16 | 22 | 28 | 35 | 41 | 48 | 55 | 61 | 68 |
| 19 | 4 | 10 | 17 | 23 | 30 | 37 | 44 | 51 | 58 | 65 | 72 |
| 20 | 4 | 11 | 18 | 25 | 32 | 39 | 47 | 54 | 62 | 69 | 77 |
| 21 | | | 19 | 26 | 34 | 41 | 49 | 57 | 65 | 73 | 81 |
| 22 | | | 20 | 28 | 36 | 44 | 52 | 60 | 69 | 77 | 85 |
| 23 | | | 21 | 29 | 37 | 46 | 55 | 63 | 72 | 81 | 90 |
| 24 | | | 22 | 31 | 39 | 48 | 57 | 66 | 75 | 85 | 94 |
| 25 | | | 23 | 33 | 41 | 50 | 60 | 69 | 79 | 89 | 98 |

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 5 |
| Глава 1. Общие вопросы химического анализа | 29 |
| 1.1. Стадии химического анализа | 29 |
| 1.2. Физические величины для выражения химического состава вещества | 37 |
| 1.2.1. Международная система единиц | 37 |
| 1.2.2. Закон химических эквивалентов..... | 40 |
| 1.2.3. Оценочные и точные расчеты | 43 |
| Глава 2. Элементы математической статистики | 50 |
| 2.1. Основные понятия | 50 |
| 2.2. Статистические гипотезы и их проверка | 62 |
| 2.3. Сложение погрешностей. Принцип пренебрежения малыми погрешностями | 69 |
| 2.4. Регрессионный анализ..... | 70 |
| 2.5. Оценка результатов химического анализа | 74 |
| Глава 3. Гравиметрия | 83 |
| 3.1. Основные понятия | 83 |
| 3.2. Равновесия в растворах малорастворимых соединений | 85 |
| 3.3. Основные операции гравиметрии | 89 |
| 3.4. Примеры использования гравиметрии | 91 |
| Глава 4. Титриметрия | 96 |
| 4.1. Основные понятия | 96 |
| 4.2. Классификация титриметрических реакций | 98 |
| 4.3. Уравнение связи в титриметрии | 99 |
| 4.4. Теория кривых титрования | 105 |
| 4.5. Кислотно-основное титрование | 113 |
| 4.5.1. Кислотно-основное равновесие | 113 |
| 4.5.2. Титрование сильных кислот и сильных оснований | 116 |
| 4.5.3. Титрование слабых кислот и слабых оснований | 119 |
| 4.5.4. Выбор индикатора..... | 124 |
| 4.6. Дифференцированное (ступенчатое) титрование | 128 |
| 4.6.1. Построение кривой ступенчатого титрования | 128 |
| 4.6.2. Ступенчатое титрование с двумя индикаторами | 137 |
| 4.7. Конкурирующие равновесия | 139 |
| 4.8. Комплексометрическое титрование | 149 |
| 4.8.1. Общие сведения | 149 |
| 4.8.2. Комплексоны и их свойства | 150 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.8.3. Осуществимость комплексонометрического титрования | 152 |
| 4.8.4. Выбор условий проведения комплексонометрического титрования | 155 |
| 4.8.5. Металлохромные индикаторы | 158 |
| 4.8.6. Кривые комплексонометрического титрования | 159 |
| 4.8.7. Способы комплексонометрического титрования | 161 |
| 4.9. Окислительно-восстановительное титрование | 162 |
| 4.9.1. Общие сведения | 162 |
| 4.9.2. Стандартный водородный электрод | 163 |
| 4.9.3. Уравнение Нернста | 164 |
| 4.9.4. Влияние различных факторов на потенциал | 166 |
| 4.9.5. Кривые титрования в редоксиметрии | 169 |
| 4.9.6. Способы обнаружения конечной точки титрования в редоксиметрии | 172 |
| 4.9.7. Перманганатометрия | 173 |
| 4.9.8. Иодометрия | 174 |
| 4.9.9. Другие виды редоксиметрии | 175 |
| 4.10. Осадительное титрование | 177 |
| 4.10.1. Общие сведения | 177 |
| 4.10.2. Аргентометрия | 177 |
| 4.10.3. Меркуриметрия | 180 |
| 4.10.4. Сульфатометрия | 180 |
