

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

**И. В. Мельситова**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Допущено  
Министерством образования Республики Беларусь  
в качестве учебного пособия для студентов  
учреждений высшего образования по специальностям  
«Биология», «Биоэкология», «Биохимия»,  
«Микробиология»*

---

МИНСК  
БГУ  
2021

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

М48

**Рецензенты:**

кафедра химии Белорусского государственного педагогического университета имени Максима Танка (заведующий кафедрой кандидат химических наук *А. Л. Козлова-Козыревская*); кандидат химических наук *Ф. Ф. Лахвич*

**Мельситова, И. В.**

М48      Аналитическая химия : учеб. пособие / И. В. Мельситова. — Минск : БГУ, 2021. — 183 с.  
ISBN 978-985-881-104-4.

В учебном пособии рассматриваются основные понятия аналитической химии, теория химического равновесия в гомогенных и гетерогенных системах, примеры решения некоторых типов задач. В книгу включены главы по количественному анализу, в которых изложены основы гравиметрического и титриметрического методов, некоторые физико-химические методы анализа.

Издание предназначено для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по специальностям «Биология», «Биоэкология», «Биохимия», «Микробиология».

**УДК 543(075.8)**

**ББК 24.4я73**

**ISBN 978-985-881-104-4**

© Мельситова И. В., 2021

© БГУ, 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия — наука об определении состава и структуры, или строения, веществ. Она разрабатывает теоретические основы и методы химического анализа. Главной практической задачей аналитической химии является определение состава веществ и их смесей.

Изучение аналитической химии занимает особое место в системе подготовки студентов-биологов — будущих технологов, экологов, учителей, исследователей. Знание теории и практики химического анализа необходимо им как для последующего изучения ряда общих дисциплин (физическая химия, физико-химические методы анализа, коллоидная химия), так и для будущей профессиональной деятельности.

Данное издание разработано в помощь студентам биологических факультетов высших учебных заведений при изучении дисциплины «Аналитическая химия». В нем рассматривается теория химического равновесия в гомогенных и гетерогенных системах, основы классических химических методов анализа — гравиметрического и титриметрического, основы математической обработки результатов химического анализа, приводятся примеры решения некоторых типов задач. В учебное пособие включены главы, посвященные некоторым физико-химическим методам анализа как наиболее перспективным, а также справочные таблицы, которые будут полезны при решении расчетных задач.

Учебное пособие составлено на основе государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по специальности 1-31-01 «Биологические науки» и соответствует программе по аналитической химии химических и биологических факультетов университетов.

# 1 ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, МЕТОДЫ, ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## 1.1. Предмет аналитической химии

Аналитическая химия — наука об определении состава и в некоторой степени структуры, или строения, веществ.

По определению Федерации европейских химических обществ, *аналитическая химия* — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, приборы и общие подходы для получения информации о составе и природе вещества в пространстве и во времени.

Понятие «анализ» связано с разложением вещества на составные части, поэтому наука, занимающаяся определением состава веществ, называется аналитической химией. Предмет аналитической химии — разработка методов анализа и практическое их выполнение, а также исследование теоретических основ аналитических методов.

Аналитическая химия является одной из важнейших химических наук, имеет самостоятельные задачи и решает их разнообразными методами исследования (химические, физические, математические).

*Задача аналитической химии* состоит в разработке и совершенствовании ее методов, определении границ их применимости, оценке метрологических и других характеристик, разработке методик анализа конкретных объектов. Фундаментом аналитической химии служат основные законы естествознания (законы сохранения массы и постоянства состава вещества, закон действия масс, периодический закон Д. И. Менделеева и др.). Следует иметь в виду, что сам факт установления основных законов химии, таких как закон сохранения массы, постоянства состава и т. д., был бы невозможен без точного определения состава веществ и их компонентов. В своем развитии аналитическая химия использует достижения таких наук, как математика, физика, а также общая, неорганическая, органическая, физическая и коллоидная химия.

## 1.2. Принцип, метод и методика анализа

*Анализ* представляет собой совокупность действий, направленных на получение информации о химическом составе объекта.

Явление, используемое для получения аналитической информации, называется *принципом анализа*.

Краткое изложение принципов, лежащих в основе анализа вещества (вне зависимости от определяемого компонента и анализируемого объекта), носит название *метода анализа*.

*Методика анализа* — это подробное описание хода выполнения анализа данного объекта с использованием выбранного метода, обеспечивающего регламентированные характеристики правильности и воспроизводимости.

Качественный и количественный состав интересующего нас объекта (образца) определяют путем анализа специально отобранной его части, именуемой *пробой*. Определяемые компоненты, входящие в состав пробы, называют *аналитами*. Среда, в которой находится аналит, носит название *матрицы*. Вещества, входящие в состав матрицы, могут оказывать влияние на результаты анализа («матричный эффект»).

Методика анализа может включать в себя следующие основные этапы:

- 1) отбор пробы;
- 2) подготовка пробы (разложение пробы, разделение и концентрирование компонентов);
- 3) получение и измерение аналитического сигнала;
- 4) обработка и интерпретация результатов анализа.

Конкретная методика анализа не обязательно должна включать в себя каждый из перечисленных выше этапов. Набор выполняемых операций зависит от сложности состава анализируемого образца, концентрации определяемого вещества, целей выполняемого анализа, допустимой погрешности результата анализа, а также от того, какой метод анализа мы намерены использовать.

### 1.3. Структура и методы аналитической химии

В зависимости от цели анализа условно различают качественный, количественный и структурный анализ.

*Качественный анализ* предполагает обнаружение и идентификацию компонентов анализируемого образца.

*Количественный анализ* направлен на определение концентраций или масс компонентов.

Цель *структурного анализа* — установление химического и пространственного строения исследуемого соединения. Деление это в известной мере условно, поскольку само понятие идентификации, или обнаружения, связано с количественными критериями. В зависимости от того, какие компоненты нужно определить, различают элементный,

структурно-групповой, или функциональный (определяют функциональные группы), фазовый (определяют отдельные фазы в неоднородном объекте), изотопный, вещественный (определяют определенные формы, в которых интересующий компонент присутствует в анализируемом объекте), молекулярный (определяют индивидуальные химические соединения, характеризующиеся определенной молекулярной массой) анализ.

По природе вещества различают анализ органических и неорганических веществ.

Классификация методов в зависимости от *массы* или *объема анализируемой пробы* представлена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

**Классификация методов анализа в зависимости от массы или объема анализируемой пробы**

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем пробы, мл
Макроанализ	$>0,1$	$10-10^3$ (реакции в пробирках, колбах, стаканах)
Полумикроанализ	$0,01-0,1$	$10^{-1}-10$
Микроанализ	$<0,01$	$10^{-2}-1$ (микрористаллоскопические, капельные)
Субмикроанализ	$10^{-4}-10^{-3}$	$<10^{-2}$
Ультрамикроанализ	$<10^{-4}$	$<10^{-3}$ (качественные реакции под микроскопом)
Субмикрометоды	$\sim 10^{-9}$ г	—

Субмикрометоды применимы для проб с высокой радиоактивностью, токсичностью или в силу особенностей анализа. Техника анализа может быть самая разная.

В зависимости от *характера измеряемого свойства* (природы процесса, лежащего в основе метода) или способа регистрации аналитического сигнала различают химические, физические и биологические методы анализа.

*Химические методы анализа*, называемые также классическими, основаны на использовании химических реакций. К таким методам от-

носят гравиметрию и титриметрию. Большинство гравиметрических определений основано на измерении массы малорастворимого или газообразного продукта реакции. В рамках титриметрических методов определяют количество вещества реагента, взаимодействующего с определяемым веществом.

*Физические методы анализа* основаны на измерении с помощью специальных приборов физических свойств определяемых веществ: эти свойства изменяются при изменении содержания вещества в анализируемом объекте (т. е. свойства зависят от состава). Химические реакции в данных методах либо не используются вовсе, либо играют вспомогательную роль. К физическим методам относят спектроскопические, электрометрические (электрохимические), термометрические, радиометрические и др.

Существуют также методы анализа, называемые *физико-химическими*: они сочетают в себе черты химических и физических методов. При использовании таких методов с помощью специальных приборов измеряют физические свойства веществ, изменяющиеся в процессе протекания химической реакции. Например, молекулярная абсорбционная спектроскопия — метод, основанный на измерении оптической плотности раствора вещества, является физическим методом. Если же измеряемая оптическая плотность изменяется в процессе химической реакции (фотометрическое титрование), то метод анализа становится физико-химическим. Граница между физическими и физико-химическими методами часто оказывается условной, поэтому наиболее удобным является разделение всех методов анализа на химические, к которым относят гравиметрию и титрование, и инструментальные.

*Биологические методы анализа* — методы качественного и количественного определения неорганических и органических веществ, основанные на применении живых организмов в качестве аналитических индикаторов. Живые организмы существуют в строго определенной среде и чутко реагируют на ее изменение, подавая сигнал. В качестве индикаторов применяют микроорганизмы, бактерии, дрожжи, плесневые грибы, водоросли, высшие растения, беспозвоночных и позвоночных животных, а также ткани и органы теплокровных.

Фиксируемым сигналом может быть изменение характера поведения, скорости роста, состава крови, нарушение функций организма, гибель. Время эксперимента может достигать до 40–50 суток. Биологические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью и избирательностью по отношению к биологически активным веществам.

Биологические методы анализа используют для определения различных ядов (в том числе пестицидов), витаминов, аминокислот, большого числа продуктов органического и неорганического синтеза. Они особенно актуальны при контроле окружающей среды, оценке эффективности работы очистных сооружений.

При росте и развитии микроорганизмы извлекают и накапливают некоторые элементы, что может быть использовано для их концентрирования. Так, тяжелые металлы накапливаются водорослями, моллюсками. Примерами биологических методов могут служить микробиологическое определение активности антибиотиков, выявление активности сердечных гликозидов на лягушках, кошках или голубях и др.

Выбор метода анализа зависит от химических свойств аналита и матрицы, а также от содержания определяемого компонента и целей проведения анализа. Так, инструментальные методы обладают, по сравнению с химическими, более высокой избирательностью и более низкой границей определяемых концентраций. В то же время химические методы характеризуются лучшей воспроизводимостью результатов анализа. Если содержание определяемого вещества в анализируемом объекте достаточно высоко и результат должен быть получен с высоким уровнем точности, как правило, анализ проводят химическими методами. Если же концентрация аналита в образце мала и решающим фактором является область определяемых содержаний методики, а не ее воспроизводимость, предпочтительнее использовать инструментальные методы анализа.

#### **1.4. Аналитические реакции: чувствительность, селективность, способы проведения**

Остановимся более подробно на термине «определение», или «обнаружение». Определение, или обнаружение, химическим методом любого вещества может быть осуществлено путем его взаимодействия с каким-нибудь реагентом. В результате появляются доступные для регистрации изменения: выпадение осадка, образование окраски, выделение газа, изменение температуры и т. д. Изменения могут быть зарегистрированы визуально, т. е. с помощью органов чувств, или с использованием приборов.

Реакция, при помощи которой производится определение, называется *аналитической реакцией*, а наблюдаемые изменения — *аналитическим эффектом* (образование и растворение осадка (карбонат и сульфат

бария); образование характерных кристаллов (натрий с цинкуранил-ацетатом – кубические и октаэдрические); появление и изменение окраски, выделение газов).

Вещества, вызывающие протекание аналитической реакции, называют *аналитическими реагентами*.

Аналитические реакции, применяемые для обнаружения или открытия веществ, характеризуются рядом параметров. Прежде всего это *чувствительность* реакций со свойственным ему открываемым минимумом (мкг) (в последнее время заменено *пределом обнаружения* – наименьшее содержание анализируемого вещества (масса, концентрация), которое по данной методике с заданной доверительной вероятностью (обычно  $P = 0,99$ ) можно отличить от сигнала контрольного опыта), т. е. минимальным количеством вещества, дающим отличный от нуля аналитический эффект в данных условиях, и предельным разбавлением  $G$  (весовое количество растворителя, приходящееся на 1 весовую часть обнаруживаемого вещества или иона). Они связаны соотношением

$$m = \frac{V \cdot 10^6}{G}, \quad (1.1)$$

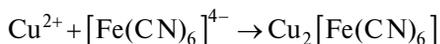
где  $V$  – объем раствора, который берут для выполнения реакции, мл. Обычно  $V = 0,05$  мл (1–2 капли).

Величины  $m$  и  $G$  для различных реакций могут меняться в очень широких пределах. В частности, для реакции



величина  $m$  составляет 1 мкг, а  $G - 1 : 50\,000$ .

Для реакции

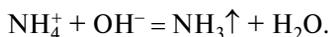


величина  $m$  составляет 0,02 мкг, а  $G - 1 : 2\,050\,000$  при условии, что исходный объем раствора равен 0,05 мл.

На чувствительность аналитических реакций влияет ряд условий: концентрация реагентов, кислотность раствора, температура, добавки органических растворителей.

Еще один параметр, характеризующий аналитическую реакцию, – *специфичность*. Специфической реакцией на данный ион называется такая реакция, которая позволяет обнаруживать его в условиях опыта в смеси с другими ионами.

Есть ряд специфических реакций, например:



В результате этой реакции выделяется аммиак, легко узнаваемый по запаху и другим свойствам. Однако она имеет очень высокий открываемый минимум и низкое предельное разбавление, кроме того, обоняние у людей разное и устанавливать эти характеристики трудно. Мерой специфичности реакции по отношению к какому-то постороннему иону может служить предельное отношение концентраций «мешающий ион – определяемый ион», при котором наблюдается аналитический эффект. Так, реакции  $Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$  мешают ионы  $Cu^{2+}$ , и это соотношение составляет не более 25 : 1. В ряде случаев можно для устранения мешающего влияния применить маскирование.



*Маскирование* – использование химической реакции, приводящей к уменьшению концентрации мешающего иона и протекающей в той же фазе, что и основная реакция.

Однако в подавляющем большинстве случаев аналитические реакции неспецифичны. В аналитической химии чаще приходится иметь дело с реакциями, которые дают одинаковый или сходный эффект с несколькими, а иногда и со многими ионами. Так, малорастворимые сульфаты образуют 6 катионов, карбонаты – почти половина металлов периодической системы. Кроме того, при образовании окрашенных соединений происходит «наложение» различных окрасок. Так, сульфиды большинства металлов черного цвета, который закрывает цвета сульфидов таких катионов, как  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sb(III)$ ,  $Cd^{+2}$  – белый, розовый, оранжевый, желтый.

Реакции, дающие сходный эффект лишь с ограниченным числом ионов, называют избирательными или селективными. Степень селективности реакции тем больше, чем меньше число ионов, с которыми реакция дает положительный эффект. Чем сложнее объекты, тем труднее проводить анализ.

Применяя специфические реакции, можно обнаруживать соответствующие ионы так называемым *дробным* методом, т. е. непосредственно в отдельных порциях раствора, не считаясь с тем, какие другие ионы содержатся в нем; при этом не имеет значения порядок обнаружения отдельных ионов.

Когда достаточно специфические реакции отсутствуют и нельзя повысить их специфичность каким-либо способом, обнаружение соответствующих ионов дробным методом невозможно. Для таких случаев приходится разрабатывать определенную последовательность реакций обнаружения отдельных ионов, представляющую *систематический ход анализа*. Он состоит в том, что к обнаружению каждого иона приступают лишь после того, как все другие ионы, мешающие его обнаружению

(также реагирующие с применяемым реагентом), будут предварительно обнаружены и удалены из раствора, т. е. систематические методы анализа предусматривают процедуру разделения. Эффективность разделения является законом успешного определения. Поэтому аналитическая химия также занимается изучением методов разделения веществ. Различают физические и химические (осаждение, связывание) методы разделения. Не останавливаясь подробно на этом вопросе, отметим, что наиболее приемлемым методом разделения при использовании реакций в растворах является метод осаждения. Однако при систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не по одному, а целыми группами, пользуясь их одинаковым отношением к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами*. Групповые реагенты позволяют выделять группы родственных по свойствам ионов из раствора с последующим разделением на подгруппы и с дальнейшим разделением подгрупп на компоненты.

Групповым реагентом может служить реагент, удовлетворяющий определенным требованиям:

- он должен осаждать ионы практически количественно (концентрация иона в растворе после осаждения не должна быть больше  $10^{-6}$  моль/л);
- полученный осадок должен легко растворяться (например, в кислотах) чтобы можно было провести дальнейший анализ;
- избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению тех ионов, которые остались в растворе.

### **Способы выполнения аналитических реакций**

Аналитические реакции могут выполняться «сухим» и «мокрым» путем. В первом случае исследуемое вещество и реагенты берут в твердом состоянии и обычно осуществляют реакцию, нагревая их до высокой температуры: окрашивание пламени солями некоторых металлов (натрий – желтый, калий – фиолетовый, стронций – карминово-красный, барий – зеленый и т. д.); образование окрашенных перлов (стекло) при сплавлении тетрабората натрия или гидрофосфата натрия аммония с солями некоторых металлов; сплавление исследуемого твердого вещества с теми или иными «плавнями», например со смесями твердых  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Перечисленные методы называются пирохимическими и используются при определении минералов и горных пород. Иногда применяется метод растирания исследуемого твердого вещества с каким-либо твердым реагентом (метод Флавицкого). Например, для обнаружения кобальта несколько кристалликов  $\text{CoSO}_4$  растирают на фарфоровой пластинке с равным количеством  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

В случае «мокрых» реакций наблюдают взаимодействие исследуемого вещества и соответствующих реагентов в растворе. Чаще в анализе применяют реакции, происходящие между веществами в растворе. При выполнении реакций необходимо обращать внимание на условия их проведения: рН, температуру, концентрацию растворов. При несоблюдении условий протекания реакции не стоит ожидать аналитического эффекта.

Реакции между растворами можно проводить в пробирках, на стекле и на бумаге.

Микрорисалоскопические реакции проводят на предметном стекле и о присутствии обнаруживаемого иона судят по форме образующихся кристаллов, рассматриваемых под микроскопом. При выполнении микрорисалоскопических реакций следует использовать чистые предметные стекла и учитывать влияние на форму кристаллов таких факторов, как скорость роста кристаллов, концентрация растворов и чистота веществ.

## 1.5. Значение аналитической химии

Аналитическая химия имеет важное научное и практическое значение. Следует напомнить, что основные законы химии были открыты с помощью методов аналитической химии. Открытие целого ряда элементов оказалось возможным благодаря применению точных методов аналитической химии. Германий был открыт Винклером благодаря тому, что сумма компонентов минерала аргиродита была «заниженной», т. е. меньше 100 %, и были предприняты поиски недостающей части. Похожим образом Релей открыл аргон в воздухе.

Практически в любой области химической науки, от органической и неорганической химии до физической, не обойтись без аналитической химии. Это относится как к определению чистоты синтезированных веществ, так и их равновесных концентраций в различных физико-химических процессах. Вместе с тем она не обслуживает разные области химических наук, поскольку ее достижения позволяют получать новые знания об окружающем мире. Чем точнее анализ, тем глубже знания. Без аналитической химии невозможно развитие современной промышленности. Потребности индустрии выдвигают все новые задачи перед аналитической химией. Решая их, аналитическая химия способствует развитию промышленности. Таким образом, между аналитической химией и практикой существует тесная связь.

Одна из важнейших функций аналитической химии – контроль химической продукции и мониторинг окружающей среды, например получение и контроль материалов с заданными свойствами. Контроль продукции составляет до 50 % затрат на производство. (Чистота урана, циркония, полупроводников – не более  $10^{-11}$  % примесей, т. е. примерно 1 часть примесей на 10–1000 млрд частей основного вещества.)

Без аналитической химии невозможно существование службы мониторинга окружающей среды. В настоящее время в окружающей среде находится очень много техногенных примесей, как органических, так и неорганических, которые невозможно идентифицировать и количественно определить без современных аналитических методов.

Владение теорией и методами аналитической химии необходимо в криминалистике, медицине, в том числе судебной. Анализ в медицине представляет собой контроль всевозможных веществ в биологических объектах. Для решения этой задачи применяют реакции с использованием как химических реактивов, так и ферментов.

## 2 РАВНОВЕСИЯ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

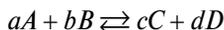
Важнейшие характеристики той или иной методики анализа: воспроизводимость и правильность, чувствительность, предел обнаружения и селективность — зависят от того, насколько верно выбраны условия проведения аналитической реакции, такие как рН, температура или концентрация реагентов. Разработка любой новой методики обычно начинается с экспериментального определения оптимальных условий проведения анализа. Для того чтобы выбор этих условий был осознанным и рациональным, химик-аналитик должен уметь осуществлять предварительное теоретическое прогнозирование. Поэтому перед изучением основных методов химического анализа необходимо научиться проводить расчеты для процессов, лежащих в основе аналитических реакций.

Многие расчеты в аналитической химии связаны с химическими равновесиями. В настоящем учебном пособии будет дана общая характеристика химического равновесия, а также рассмотрены основные виды констант равновесия.

### 2.1. Закон действия масс

Закон действия масс был открыт в 1884 г. норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге. Это — фундаментальный закон химии. В аналитической химии закон действующих масс является теоретической основой многих методов анализа. Он устанавливает количественные соотношения между веществами, участвующими в обратимой химической реакции после достижения состояния равновесия. *Обратимыми* называют такие химические реакции, которые идут не только в прямом, но и в обратном направлении. С точки зрения химической кинетики равновесие — это такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны.

Для реакции



скорость прямой реакции может быть написана как  $v_1 = k_1[A]^a[B]^b$ . Через некоторое время в системе появляются и постоянно накапливаются частицы  $C$  и  $D$ , которые вследствие обратимости реакции реагируют между собой с образованием частиц  $A$  и  $B$ . Скорость обратной реакции:  $v_2 = k_2[C]^c[D]^d$ . Из-за уменьшения концентраций частиц  $A$  и  $B$   $v_1$  со време-

нем падает, а  $v_2$  увеличивается, так как концентрации  $C$  и  $D$  постепенно растут. В некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакций станут равными и наступит состояние равновесия. Следовательно,

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d.$$

Откуда

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (2.1)$$

Последнее уравнение представляет собой математическую формулировку закона действия масс. Величину  $K$  называют константой равновесия. (Состояние равновесия – динамическое, т. е. реакция между  $A$  и  $B$  и  $C$  и  $D$  продолжается.)

Закон действия масс может быть сформулирован следующим образом: скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ. Часто можно встретить и такую формулировку: *для обратимых химических реакций в состоянии равновесия отношение произведений концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная и называется константой равновесия.* Эту формулировку называют также следствием закона действия масс.



Выражение для константы равновесия и ее размерность зависят от стехиометрического уравнения. Сравнить между собой можно лишь константы, имеющие одинаковую размерность!

Величина константы равновесия позволяет определить направление реакции и оценить глубину ее протекания. Термодинамические константы химических реакций можно найти в специальных справочниках. Применительно к конкретной химической реакции константа равновесия имеет специальное название: например, константа равновесия реакции комплексообразования называется константой устойчивости или константой образования, а константа равновесия реакции осаждения-растворения называется произведением растворимости. Выражение для константы равновесия также зависит от типа химической реакции.

Термодинамические (табличные) константы равновесия пригодны для расчетов при условии, что поведение исходных веществ и продуктов реакции существенно не осложняется электростатическими или конкурирующими химическими взаимодействиями с посторонними ионами, т. е. эти константы пригодны для расчетов равновесий в идеальных системах.