| Глава 5. Методы разделения и концентрирования | 183 |
| 5.1. Основные понятия | 183 |
| 5.2. Общие количественные характеристики разделения и концентрирования .. | 187 |
| 5.3. Классификация методов разделения и концентрирования | 188 |
| 5.4. Методы разделения, основанные на образовании новой фазы | 191 |
| 5.5. Методы разделения, основанные на различиях в распределении веществ между фазами | 194 |
| 5.6. Выбор метода концентрирования и разделения | 205 |
| Глава 6. Хроматография | 209 |
| 6.1. Основные понятия | 209 |
| 6.2. Количественные характеристики хроматографии | 211 |
| 6.3. Теоретические основы хроматографии | 216 |
| 6.4. Общая схема хроматографического анализа | 220 |
| 6.5. Газовая хроматография | 224 |
| 6.5.1. Газожидкостная хроматография | 224 |
| 6.5.2. Газоадсорбционная хроматография | 233 |
| 6.5.3. Детекторы для газовой хроматографии | 236 |
| 6.6. Жидкостная хроматография | 239 |
| 6.6.1. Общие сведения | 239 |
| 6.6.2. Жидкостно-адсорбционная хроматография | 241 |
| 6.6.3. Жидкостно-жидкостная хроматография | 242 |
| 6.6.4. Ионообменная, ионная и ион-парная хроматография | 246 |
| 6.6.5. Лигандообменная хроматография | 251 |
| 6.6.6. Ситовая (эксклюзионная) хроматография | 252 |
| 6.7. Планарная хроматография | 254 |
| Глава 7. Электрохимические методы анализа | 262 |
| 7.1. Основные понятия | 262 |
| 7.2. Потенциометрические методы анализа | 265 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.2.1. Индикаторные электроды и электроды сравнения | 265 |
| 7.2.2. Ионоселективные электроды | 266 |
| 7.2.3. Выполнение потенциометрических измерений | 275 |
| 7.2.4. Потенциометрическое титрование | 279 |
| 7.3. Вольтамперометрические методы анализа | 281 |
| 7.3.1. Общие сведения | 281 |
| 7.3.2. Постояннотоковая полярография | 282 |
| 7.3.3. Количественный анализ в полярографии | 295 |
| 7.3.4. Аналитические возможности постояннотоковой полярографии | 297 |
| 7.3.5. Некоторые варианты полярографии | 299 |
| 7.3.6. Вольтамперометрия | 305 |
| 7.4. Кулонометрические методы анализа | 317 |
| 7.4.1. Общие сведения | 317 |
| 7.4.2. Прямая кулонометрия | 319 |
| 7.4.3. Косвенная кулонометрия (кулонометрическое титрование) | 325 |
| 7.5. Кондуктометрические методы анализа | 330 |
| Приложения | 335 |

Учебное издание

**Глубоков Юрий Михайлович,
Головачёва Вера Анатольевна,
Дворкин Владимир Ильич и др.**

**Аналитическая химия
и физико-химические методы анализа**

Том 1

Под редакцией А. А. Ищенко

Учебник

Редактор *И. Б. Ковалева*
Технический редактор *Е. Ф. Коржуева*
Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева*
Корректоры *Н. В. Савельева, Л. В. Гаврилина*

Изд. № 103116241. Подписано в печать 28.05.2014. Формат 70 × 100/16.

Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 28,6.

Тираж 500 экз. Заказ №

ООО «Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru

129085, Москва, пр-т Мира, 101В, стр. 1.

Тел./факс: (495)648-0507, 616-0029.

Санитарно-эпидемиологическое заключение № РОСС RU. АЕ51. Н 16592 от 29.04.2014.

Отпечатано с электронных носителей, предоставленных издательством,
в ОАО «Первая образцовая типография».