## 2.2. Активность и коэффициенты активности

Было установлено, что в ряде случаев имеют место отклонения от закона действия масс. Так, неэлектролиты и слабые электролиты в водных растворах подчинялись закону действия масс, в то время как сильные электролиты обнаруживали заметные отклонения от него. В частности, истинная, или действующая, их концентрация росла не прямо пропорционально взятой, а медленнее, и действующая концентрация оказывалась меньше взятой. При этом возникала иллюзия, что сильные электролиты не полностью диссоциированы. Для объяснения наблюдаемых противоречий Льюисом в 1907 г. были введены понятия активности, или действующей концентрации, и коэффициента активности, который является функцией концентрации и называется концентрационным коэффициентом активности  $\gamma$ . Активность – эта концентрация, с которой вещество проявляет себя в химических реакциях. Активность определяется способностью частиц в своем непрерывном хаотическом движении сталкиваться одна с другой, в результате чего происходит химическое взаимодействие. Чем выше активность частиц, тем больше столкновений и выше скорость реакции. Активность возрастает с увеличением общего количества частиц в системе, т. е. с увеличением концентрации. Значит, концентрация может служить количественной мерой активности при некоторых условиях (в разбавленных растворах)  $a = c$ .

С увеличением концентрации проявляются силы межмолекулярного взаимодействия, что замедляет движение ионов. Поэтому при увеличении концентрации число столкновений, а значит и вероятность взаимодействия между  $A$  и  $B$ , увеличивается не прямо пропорционально концентрации, а в меньшей степени, т. е. концентрация не является уже количественной мерой активности ( $a < c$ ). То же самое происходит при введении в раствор постороннего сильного электролита, не взаимодействующего с  $A$  и  $B$ .

Таким образом, в случае разбавленных растворов взаимодействия ионов еще не заметно и нет тормозящего действия на ионы ( $a = c$ ). При введении сильного электролита (KCl) хоть ионы калия и хлорид-ионы не взаимодействуют с  $A$  и  $B$ , но скорость движения  $A$  и  $B$  падает, уменьшается и количество столкновений, т. е. при той же самой концентрации активность ионов станет меньше их концентрации.

Эффект замедления вызван тем, что ионы калия и хлорид-ионы из-за сил электростатического взаимодействия образуют вокруг реагирующих ионов оболочки из противоионов: образуются «ионные атмосферы».

Активность ( $a$ ) имеет ту же размерность, что и величина, характеризующая состав раствора, вместо которой эта активность использует-

ся. Например, активная молярная концентрация — моль/л, активная моляльность — моль/кг.

Активность связана с равновесной концентрацией простым выражением

$$a = \gamma [C], \quad (2.2)$$

где  $\gamma$  характеризует степень отклонения раствора от идеальности, обусловленного электростатическими взаимодействиями ионов, участвующих в изучаемой реакции, с посторонними (или собственными, если их концентрация велика) ионами. В идеальной системе активность иона равна его равновесной концентрации и коэффициент активности равен единице, что означает отсутствие электростатических взаимодействий. Идеальными растворы называются в случае отсутствия взаимодействия частиц растворенного вещества между собой, как и в идеальном газе. Коэффициент активности может принимать значения больше и меньше единицы. Например, в 0,01 М растворе HCl он равен 0,906,  $a = 0,00906$  моль/л, а в 10 М растворе — 25,4 и  $a = 254$  моль/л. *Чем больше отклонение значения коэффициента активности от 1, тем больше отклонение свойств данного раствора от идеального.*

Для характеристики активности электролитов используются *среднеионные коэффициенты активности* ( $\gamma_{\pm}$ ), характеризующие поведение электролита в целом, и *индивидуальные коэффициенты активности ионов* ( $\gamma_i$ ), они характеризуют активность отдельных ионов, входящих в состав электролита. Среднеионные коэффициенты активности можно определить экспериментально; индивидуальные коэффициенты активности получают расчетным путем, используя ряд допущений и предположений. Последнее связано с тем, что невозможно получить раствор, в котором присутствовали бы только катионы или только анионы.

Среднеионный коэффициент активности связан с коэффициентами активности индивидуальных ионов соотношением:

— для бинарного электролита  $AB$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_A \gamma_B}, \quad (2.3)$$

— для электролита типа  $A_m B_n$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{\gamma_A^m \gamma_B^n}. \quad (2.4)$$

Активность и коэффициент активности вещества, находящегося в растворе электролита, зависят от концентрации всех ионов, присутствующих в нем, и их заряда. Величина, которая учитывает влияние концентрации и заряда всех ионов, находящихся в растворе, на активность растворенного вещества, называется ионной силой ( $I$ ).

Ионная сила рассчитывается по уравнению

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [i] z_i^2, \quad (2.5)$$

где  $[i]$  – концентрация иона;  $z_i$  – его заряд.

Ионная сила имеет размерность концентрации (хотя обычно ее значения приводятся без указания единицы измерения) и является аддитивной величиной. При ее расчете необходимо учитывать концентрацию и заряд всех ионов, образовавшихся при ионизации всех сильных электролитов, присутствующих в растворе. Неэлектролиты не оказывают влияния на величину ионной силы. Влияние слабых электролитов зависит от их константы ионизации: если она невелика, то их вкладом можно пренебречь. Активность чистого растворителя равна 1.

Универсального уравнения, с помощью которого можно было бы рассчитать коэффициент активности любого электролита при любой величине ионной силы, не существует.

В 1923 г. Дебай и Хюккель предложили теорию сильных электролитов. В первом приближении авторы пренебрегали размерами ионов, их строением, энергиями их сольватации, поляризуемостью и вывели уравнения для расчета коэффициентов активности ионов в разбавленных растворах электролитов:

– для среднеионного коэффициента активности:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (2.6)$$

где  $z_+$  – заряд катиона;  $z_-$  – заряд аниона;

– для коэффициентов активности индивидуальных ионов ( $i$ ):

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}. \quad (2.7)$$

Коэффициент  $A$  характеризует растворитель и зависит от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при 20 °С  $A$  примерно равен 0,5);  $z_i$  – заряд катиона или аниона, входящего в состав электролита.

Уравнение, полученное Дебаем и Хюккелем для расчета коэффициентов активности, называют предельным законом Дебая и Хюккеля. Предельным он называется потому, что согласуется с экспериментальными данными только при предельно малых значениях ионной силы ( $I < 0,01$ ). Тем не менее показана возможность теоретической оценки коэффициентов активности.

Дебай и Хюккель продолжили свои исследования, в которых уже учитывали размеры ионов, и в результате было предложено новое урав-

нение для расчета среднеионных и индивидуальных коэффициентов активности:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_A z_B| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (2.8)$$

$$\lg \gamma_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}. \quad (2.9)$$

Данное уравнение называется расширенным уравнением Дебая – Хюккеля (РУДХ) и используется для расчетов коэффициентов активности в растворах электролитов с ионной силой  $0,01 < I < 0,1$ .

В расширенном уравнении Дебая – Хюккеля  $A$  и  $B$  – константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при  $20^\circ\text{C}$   $A \approx 0,5$ ,  $B \approx 0,3$ );  $a$  – расстояние максимального сближения ионов (характеризует размеры ионной атмосферы, или размер гидратированного иона). Эти величины обычно приводятся в справочных таблицах. Значения  $a$  для некоторых ионов приведены ниже.

	$a, \text{Å}^0$
$\text{Ag}^+$	2,5
$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{OH}^-$	3,0
$\text{MnO}_4^-, \text{PO}_4^{3-}$	3,5
$\text{Na}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$	4,5
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{S}^{2-}$	5,0
$\text{Ce}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	11,0

Поскольку колебания в значениях  $a$  не слишком сказываются на конечном результате, можно использовать постоянное значение  $A = 3A^0$ . Для ионов с  $a = 2,5-4,0 \text{ Å}^0$  произведение  $Ba \approx 1$ . Следовательно,

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,5 |z_A z_B| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}; \quad (2.10)$$

$$\lg \gamma_i = \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (2.11)$$

При низких значениях ионной силы ( $I < 0,1$ ) величины среднеионных коэффициентов активности, рассчитанные по формулам Дебая – Хюккеля и найденные экспериментально, удовлетворительно совпадают. Это говорит о правомочности использования этих формул для расчета коэффициентов активности и активности.

При более высокой концентрации электролита необходимо учитывать изменение (падение) диэлектрической проницаемости раство-

рителя вблизи иона и в уравнения Дебая – Хюккеля вводят дополнительные члены. Так, для растворов с  $I = 0,5$  уравнение Дебая – Хюккеля может быть записано в виде

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_A z_B| \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} + CI, \quad (2.12)$$

где  $B$  и  $C$  – эмпирические постоянные.

Теория совершенствуется, и до сих пор нет удовлетворительного описания зависимости коэффициентов активности от ионной силы раствора, остается проблема расчета  $\gamma$ . При вычислениях коэффициентов активности часто используется уравнение Дэвис, которое позволяет вычислить коэффициенты активности электролитов и индивидуальных ионов для ионных сил  $I = 0,2-0,5$  с погрешностью, не превышающей 10 %. Уравнение Дэвис для коэффициента активности индивидуального иона имеет вид

$$\lg \gamma_i = -\frac{0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 z_i^2 I, \quad (2.13)$$

а для среднеионного коэффициента активности электролита  $A_m B_n$

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,5 |z_A z_B| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,1 \cdot |z_A z_B| \cdot I. \quad (2.14)$$

С ростом ионной силы уравнения усложняются и при высоких концентрациях  $I > 1,0-2,0$  перестают работать.

Величины коэффициентов активности индивидуальных ионов и среднеионные коэффициенты активности, рассчитанные по формулам Дебая – Хюккеля, приводятся в справочниках.

Зная коэффициенты активности, можно оценить активность иона или электролита в растворе. Для облегчения расчетов можно пользоваться следующими допущениями.

1. Коэффициенты активности ионов одинакового заряда независимо от радиуса ионов примерно равны. Поэтому в справочниках иногда приводятся усредненные величины коэффициентов активности для одно-, двух- и трехзарядных ионов.

2. Коэффициенты активности нейтральных частиц в разбавленных растворах электролитов полагают равными единице ( $\gamma$  растворителя и  $\gamma$  твердого вещества = 1).

3. Очень разбавленные растворы электролитов (менее  $10^{-4}$  моль/л), например насыщенный раствор малорастворимого электролита, можно считать идеальными.

## 2.3. Виды констант химического равновесия, используемых в аналитической химии

В аналитической химии используются термодинамические и концентрационные константы химического равновесия. Концентрационные, в свою очередь, могут быть реальными либо условными.

### 2.3.1. Термодинамическая константа

Термодинамическая константа ( $K^0$ ) химического равновесия выражается через активности исходных веществ и продуктов реакции ( $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ):

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (2.15)$$

Как уже говорилось, термодинамические константы приводятся в справочниках и пригодны для расчетов при условии, что поведение исходных веществ и продуктов реакции существенно не осложняется электростатическими или конкурирующими химическими взаимодействиями с посторонними ионами, т. е. эти константы пригодны для расчетов равновесий в идеальных системах. Термодинамическая константа зависит от природы веществ, участвующих в равновесии, температуры, давления (если реакция идет в газовой фазе) и природы растворителя (если реакция протекает в растворе).

При расчетах равновесий в реальных системах необходимо учитывать присутствие посторонних веществ и их влияние на поведение исходных веществ и продуктов изучаемой реакции. Это явление может выразиться в электростатическом взаимодействии ионов и в химическом взаимодействии с образованием малодиссоциированных или малорастворимых продуктов. В обоих случаях наблюдается сдвиг равновесия изучаемой реакции. Концентрационная константа равновесия выражается через общие концентрации, а не активности исходных веществ и продуктов реакции. В том случае, когда посторонние вещества не вступают в конкурирующие химические реакции, концентрационную константу можно выразить через равновесные концентрации. Часто концентрационную константу, выраженную через равновесные концентрации, называют реальной константой, а концентрационную константу, выраженную через общие концентрации, — условной константой.

### 2.3.2. Реальная константа

Состояние равновесия характеризуется реальной  $K$  (часто ее называют концентрационной) константой

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (2.16)$$

если отклонения от идеальности обусловлены только электростатическими взаимодействиями  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  с посторонними ионами или друг с другом. Выше рассмотрено, как активность и равновесная концентрация функционально связаны между собой. Из уравнения видно, что  $K^0$  и  $K$  могут сильно различаться, особенно когда велики стехиометрические коэффициенты. Поэтому актуальна проблема априорной оценки величины  $\gamma$ .

Термодинамическая константа является более строгой, чем концентрационная, поскольку реальная константа зависит не только от природы веществ, участвующих в равновесии, температуры, давления или растворителя, но и от ионной силы раствора.

При очень малых ионных силах, когда влияние электростатических взаимодействий невелико и коэффициенты активности ионов близки к 1, значения  $K$  и  $K^0$  практически одинаковы. Чем сильнее коэффициенты активности отличаются от 1, тем больше различаются величины  $K$  и  $K^0$ .

### 2.3.3. Условная концентрационная константа

Если посторонние ионы способны вступать в конкурирующие реакции с образованием малодиссоциированных или малорастворимых соединений, то состояние равновесия в такой системе следует характеризовать условной константой ( $K'$ ):

$$K' = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (2.17)$$

Условные концентрационные константы отличаются от реальных тем, что выражаются через общие концентрации веществ, участвующих в равновесии.

*Равновесной концентрацией* называют концентрацию определенной формы вещества, участвующего в равновесии.

*Общая концентрация* представляет собой сумму равновесных концентраций всех форм существования данного вещества. Например, муравьиная кислота может находиться в растворе в виде неионизированных молекул  $\text{НСООН}$  и ионов  $\text{НСОО}^-$ . Общая концентрация муравьиной кислоты ( $c$ ) равна сумме концентраций указанных частиц:

$c = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]$ . При изменении pH равновесные концентрации молекул и анионов будут изменяться, однако общая концентрация муравьиной кислоты останется неизменной.

Активность и равновесная концентрации связаны следующим образом:

– для идеальной системы

$$a_A = [A], \text{ так как } \gamma_A = 1;$$

– для реальной системы

$$a_A = \gamma_A [A], \text{ если } \gamma_A < 1.$$

Отсюда вытекают соотношения между термодинамической и реальной константами равновесия:

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}. \quad (2.18)$$

Зная термодинамическую константу равновесия и умея оценить степень отклонения от идеальности (т. е. имея данные для расчета  $\gamma$ ), можно рассчитать реальную константу равновесия:

$$K = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d}. \quad (2.19)$$

Условная константа зависит не только от природы веществ, участвующих в равновесии, температуры, давления или растворителя, ионной силы раствора, но и от условий протекания конкурирующих реакций. Расчет условной константы в данном учебном пособии не рассматривается.

## 2.4. Примеры расчета коэффициентов активности и реальной константы равновесия

### Пример 2.1.

Рассчитать активность ионов натрия и хлорид-ионов: а) в 0,1 М и б) в 0,001 М растворе NaCl.

а) для 0,1 М раствора NaCl.

Рассчитаем ионную силу раствора по формуле (2.5):

$$I = 0,5 \cdot (0,1 \cdot (+1)^2 + 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,1.$$

Рассчитаем логарифм коэффициентов активности ионов натрия и хлорид-ионов при полученном значении ионной силы по форму-

ле (2.11). (Значения коэффициентов активности этих ионов равны, так как равны их заряды.)

$$\lg \gamma_{\text{Na}^+} = \lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -\frac{0,5\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,12.$$

Рассчитаем коэффициенты активности ионов:

$$\lg \gamma_{\text{Na}^+} = \lg \gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,12} = 0,759.$$

Рассчитаем активность ионов по формуле (2.2):

$$a\gamma_{\text{Na}^+} = a\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,1 \cdot 0,759 = 0,076 \text{ моль/л.}$$

б) для 0,001 М раствора NaCl.

Рассчитаем ионную силу раствора по формуле (2.5):

$$I = 0,5 \cdot (0,001 \cdot (+1)^2 + 0,001 \cdot (-1)^2) = 0,001.$$

Рассчитаем логарифм коэффициентов активности ионов натрия и хлорид-ионов при полученном значении ионной силы по формуле (2.7), так как  $I < 0,01$ . (Значения коэффициентов активности этих ионов равны, так как равны их заряды.)

$$\lg \gamma_{\text{Na}^+} = \lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,5\sqrt{0,001} = -0,016.$$

Рассчитаем коэффициенты активности ионов:

$$\lg \gamma_{\text{Na}^+} = \lg \gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,016} = 0,96.$$

Рассчитаем активность ионов по формуле (2.2):

$$a\gamma_{\text{Na}^+} = a\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,1 \cdot 0,96 = 0,096 \text{ моль/л.}$$

Рассмотренный выше пример позволяет продемонстрировать зависимость коэффициента активности иона от ионной силы. Сравним значения коэффициентов активности ионов, полученные для ионной силы, равной 0,1 и 0,001. Видно, что чем выше значение ионной силы раствора, тем ниже значение коэффициента активности иона и тем больше оно отличается от 1. Другими словами, чем выше значение ионной силы раствора, тем больше отклонения его свойств от идеального раствора, и отклонения эти обусловлены электростатическими взаимодействиями между ионами.

### **Пример 2.2.**

*Рассчитать активность ионов хрома (III) и сульфат-ионов в 0,01 М растворе сульфата хрома.*

Рассчитаем ионную силу раствора по формуле (2.5), учитывая, что концентрация ионов хрома в 2, а сульфат-ионов в 3 раза больше концентрации раствора сульфата хрома ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ ):

$$I = 0,5 \cdot (3^3 \cdot 0,01 \cdot 2 + 2^2 \cdot 0,01 \cdot 3) = 0,5 \cdot 0,3 = 0,15.$$

Рассчитаем логарифм коэффициентов активности ионов хрома и сульфат-ионов при полученном значении ионной силы по формуле (2.13), так как  $I > 0,1$ :

$$\lg \gamma_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{-0,5 \cdot 3^2 \sqrt{0,15}}{1 + \sqrt{0,15}} + 0,1 \cdot 3^2 \cdot 0,15 = -1,121;$$

$$\lg \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,15}}{1 + \sqrt{0,15}} + 0,1 \cdot 2^2 \cdot 0,15 = -0,498.$$

Рассчитаем коэффициенты активности ионов:

$$\gamma_{\text{Cr}^{3+}} = 10^{-1,121} = 0,076;$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-0,498} = 0,318.$$

Рассчитаем активность ионов по формуле (2.2):

$$a_{\text{Cr}^{3+}} = 0,01 \cdot 2 \cdot 0,076 = 0,00152 = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,}$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,01 \cdot 3 \cdot 0,318 = 0,00954 = 9,54 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Пример 2.2 позволяет продемонстрировать зависимость значения коэффициента активности иона от его заряда: чем выше заряд иона, тем меньше значение коэффициента активности. При возрастании величины заряда ионов электростатические взаимодействия между ними усиливаются и отклонения от свойств идеального раствора возрастают.

### Пример 2.3.

*Рассчитать среднеионный коэффициент активности в растворе HCl при  $I = 0,1$ .*

Логарифм среднеионного коэффициента активности рассчитываем по формуле (2.10):

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0,5 \cdot 1 \cdot 1 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,12.$$

Рассчитаем среднеионный коэффициент активности:

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,12} = 0,759.$$

### Пример 2.4.

Термодинамическая константа диссоциации бензойной кислоты равна  $1,02 \cdot 10^{-6}$ . Рассчитать реальную константу диссоциации бензойной кислоты в 0,1 М растворе  $KNO_3$ .

Бензойная кислота диссоциирует по уравнению



Рассчитаем ионную силу раствора. Бензойная кислота является слабым электролитом, т. е. диссоциирует в растворе не полностью, она дает в раствор гораздо меньше ионов, чем сильный электролит  $KNO_3$ , полностью распадающийся на ионы в водном растворе. Поэтому можем считать, что ионную силу раствора создают только ионы  $K^+$  и  $NO_3^-$ . Рассчитываем ионную силу по формуле (2.5):

$$I = 0,5 \cdot (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

Рассчитаем логарифмы коэффициентов активности бензоат-ионов ( $C_6H_5COO^-$ ) и ионов  $H^+$  по формуле (2.11). Значения коэффициентов активности этих ионов равны, так как равны их заряды:

$$\lg \gamma_{H^+} = \lg \gamma_{C_6H_5COO^-} = -\frac{0,5\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,12.$$

Рассчитаем коэффициенты активности ионов:

$$\gamma_{H^+} = \gamma_{C_6H_5COO^-} = 10^{-0,12} = 0,759.$$

Рассчитаем реальную константу диссоциации бензойной кислоты, обозначив бензойную кислоту  $HA$ , а бензоат-ион –  $A^-$ .

Запишем выражение для термодинамической константы диссоциации:

$$K^0 = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = K \gamma_{H^+} \gamma_{A^-},$$

так как коэффициент активности нейтральной частицы равен единице ( $\gamma_{HA} = 1$ ).

Выразим реальную константу ( $K$ ) через термодинамическую и коэффициенты активности и рассчитаем значение реальной константы:

$$K = \frac{K^0}{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}} = \frac{1,62 \cdot 10^{-6}}{(0,759)^2} = 2,8 \cdot 10^{-6}.$$

Значение реальной константы выше, чем значение термодинамической. Можно сделать вывод, что при увеличении ионной силы раствора диссоциация кислот усиливается.

# 3 КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ

## 3.1. Теории кислот и оснований

### 3.1.1. Ионная теория кислот и оснований (Аррениуса – Оствальда)

Исторически самой первой теорией была теория электролитической диссоциации Аррениуса, предложенная в 1880-х гг. и применимая к водным растворам. В ней кислоты и основания представлялись сугубо как вещества, образующие ионы  $H^+$  и  $OH^-$ . Процесс диссоциации рассматривался как чисто физический, в котором не участвует растворитель, растворитель – как индифферентная среда. Кислота и основание могут взаимодействовать друг с другом с образованием соли и воды. Такая реакция называется реакцией нейтрализации. Если хотя бы один из компонентов, вступающих в реакцию нейтрализации, не относится к сильным электролитам, то данная реакция необратима. Реакция, обратная реакции нейтрализации, была названа реакцией гидролиза. С помощью концепции гидролиза можно было, например, объяснить, почему раствор хлорида аммония имеет слабокислую среду, а раствор карбоната натрия – щелочную.

*Недостатки теории Аррениуса:*

– применение теории кислот и оснований Аррениуса было ограничено только водными растворами;

– далеко не все соединения, обладавшие кислотными или основными свойствами, попадали под определения «кислота» и «основание». Так, было найдено, что кислотно-основными свойствами обладают не только соединения типа  $HA$  и  $BOH$ , но также  $NH_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $BF_3$ ,  $NH_4^+$ ,  $NH_2^-$  и т. д. А чтобы объяснить основные свойства аммиака, пришлось придумать «слабый электролит» –  $NH_4OH$ , в виде которого аммиак якобы находится в растворе;

– растворы некоторых кислот в неводных растворителях, обладая кислотными свойствами, не содержат ионов водорода. Например, раствор хлороводорода в бензоле не проводит электрический ток, но взаимодействует с металлическим цинком, выделяя водород, и может быть нейтрализован основаниями;

– было обнаружено, что кислотно-основные свойства веществ зависят от природы растворителя, в котором они растворены.

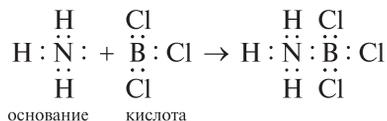
В настоящее время существует ряд теорий кислот и оснований.

Одна группа теорий связывает кислотные свойства с присутствием в соединении водорода – *протолитические теории*. Наиболее важная из них – теория Бренстеда и Лоури, которая ниже будет рассмотрена более подробно.

Другая группа теорий – это *апротонные теории*, не связывающие кислотные свойства с обязательным присутствием водорода в составе соединения. Согласно этим теориям к носителям кислотных свойств относят не только протон, но и любой другой катион или частицу. К ним принадлежат теории Льюиса и Усановича.

### 3.1.2. Теория Льюиса

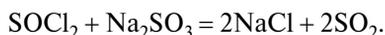
Теория Льюиса – электронная теория. Согласно этой теории кислоты и основания – это вещества, являющиеся акцепторами и донорами электронной пары соответственно. Реакция нейтрализации представляет собой взаимодействие кислоты и основания с образованием ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму, например: у азота – неподеленная электронная пара, у бора – вакантная орбиталь.



Теория Льюиса имеет слишком общий характер и ее трудно применять при количественных расчетах.

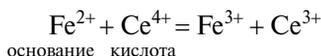
### 3.1.3. Теория Усановича

Согласно теории Усановича кислоты – вещества, способные отдавать катионы, в том числе протоны, и присоединять анионы и электроны. Основания – вещества, способные отдавать анионы или электроны и присоединять протоны и катионы. В качестве примера можно привести кислотно-основную реакцию тионилхлорида с сульфитом натрия, протекающую в жидком диоксиде серы:



Здесь тионилхлорид выделяет катион  $\text{SO}^{2+}$  и является кислотой, а сульфит натрия образует анион  $\text{SO}_3^{2-}$  и является основанием.

Согласно теории Усановича окислительно-восстановительные реакции также относятся к кислотно-основным реакциям. Например, в реакции



катион  $\text{Ce}^{4+}$  принимает электрон и выступает в роли кислоты, а катион  $\text{Fe}^{2+}$  отдает электрон и является основанием. Таким образом, по Усановичу, все реакции – кислотно-основные. Теории Льюиса и Усановича не являются общепризнанными, и подробно их рассматривать не будем.

### 3.1.4. Теория Бренстеда – Лоури

В аналитической химии преимущественное применение находит именно эта теория. Она устанавливает количественные закономерности, характеризующие диссоциацию кислот и оснований в различных растворителях, как водных, так и неводных.

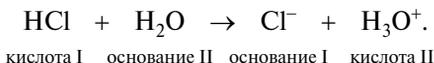
Согласно теории Бренстеда – Лоури *кислоты – это доноры, основания – акцепторы протонов*. Протон может отщепляться только в том случае, если есть основание, способное его присоединить. Поэтому всегда существует двойное протолитическое равновесие. В нем принимают участие две пары сопряженных кислот и оснований.

Кисотно-основное взаимодействие заключается в обратимом переносе протона от кислоты к основанию, при этом кислота превращается в сопряженное основание, а исходное основание, в роли которого выступает растворитель, превращается в сопряженную кислоту. (Сопряженное основание содержит на один протон меньше, чем исходная кислота.)

Например, диссоциация уксусной и соляной кислоты описывается следующим уравнением:



Уксусной кислоте соответствует сопряженное основание – ацетат-ион. Вода выступает в роли основания, принимая протон от уксусной кислоты. Воде соответствует сопряженная кислота – ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ :





Свободный протон, размеры которого во много раз меньше размеров других ионов, создает вокруг себя электрическое поле большой интенсивности (высокая поляризующая способность), в которое втягиваются дипольные молекулы воды. Поэтому в водных растворах нет свободных протонов, они, реагируя с молекулами воды, образуют ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . В водных растворах существуют и более сложные частицы, например  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_3^+$ ,  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  и др.

Понятия «соль» и «гидролиз» в теории Бренстеда – Лоури не используются.

По Бренстеду, *кислоты* делятся:

1) на молекулярные кислоты –  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

2) анионные кислоты –  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ;

3) катионные кислоты –  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + \text{H}^+$ .

Также и *основания*: нейтральные (аммиак), анионные ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), катионные ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ ).

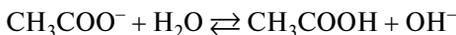
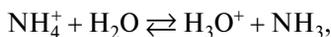
Многие частицы могут выступать в роли как кислоты, так и основания, т. е. для них характерна амфотерность. Такие соединения называют *амфолитами*. Амфолитами могут быть заряженные ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ ) и нейтральные частицы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$  ( $\text{HCO}_3^-$  – основание, присоединяет протон);

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{HCO}_3^-$  – кислота, отдает протон);

$\text{HCO}_3^-$  сопряжено с  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и с  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Как уже говорилось выше, понятие гидролиза в теории Бренстеда – Лоури не используется. Гидролиз – частный случай кислотно-основного равновесия и представляет собой реакцию диссоциации заряженных кислот и оснований в воде. В рамках теории Арениуса реакции



представляют собой реакции гидролиза, а в рамках теории Бренстеда – Лоури – реакции диссоциации кислоты ( $\text{NH}_4^+$ ) и основания ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) соответственно.

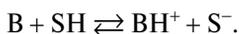
Для количественной характеристики силы кислот и оснований, находящихся в растворе, используют константы кислотности (константа диссоциации кислоты) и основности (константа диссоциации основа-

ния), представляющие собой константы равновесия взаимодействия кислоты или основания с растворителем SH:



Растворитель выступает в роли основания. Константа диссоциации кислоты HA в растворителе SH запишется следующим образом:

$$K_{\text{HA,SH}}^a = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}, \quad (3.1)$$



Растворитель SH выступает в роли кислоты (отдает протон). Константа диссоциации основания B в растворителе SH запишется следующим образом:

$$K_{\text{B,SH}}^b = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{B}}}. \quad (3.2)$$

В достаточно разбавленных растворах активность растворителя ( $a_{\text{SH}}$ ) – постоянная величина и практически не отличается от активности чистого растворителя, поэтому вносится в величину константы равновесия.

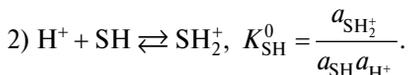
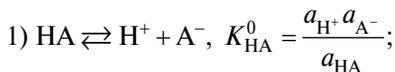
В расчетах и справочных таблицах часто используют величины  $pK$  (показатель кислотности, основности):  $pK_a = -\lg K_a$ ,  $pK_b = -\lg K_b$ . Чем выше  $K_a$  и меньше  $pK_a$ , тем сильнее кислота.

### 3.2. Влияние растворителя на кислотно-основные свойства. Автопротолиз растворителя

Главная особенность теории Бренстеда – Лоури – учет роли растворителя в кислотно-основном равновесии.

*Растворитель* – это не только среда с определенным значением диэлектрической проницаемости, но и вещество, реагирующее с кислотой и основанием. Легко видеть, что константа диссоциации кислоты является произведением двух гипотетических констант: «собственной» константы диссоциации кислоты и константы диссоциации растворителя по основному типу:





Перемножим константы диссоциации кислоты и константы диссоциации растворителя по основному типу:

$$K_{\text{HA,SH}}^0 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \cdot \frac{a_{\text{SH}_2^+}}{a_{\text{SH}} a_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{SH}_2^+}}{a_{\text{SH}} a_{\text{HA}}}$$

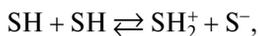
и получим выражение для расчета константы диссоциации кислоты HA в растворителе SH:

$$K_{\text{HA,SH}}^0 = K_{\text{HA}}^a K_{\text{SH}}^b.$$

Очевидно, что сила кислоты или основания в значительной степени зависит от кислотно-основных свойств растворителя. Чем более сильным основанием является растворитель, тем в большей степени диссоциируют в нем кислоты и тем в меньшей степени основания, и наоборот. Кислотно-основное поведение вещества в растворе определяется следующими свойствами растворителя: кислотно-основным отношением к добавленному веществу, константой автопротолиза и диэлектрической проницаемостью.

Большинство растворителей способны проявлять и кислотные, и основные свойства, т. е. являются амфотерными (амфипротными). К ним относятся вода, низшие спирты, жидкий аммиак, безводные муравьиная и уксусная кислоты и т. п.

Для амфотерных растворителей характерна реакция автопротолиза (реакция кислотно-основного взаимодействия между двумя молекулами растворителя):



константа равновесия которой

$$K_{\text{SH}}^0 = a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{S}^-} \quad (3.3)$$

называется константой автопротолиза.

Примеры реакций автопротолиза:



Одна молекула растворителя ведет себя как кислота, другая – как основание.

Частица  $\text{SH}_2^+$ , которая образуется в результате присоединения протона к молекуле растворителя (сольватированный протон), называется *ионом лиония*, а частица  $\text{S}^-$ , возникшая в результате отдачи протона, — *ионом лиата*. В любом растворителе самой сильной кислотой является ион лиония, а самым сильным основанием — ион лиата. Так, в водном растворе самой сильной кислотой является ион гидроксония, а самым сильным основанием — гидроксид-ион. В жидком аммиаке самая сильная кислота — ион аммония, а самое сильное основание — амид-ион ( $\text{NH}_2^-$ ).

В случае воды константа автопротолиза называется ионным произведением воды, обозначается  $K_W$  и выглядит следующим образом:

– термодинамическое:

$$K_W^0 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}; \quad (3.4)$$

– концентрационное:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]. \quad (3.5)$$

Для воды  $K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$  при 25 °С. Вода очень слабо диссоциирует на ионы, процесс диссоциации — эндотермический и с увеличением температуры диссоциация воды усиливается (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Зависимость значения ионного произведения воды от температуры**

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	50	80
$K_W$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$
$pK_W$	14,96	14,54	14,17	14,00	13,85	13,27	12,62

Для удобства эти очень малые величины логарифмируют с отрицательным знаком и используют показатель (р):

$$pK = -\lg K, \quad p\text{H} = -\lg [\text{H}^+], \quad p\text{OH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Для воды, прологарифмировав уравнение (3.5), получим

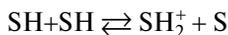
$$p\text{H} + p\text{OH} = 14.$$

Для неводных растворителей, прологарифмировав уравнение (3.3), получим

$$p\text{SH}_2^+ + p\text{S}^- = pK_{\text{SH}}^0.$$

Константа автопротолиза растворителя связывает между собой константы кислотности и основности частиц, образующих сопряженную кислотно-основную пару. Это уравнение вывести несложно, и оно очень полезно для расчетов.

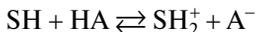
Автопротолиз растворителя



описывается константой автопротолиза

$$K_{\text{SH}}^0 = a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{S}^-}, \quad \text{pSH}_2^+ + \text{pS}^- = \text{p}K_{\text{SH}}.$$

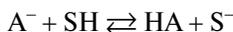
Диссоциация кислоты НА в растворителе SH



описывается константой кислотности

$$K_{\text{HA,SH}}^a = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}. \quad (3.6)$$

Диссоциация основания  $\text{A}^-$ , сопряженного кислоте НА,



описывается константой основности

$$K_{\text{A}^-, \text{SH}}^b = \frac{a_{\text{S}^-} a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}}. \quad (3.7)$$

Перемножив правые части уравнений (3.6) и (3.7), получим

$$K_{\text{HA,SH}}^a K_{\text{A}^-, \text{SH}}^b = K_{\text{SH}}^0. \quad (3.8)$$

Прологарифмировав уравнение (3.8), получим

$$\text{p}K_{\text{A}^-, \text{SH}}^b + \text{p}K_{\text{HA,SH}}^a = \text{p}K_{\text{SH}}^0. \quad (3.9)$$

Из уравнения (3.8) видно, чем сильнее основание, тем слабее сопряженная с ним кислота, и наоборот.

Полученное уравнение дает возможность, располагая одной из констант сопряженной кислотно-основной пары, которая есть в справочных таблицах, рассчитать другую, которой в справочниках может и не быть. Следует помнить, что величины констант кислотности и основности даются применительно к растворителю. Если индекс у константы опущен, то растворителем является вода.

Например, для аммиака  $K^b = 1,75 \cdot 10^{-5}$ . Так как  $K_W = 10^{-14}$  и  $K_{\text{NH}_3}^b K_{\text{NH}_4^+}^a = K_W^0$ , то константа диссоциации иона аммония (константа гидролиза в теории Аррениуса) может быть рассчитана следующим образом:

$$K_{\text{NH}_4^+}^a = \frac{K_W}{K_{\text{NH}_3}^b} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10}.$$

Или, используя уравнение (3.9):

$$pK_{\text{NH}_4^+}^a = pK_W^0 - pK_{\text{NH}_3}^b = 14 - 4,76 = 9,24.$$

### 3.3. Классификация кислот и оснований по силе

Прежде чем перейти к вопросу о расчете pH кислот и оснований, рассмотрим классификацию кислот и оснований по силе в водных растворах как наиболее часто используемых в анализе.

Для частицы  $\text{H}_3\text{O}^+$   $pK_a = 0$ , следовательно, сильными считаются кислоты, у которых  $pK_a < 0$ .

$\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) – в водном растворе самая сильная кислота. Более сильные кислоты уравниваются по силе, и крайне сложно экспериментально определить различие в силе таких кислот.

Кислоты условно делят:

1) на очень сильные ( $pK_a < 0$ ;  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (по первой ступени)). Экспериментально определить различие в кислотности практически невозможно. В водном растворе они все одинаково сильные;

2) сильные ( $0 < pK_a < 3$ ;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ );

3) средней силы ( $3 < pK_a < 7$ ; фосфорная (по первой ступени));

4) слабые ( $7 < pK_a < 14$ ; сероводородная, бензойная);

5) очень слабые кислоты и основания  $pK_a > 14$ . Как и в случае очень сильных кислот, экспериментально определить различие в силе очень слабых кислот также чрезвычайно сложно.

Таблица 3.2

**Значения показателей кислотности и основности некоторых кислот и сопряженных им оснований (водные растворы, 25 °C)**

Кислота	$pK_a^0$	Сопряженное основание	$pK_b^0$
$\text{HClO}_4$	-5,0	$\text{ClO}_4^-$	19
$\text{HCl}$	-4,0	$\text{Cl}^-$	18
$\text{H}_2\text{SO}_4$	-2,8	$\text{HSO}_4^-$	16,8
$\text{HNO}_3$	-1,3	$\text{NO}_3^-$	15,3
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,3	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	12,7
$\text{H}_3\text{PO}_4$	2,1	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	11,9
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,8	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	9,2

Кислота	$pK_a^0$	Сопряженное основание	$pK_b^0$
H <sub>2</sub> S	7,0	HS <sup>-</sup>	7,0
HCN	9,2	CN <sup>-</sup>	4,8
H <sub>2</sub> O	15,7	OH <sup>-</sup>	-1,7

В табл. 3.2 приведены значения показателей кислотности некоторых кислот и показателей основности сопряженных оснований.

Основания по силе делят аналогично.

Показатели кислотности и основности важнейших кислот и оснований приведены в табл. П4 и П5.

### 3.4. Расчет pH водных растворов различных протолитов

Как уже говорилось выше, растворенные в воде вещества могут выполнять по отношению к ней функции кислоты или основания. Такие вещества называют *протолитами* в водном растворе. Протолитами могут быть как молекулы, так и ионы.

Кислотно-основные реакции — частный случай равновесия в гомогенной системе, поэтому расчеты равновесных концентраций ионов водорода ведут с использованием закона действующих масс, условий электронейтральности и материального баланса.

*Условие материального баланса:* при протекании реакции в изолированной системе число атомов данного типа остается неизменным во времени.

В качестве примера запишем уравнение материального баланса для уксусной кислоты. В результате диссоциации кислоты в растворе существуют ионы CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> и молекулы CH<sub>3</sub>COOH. Общая концентрация уксусной кислоты есть сумма равновесных концентраций всех частиц (ионы, молекулы), содержащих атомы С и О (обозначим в этом случае концентрацию символом  $c_{\text{CH}_3\text{COO}}$ ), или же всех частиц, содержащих H<sup>+</sup> ( $c_{\text{H}}$ ). Тогда уравнение материального баланса можно записать так:

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

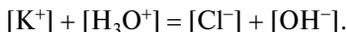
или

$$c_{\text{H}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{H}^+].$$

*Условие электронейтральности:* в единице объема сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных зарядов, т. е. в общем виде

$$\sum_{i=0}^n [i] z_i = 0. \quad (3.10)$$

В качестве примера запишем уравнение электронейтральности для водного раствора хлорида калия. В водном растворе KCl имеются ионы  $K^+$ ,  $Cl^-$  и ионы  $H_3O^+$  и  $OH^-$ , образующиеся при диссоциации воды. Уравнение электронейтральности поэтому следует записать так:



Водородным показателем (рН) называется отрицательный десятичный логарифм активности (или молярной концентрации ионов водорода в растворе), например:

$$pH = -\lg a(SH_2^+),$$

$$pH = -\lg [SH_2^+].$$

Для водных растворов:

$$pH = -\lg a(H_3O^+),$$

$$pH = -\lg [H_3O^+].$$

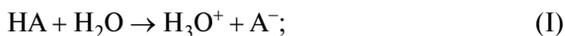
Для концентрированных растворов рН, выраженные через активность и равновесную концентрацию, отличаются друг от друга.

Рассмотрим расчет рН водных растворов протолитов.

### 3.4.1. Растворы сильных кислот и оснований

В водном растворе сильной кислоты НА устанавливаются следующие равновесия:

– диссоциация кислоты



– автопротолиз воды



Равновесие (I) в случае сильных кислот настолько смещено вправо, что данный процесс можно считать практически необратимым, т. е. сильные кислоты полностью диссоциируют на ионы.



Чтобы расчетные формулы не были громоздкими, будем везде (кроме уравнений реакций) вместо  $H_3O^+$  писать  $H^+$ , помня, что в растворе протон существует в сольватированном состоянии – в виде иона гидроксония.

Если общая концентрация кислоты в растворе ( $C_{\text{HA}}$ ) больше  $10^{-6}$  моль/л, то ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ , образующимися при автопротолизе воды (равновесие (II)), можно пренебречь. Здесь и в дальнейших расчетах для простоты будем считать коэффициенты активности равными единице. Поэтому в растворе сильной кислоты

$$a_{\text{H}^+} \approx [\text{H}^+] \approx C_{\text{HA}} \text{ и } \text{pH} = -\lg C_{\text{HA}}. \quad (3.11)$$

**Пример 3.1.**

*Рассчитать pH 0,01 М раствора соляной кислоты.*

Соляная кислота является сильной и поэтому

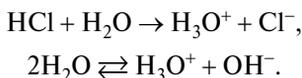
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= C_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ моль/л,} \\ \text{pH} &= -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 0,01 = 2,00. \end{aligned}$$

Если  $C_{\text{HA}} < 10^{-6}$  моль/л, то образующимися ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  пренебречь нельзя, т. е. необходимо учесть и те протоны, которые образовались при автопротолизе. Диссоциацию воды учитывают с помощью уравнения электронейтральности.

**Пример 3.2.**

*Рассчитать pH  $1,0 \cdot 10^{-8}$  М раствора соляной кислоты.*

В растворе протекают реакции



Запишем уравнение электронейтральности

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-], \quad (3.12)$$

где концентрация протонов  $\text{H}^+$  – это сумма протонов, образующихся при диссоциации соляной кислоты (их концентрация равна концентрации  $\text{Cl}^-$ -ионов) и при диссоциации воды (их концентрация равна концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов).

Соляная кислота – сильная кислота, поэтому  $[\text{Cl}^-] = C_{\text{HCl}}$ . Концентрацию  $\text{OH}^-$ -ионов выразим из ионного произведения воды (3.5):

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_W}{[\text{H}^+]}$$

Подставим значения концентраций хлорид- и гидроксид-ионов в уравнение электронейтральности (3.12):

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} + \frac{K_W}{[\text{H}^+]}, \text{ или } [\text{H}^+]^2 - C_{\text{HCl}}[\text{H}^+] - K_W = 0.$$

Решим квадратное уравнение. В данном случае физический смысл имеет только один из корней уравнения, так как концентрация не может быть выражена отрицательным числом.

$$[\text{H}^+] = \frac{C_{\text{HCl}} + \sqrt{C_{\text{HCl}}^2 + 4K_W}}{2} =$$

$$= \frac{1,0 \cdot 10^{-8} + \sqrt{1,0 \cdot 10^{-16} + 4 \cdot 1,0 \cdot 10^{-14}}}{2} = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg 1,05 \cdot 10^{-7} = 6,98.$$

### Пример 3.3.

*Рассчитать pH 0,001 М раствора гидроксида натрия.*

Гидроксид натрия является сильным основанием, и концентрация его больше  $10^{-6}$  моль/л, поэтому

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 0,001 \text{ моль/л;}$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{NaOH}} = -\lg 0,001 = 3,00;$$

$$\text{pH} = \text{p}K_W - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$$

или

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,001} = 10^{-11};$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 10^{-11} = 11,00.$$

## 3.4.2. Растворы слабых кислот и оснований

В водном растворе слабой кислоты наряду с автопротолизом воды возникает протолитическое равновесие



Слабые кислоты и основания диссоциируют в воде не полностью. Степень диссоциации кислоты (основания) зависит от силы кислоты (основания), т. е. от величины  $K_a$  ( $K_b$ ) и от концентрации вещества в растворе.



Степень диссоциации ( $\alpha$ ) равна отношению продиссоциировавших молекул вещества  $n$  к общему числу его молекул  $N$ . Выражается в долях или процентах:

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100 \%, \quad \alpha \leq 1 (100 \%).$$

Оценить степень диссоциации кислоты можно, используя следующую формулу:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}, \quad (3.13)$$

где  $K_a$  – константа диссоциации кислоты, а  $C$  – общая концентрация кислоты в растворе, моль/л. Аналогично для оснований.

Если степень диссоциации кислоты, оцененная по уравнению (3.13), меньше или равна 0,05 (5 %), то диссоциацией кислоты можно пренебречь, т. е. считать равновесную концентрацию кислоты равной ее общей концентрации в растворе:  $[HA] = C_{HA}$ .

### Пример 3.4.

*Рассчитать pH 0,1 М раствора уксусной кислоты.  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .*

Оценим степень диссоциации уксусной кислоты, используя формулу (3.13):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,013, \text{ или } 1,3 \text{ \%}.$$

Поскольку  $\alpha < 5 \text{ \%}$ , то можем считать, что равновесная концентрация уксусной кислоты равна ее общей концентрации в растворе:

$$[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH}.$$

Уравнение электронейтральности для водного раствора уксусной кислоты:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-].$$

Пренебрегаем автопротолизом воды и считаем, что все ионы водорода в растворе образовались при диссоциации уксусной кислоты:

$$[H^+] = [CH_3COO^-].$$

Запишем выражение для константы диссоциации уксусной кислоты с учетом вышесказанного:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+]^2}{C_{CH_3COOH}}.$$

Выразим концентрацию ионов водорода из константы диссоциации и рассчитаем ее:

$$[H^+]^2 = K_{CH_3COOH} \cdot C_{CH_3COOH},$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH} C_{CH_3COOH}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем рН:

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

Если степень диссоциации кислоты больше 5 %, то мы не можем пренебрегать диссоциацией кислоты и считать равновесную концентрацию равной общей.

### Пример 3.5.

Рассчитать рН 0,01 М раствора муравьиной кислоты.  $K_a = 1,78 \cdot 10^{-4}$ .

Оценим степень диссоциации муравьиной кислоты, используя формулу (3.13):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1,78 \cdot 10^{-4}}{0,01}} = 0,133, \text{ или } 13,3 \%$$

Поскольку  $\alpha > 5 \%$ , то не можем считать, что равновесная концентрация муравьиной кислоты равна ее общей концентрации в растворе. Равновесная концентрация кислоты в растворе — это концентрация непродиссоциировавшей кислоты, которую можно найти как разницу между общей концентрацией кислоты и концентрацией продиссоциировавшей кислоты (концентрация  $\text{НСОО}^-$ -ионов):

$$[\text{НСООН}] = C_{\text{НСООН}} - [\text{НСОО}^-]. \quad (3.14)$$

Уравнение электронейтральности для водного раствора муравьиной кислоты:

$$[\text{H}^+] = [\text{НСОО}^-] + [\text{ОН}^-].$$

Пренебрегаем автопротолизом воды и считаем, что все ионы водорода в растворе образовались при диссоциации уксусной кислоты:

$$[\text{H}^+] = [\text{НСОО}^-]. \quad (3.15)$$

Выразим равновесную концентрацию муравьиной кислоты, подставив выражение (3.15) в (3.14):

$$[\text{НСООН}] = C_{\text{НСООН}} - [\text{H}^+].$$

Запишем выражение для константы диссоциации уксусной кислоты с учетом вышесказанного:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+][\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{НСООН}} - [\text{H}^+]}$$

Преобразуем полученное уравнение:

$$[\text{H}^+]^2 = K_{\text{НСООН}} (C_{\text{НСООН}} - [\text{H}^+]);$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_{\text{НА}}^a [\text{H}^+] - K_{\text{НА}} C_{\text{НА}} = 0.$$

Решим квадратное уравнение:

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_{\text{HCOOH}} + \sqrt{(K_{\text{HCOOH}})^2 + 4K_{\text{HCOOH}}C_{\text{HCOOH}}}}{2},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-1,78 \cdot 10^{-4} + \sqrt{3,17 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 1,78 \cdot 10^{-4} \cdot 0,01}}{2} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,25 \cdot 10^{-3}) = 2,90;$$

pH растворов слабых оснований рассчитывается аналогично.

### Пример 3.6.

Рассчитать pH 0,1 М раствора аммиака.  $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$ .

Аммиак, являющийся основанием, диссоциирует в воде согласно уравнению



Оценим степень диссоциации аммиака, используя формулу (3.13):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,013, \text{ или } 1,3 \%.$$

Поскольку  $\alpha < 5 \%$ , то можем считать, что равновесная концентрация аммиака равна его общей концентрации в растворе:

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3}.$$

Уравнение электронейтральности для водного раствора аммиака с учетом диссоциации воды:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+].$$

Пренебрегаем автопротолизом воды и считаем, что все гидроксид-ионы в растворе образовались при диссоциации аммиака:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+].$$

Запишем выражение для константы диссоциации аммиака с учетом вышесказанного:

$$K_{\text{NH}_3}^b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NH}_3}}.$$

Выразим концентрацию гидроксид-ионов из константы диссоциации и рассчитаем ее:

$$[\text{OH}^-]^2 = K_{\text{NH}_3}^b C_{\text{NH}_3},$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{NH}_3}^b C_{\text{NH}_3}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(1,32 \cdot 10^{-3}) = 2,88,$$

$$\text{pH} = 14 - 2,88 = 11,12.$$

Если степень диссоциации основания больше 5 %, то мы не можем пренебрегать его диссоциацией и считать равновесную концентрацию равной общей.

### Пример 3.7.

Рассчитать pH 0,001 M раствора аммиака.  $K_b = 1,78 \cdot 10^{-4}$ .

Оценим степень диссоциации аммиака, используя формулу (3.13):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,001}} = 0,132, \text{ или } 13,2 \%.$$

Поскольку  $\alpha > 5 \%$ , то мы не можем считать, что равновесная концентрация аммиака равна его общей концентрации в растворе. Равновесная концентрация аммиака в растворе — это концентрация непродиссоциировавшего аммиака, которую можно найти как разницу между общей концентрацией аммиака и концентрацией продиссоциировавшего аммиака (концентрация  $\text{NH}_4^+$ -ионов):

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_4^+]. \quad (3.16)$$

Уравнение электронейтральности для водного раствора аммиака с учетом диссоциации воды:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+].$$

Пренебрегаем автопротолизом воды и считаем, что все гидроксид-ионы в растворе образовались при диссоциации аммиака:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]. \quad (3.17)$$

Выразим равновесную концентрацию аммиака, подставив выражение (3.17) в (3.16):

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-].$$

Запишем выражение для константы диссоциации аммиака с учетом вышесказанного:

$$K_{\text{NH}_3}^b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]}.$$

Преобразуем полученное уравнение:

$$[\text{OH}^-]^2 = K_{\text{NH}_3}^b (C_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]),$$

$$[\text{OH}^-]^2 + K_{\text{NH}_3}^b [\text{OH}^-] - K_{\text{NH}_3}^b C_{\text{NH}_3} = 0.$$

Решим квадратное уравнение:

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_{\text{NH}_3}^b + \sqrt{(K_{\text{NH}_3}^b)^2 + 4K_{\text{NH}_3}^b C_{\text{NH}_3}}}{2},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{-1,75 \cdot 10^{-5} + \sqrt{3,06 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001}}{2} =$$

$$= -\lg 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 1,24 \cdot 10^{-4} = 3,91,$$

$$\text{pH} = 14 - 3,91 = 10,09.$$

### 3.4.3. Растворы гидролизующихся солей

Как уже говорилось выше, понятие гидролиза в теории Бренстеда – Лоури не используется. Гидролиз – частный случай кислотно-основного равновесия и представляет собой реакцию диссоциации заряженных кислот и оснований в воде.

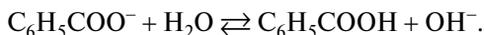
#### Пример 3.8.

Рассчитать pH 0,1 M раствора бензоата натрия ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ). Константа диссоциации бензойной кислоты  $K_a = 1,62 \cdot 10^{-6}$ .

Бензоат натрия в воде полностью диссоциирует на ионы:



С точки зрения теории Бренстеда – Лоури бензоат-ионы представляют собой основания и могут диссоциировать в воде, отнимая протон от молекулы воды:



Константу диссоциации бензоат-ионов рассчитаем через ионное произведение воды (см. 3.8):

$$K_{C_6H_5COO^-}^b = \frac{K_W}{K_{C_6H_5COOH}^a} = \frac{K_W}{1,62 \cdot 10^{-6}} = 6,17 \cdot 10^{-9}.$$

Оценим степень диссоциации бензоат-ионов, используя формулу (3.13):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{6,17 \cdot 10^{-9}}{0,1}} = 2,48 \cdot 10^{-4}, \text{ или примерно } 0,025 \%.$$

Поскольку  $\alpha < 5 \%$ , то можем считать, что равновесная концентрация бензоат-ионов равна их общей концентрации в растворе и концентрации бензоата натрия:

$$[C_6H_5COO^-] = C_{C_6H_5COONa}.$$

Пренебрегая автопротолизом воды, запишем выражение для константы диссоциации бензоат-иона:

$$K_{C_6H_5COO^-}^b = \frac{[OH^-][C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{C_6H_5COO^-}}.$$

Выразим концентрацию гидроксид-ионов из константы диссоциации и рассчитаем ее:

$$[OH^-]^2 = K_{C_6H_5COO^-}^b \cdot C_{C_6H_5COONa},$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{C_6H_5COO^-}^b \cdot C_{C_6H_5COONa}} = \sqrt{6,17 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1} = 2,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем pH:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg (2,48 \cdot 10^{-5}) = 4,61,$$

$$pH = 14 - 4,61 = 9,39.$$

### 3.5. Буферные растворы

Буферными растворами в широком смысле слова называют системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра (pH, потенциал системы, концентрация катионов металла и т. д.) при изменении состава системы.

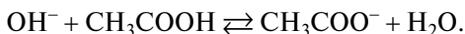
*Кислотно-основным буферным раствором* называется раствор, сохраняющий примерно постоянным значение pH при добавлении к нему

небольших количеств сильной кислоты или основания, а также при разбавлении или концентрировании.

Буферные растворы содержат слабые кислоты и сопряженные с ними основания. Так, ацетатный буферный раствор содержит уксусную кислоту и сопряженное с ней основание – ацетат-ион (ацетат натрия). Механизм действия состоит в следующем: при добавлении к раствору не слишком больших количеств ионов гидроксония они взаимодействуют с имеющимися в растворе частицами слабого основания, при этом образуется слабая кислота и вода:



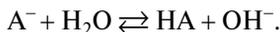
При добавлении к раствору не слишком больших количеств гидроксид-ионов они взаимодействуют с молекулами слабой кислоты и образуется слабое основание (ацетат-ион) и вода:



Следовательно, не происходит заметного изменения рН раствора.

### Расчет рН буферного раствора (без учета диссоциации $\text{H}_2\text{O}$ )

Равновесия в буферном растворе, состоящем из слабой кислоты  $\text{HA}$  и ее соли, например  $\text{NaA}$ , описываются следующими уравнениями:



При высоких  $C_{\text{HA}}$  и  $C_{\text{A}}$  сопряженные кислота и основание подавляют диссоциацию друг друга. Следовательно, можно считать, что

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} \text{ и } [\text{A}^-] = C_{\text{A}^-} \text{ (концентрация соли).}$$

Запишем выражение для константы диссоциации кислоты  $\text{HA}$ :

$$K_{\text{HA}}^a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{C_{\text{A}^-}[\text{H}^+]}{C_{\text{HA}}}. \quad (3.18)$$

Выразим из формулы (3.18) концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{C_{\text{HA}} K_{\text{HA}}^a}{C_{\text{A}^-}}. \quad (3.19)$$

Прологарифмируем выражение (3.19) с отрицательным знаком:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg \frac{C_{\text{HA}} K_{\text{HA}}^a}{C_{\text{A}^-}},$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{HA}}^a - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}}^a - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}},$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}}^a + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}. \quad (3.20)$$

Уравнение (3.20) называют уравнением Гендерсона – Хассельбаха.

Из уравнения Гендерсона – Хассельбаха следует, что pH буферного раствора зависит от соотношения концентраций слабой кислоты и сопряженного с ней основания. Поскольку при разбавлении (или концентрировании) это соотношение не меняется, то и pH раствора остается постоянным. Разбавление не может быть безграничным. Способность буферного раствора «сопротивляться» изменению pH зависит также и от суммарной концентрации компонентов буферного раствора и характеризуется буферной емкостью.

Буферной емкостью ( $\pi$ ) называют отношение бесконечно малого увеличения концентрации сильной кислоты или сильного основания в растворе (без изменения его объема) к вызванному этим увеличением изменению pH:

$$\pi = -\frac{dC_{\text{кислоты}}}{d\text{pH}} = \frac{dC_{\text{основания}}}{d\text{pH}}.$$

В случае добавления кислоты перед соотношением ставят знак минус, так как pH при этом уменьшается, а буферная емкость – величина положительная.

Буферную емкость раствора рассчитывают по уравнению

$$\pi = \frac{2,3[\text{H}^+]C_{\text{общ}}K_{\text{HA}}^a}{(K_{\text{HA}}^a + [\text{H}^+])^2}, \quad (3.21)$$

где  $C_{\text{общ}}$  – сумма концентраций кислоты и сопряженного основания в растворе,  $[\text{H}^+]$  – концентрация ионов водорода в буферном растворе.



Буферную емкость также определяют как количество сильной кислоты или основания (в моль, г-экв), которое необходимо добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы его pH изменился на 1.

Интервал  $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$  называют *областью буферного действия* или *рабочей областью буферного раствора*. Максимальная буферная емкость характерна для  $\text{pH} = \text{p}K_a$ .

Диапазон  $\text{pH}$  буферных растворов: 2–11. Так, например, аммиачный буферный раствор, состоящий из 0,1 М растворов  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , имеет  $\text{pH}$ , равный 9,2; ацетатный буферный раствор, состоящий из 0,1 М растворов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , имеет  $\text{pH} = 4,8$ .

Буферные растворы играют важную роль в аналитической химии. Они образуются при титровании слабых кислот и оснований. Их готовят специально, если эксперимент следует проводить при постоянном  $\text{pH}$ . Постоянство  $\text{pH}$  буферных растворов имеет значение в жизнедеятельности живых организмов и растений: кислотность крови или растительных соков поддерживается постоянной из-за буферного действия содержащихся в них составных частей.

### Пример 3.9.

Рассчитать  $\text{pH}$  формиатного буферного раствора, в котором концентрации формиата натрия ( $\text{HCOONa}$ ) и муравьиной кислоты ( $\text{HCOOH}$ ) равны 0,1 моль/л. Константа диссоциации муравьиной кислоты:  $K_{\text{HCOOH}}^a = 1,78 \cdot 10^{-4}$ .

Можно рассчитать  $\text{pH}$  указанного раствора двумя способами:

1) воспользоваться формулой (3.19) и рассчитать концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{C_{\text{HA}} K_{\text{HA}}^a}{C_{\text{A}^-}} = \frac{0,1 \cdot 1,78 \cdot 10^{-4}}{0,1} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

а затем от полученного значения взять отрицательный десятичный логарифм:

$$\text{pH} = -\lg 1,78 \cdot 10^{-4} = 3,75;$$

2) воспользоваться формулой (3.20):

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}}^a + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}} = 3,75 + \lg 1 = 3,75.$$

# 4 ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ (РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ОСАДОК — РАСТВОР)

## 4.1. Произведение растворимости

Следует отметить, что система называется *гомогенной*, если в ее пределах отсутствуют физические поверхности раздела, т. е. поверхности, на которых происходит скачкообразное изменение каких-либо свойств системы (газ, смесь газов, жидкость, раствор, отдельный кристалл). Если в пределах системы существуют физические поверхности раздела, то такая система — *гетерогенная* (на границе раздела изменяется плотность, концентрация, электропроводность и др.), т. е. гетерогенная система — система, состоящая из двух и более фаз.

*Фаза* — часть системы, ограниченная со всех сторон физическими поверхностями раздела, но не содержащая в своих пределах таких поверхностей.

К гетерогенным системам относят системы, в которых в равновесии находятся:

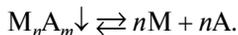
- жидкость — жидкость;
- газ — жидкость;
- газ — твердое вещество;
- твердое вещество — жидкость.

Последним системам, состоящим из малорастворимого вещества (осадка) и его насыщенного раствора, принадлежит важная роль в аналитической химии. Подобные системы используются в качественном анализе (реакции осаждения), при разделении веществ методом осаждения, в гравиметрическом методе анализа и в осадительном титровании.

Способность к осаждению зависит от многих факторов: свойств катионов и анионов, входящих в состав труднорастворимого соединения, концентрационных условий, в которых происходит процесс осаждения, рН раствора, температуры, ионной силы раствора, состава и содержания других веществ в растворе, которые не должны принимать прямого участия в образовании осадка, однако могут соосаждаться с ним или, наоборот, препятствовать осаждению. Все это необходимо учитывать при проведении реакции осаждения.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из соединения  $M_nA_m$ , находящегося в осадке, и насыщенного раствора этого соединения.

Будем считать, что рассматриваемое соединение имеет ионную кристаллическую решетку, является сильным электролитом и переходит в раствор только в виде ионов  $M^{m+}$  и  $A^{n-}$ . В рассматриваемой системе имеет место следующее фазовое равновесие (для простоты заряды ионов опущены):



Как и любое равновесие, этот процесс можно описать при помощи константы равновесия:

$$K_s^0 = \frac{a_M^n a_A^m}{a_{M_n A_m}}, \quad (4.1)$$

$K_s^0$  – термодинамическая константа равновесия, называемая произведением растворимости (старое обозначение – ПР).

Для осадка активность равна единице ( $a_{M_n A_m} = 1$ ), тогда

$$K_s^0 = \text{ПР}_T = a_M^n a_A^m. \quad (4.2)$$

Термодинамическое произведение растворимости, как и другие термодинамические константы, используется только для идеальных растворов и приводится в справочниках. Произведения растворимости некоторых соединений приведены в табл. 4.1. Расширенная таблица значений произведений растворимости приведена в табл. Пб.

Таблица 4.1

**Произведения растворимости некоторых соединений**

Вещество	$K_s^0$	Вещество	$K_s^0$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$8 \cdot 10^{-43}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Cu <sub>2</sub> S	$2,5 \cdot 10^{-48}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,5 \cdot 10^{-7}$
CdS	$8 \cdot 10^{-27}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$
HgS	$1 \cdot 10^{-52}$	CaSO <sub>4</sub>	$2,5 \cdot 10^{-5}$

На практике чаще используется реальное произведение растворимости, которое помимо давления, температуры и природы растворителя зависит от ионной силы раствора. Термодинамическое и реальное произведения растворимости связаны следующим образом:

$$K_s^0 = [M]^n [A]^m \gamma_M^n \gamma_A^m = K_s \gamma_M^n \gamma_A^m. \quad (4.3)$$

Когда  $K_s^0$  достаточно мало и в растворе нет посторонних ионов, коэффициенты активности ионов близки к единице и можно считать, что  $K_s^0 = K_s$ .

Если ионы осадка в растворе вступают в конкурирующие реакции (кислотно-основные, комплексообразования), то равновесие между осадком и раствором характеризуется условным произведением растворимости ( $K'_s$ , ПР<sup>у</sup>), выражаемым через общие концентрации. Условное произведение растворимости зависит от температуры, давления, природы растворителя, ионной силы, природы образующихся в результате конкурирующей реакции соединений и является неизменным только при постоянстве названных факторов. Условное произведение растворимости связано с реальным и термодинамическим следующими соотношениями:

$$K'_s = C_A^m C_B^n = \frac{[A]^m [B]^n}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = \frac{K_S}{\alpha_A^m \alpha_B^n}, \quad (4.4)$$

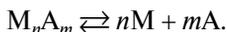
$$K'_s = \frac{K_S^0}{\alpha_A^m \alpha_B^n \gamma_B^m \gamma_B^n}, \quad (4.5)$$

где  $\alpha$  – мольная доля  $\left( \alpha_A = \frac{[A]}{C_A}, \alpha_B = \frac{[B]}{C_B} \right)$ .

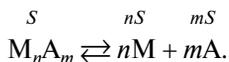
Располагая величинами произведений растворимости, можно рассчитать растворимость осадков в заданных условиях, а также найти условия осаждения или растворения данного соединения.

## 4.2. Растворимость и факторы, на нее влияющие

В насыщенном растворе малорастворимого соединения существует равновесие:



Пусть растворимость соединения составляет  $S$  моль/л, тогда концентрация ионов  $M$  составит  $nS$  моль/л, а ионов  $A$  –  $mS$  моль/л:



Запишем выражение для концентрационного произведения растворимости рассматриваемого соединения:

$$K_s = [M]^n [A]^m, \quad (4.6)$$

подставим значения концентраций ионов в формулу (4.6):

$$K_s = (nS)^n \cdot (mS)^m = n^n S^n m^m S^m = n^n m^m S^{n+m}. \quad (4.7)$$

Из формулы (4.7) выражаем  $S$  и получаем общую формулу для расчета растворимости (выражена в моль вещества на 1 л раствора):

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{n^n m^m}}. \quad (4.8)$$

Формула пригодна, когда расход реагента, вступающего в реакцию, невелик. Это условие выполняется при расчете растворимости в забуференных растворах или в присутствии большого избытка этого реагента.

Из формулы видно, что растворимость можно сравнивать, если молекулы малорастворимых веществ имеют схожее строение и размерность произведений растворимости одинакова. Так, можно сравнивать растворимость  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ , но для соединений  $\text{AgCl}$  и  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  сравнение проводить нельзя.

При расчетах следует помнить, что если:

1) ионную силу можно принять равной нулю (растворимость соединений невысока и в растворе отсутствуют посторонние электролиты) и протеканием конкурирующих реакций можно пренебречь, то растворимость вычисляют по термодинамическому произведению растворимости;

2) влиянием ионной силы пренебречь нельзя (заметно растворимое соединение в присутствии посторонних электролитов), но конкурирующие реакции отсутствуют, растворимость вычисляют по величине реального произведения растворимости;

3) конкурирующими реакциями пренебречь нельзя, растворимость вычисляют по величине условного произведения растворимости.

Обычно изменение растворимости осадка из-за конкурирующих реакций значительно больше, чем из-за электростатических взаимодействий ионов, поэтому при расчете растворимости осадка в условиях протекания конкурирующих реакций без особых погрешностей коэффициенты активности можно принять равными единице. Как уже отмечалось, в данном учебном пособии не рассматриваются вычисления условных констант равновесия.

### **Факторы, влияющие на растворимость**

#### ***Природа растворяемого вещества и растворителя.***

На растворимость оказывает влияние величина произведения растворимости. Не существует точных закономерностей, позволяющих предсказывать растворимость любого соединения. Часто пользуются эмпирическими правилами (например, подобное растворяется в подобном). На растворимость влияют такие факторы, как склонность к сольватации данным растворителем, способность растворенного ве-

щества изменять структуру растворителя, кристаллическая модификация осадка, размер частиц осадка и др.

Присутствие органического растворителя (например, этанола) в водном растворе обычно уменьшает растворимость малорастворимых электролитов (сульфат кальция). Иногда растворимость вещества при добавлении к водному раствору органического растворителя, напротив, увеличивается ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ );

#### ***Температура.***

В целом у большинства неорганических малорастворимых электролитов при повышении температуры растворимость в воде увеличивается, что связано с поступлением дополнительной энергии, компенсирующей энергию, необходимую для разрушения кристаллической решетки. Исключение составляют некоторые малорастворимые соединения кальция, магния, лития и др.;

#### ***Ионная сила раствора.***

Увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению коэффициентов активности ионов и, соответственно, повышению их концентрации в насыщенном растворе над осадком (так как активность должна остаться прежней), т. е. к повышению растворимости.

Как уже упоминалось, в реальных растворах процесс растворения описывается реальным произведением растворимости, выражаемым через равновесные концентрации ионов:

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_M^n \gamma_A^m}. \quad (4.9)$$

Из формулы (4.9) видно, что с уменьшением коэффициентов активности увеличивается реальное произведение растворимости, а значит, и растворимость.

Явление повышения растворимости малорастворимого электролита при увеличении ионной силы раствора (концентрации индифферентного электролита) называется ***солевым эффектом***;

#### ***Присутствие одноименного иона.***

Из определения произведения растворимости следует, что повышение активности в растворе одного иона, образующегося при растворении малорастворимого электролита, должно привести к уменьшению активности второго — так, чтобы их произведение растворимости оставалось неизменным. Если к раствору добавить некоторое количество хорошо растворимого электролита, содержащего тот же ион, что и осадок, то растворимость осадка уменьшится. Это явление называется ***эфф- фектом одноименного иона***.

Следует отметить, что влияние одноименного иона на растворимость сказывается значительно сильнее, чем влияние солевого эффекта.

Эффект одноименного иона широко используется в аналитической химии. Например, для более полного осаждения используют избыток ионов осадителя. Однако не всегда избыток ведет к полноте осаждения: возможно проявление солевого эффекта или протекание побочных реакций комплексообразования. Так, при осаждении ионов  $\text{Ag}^+$  большим избытком хлорид-ионов возможно образование комплексных ионов  $[\text{AgCl}_2]^-$ , что приведет к увеличению растворимости;

#### ***Протекание побочных реакций.***

Ионы, образующиеся при растворении электролита, могут вступать в различные реакции с другими ионами, находящимися в растворе. В результате равновесие осадок – насыщенный раствор смещается в сторону протекания процесса растворения, т. е. растворимость осадка увеличивается и при определенных условиях его можно будет практически полностью перевести в раствор.

#### **Пример 4.1.**

*Рассчитать растворимость йодида серебра в чистой воде. Произведение растворимости  $\text{AgI}$ :  $K_s^0 = 8,3 \cdot 10^{-17}$ .*

Поскольку требуется рассчитать растворимость йодида серебра в чистой воде (отсутствует какой-либо индифферентный электролит в растворе) и произведение растворимости низкое (растворение осадка дает крайне низкую концентрацию ионов серебра и йодид-ионов, не влияющую на ионную силу раствора), значит, можно не учитывать ионную силу и считать раствор йодида серебра идеальным. В этом случае растворимость можно рассчитывать из величины термодинамического произведения растворимости (табличного). Для расчета воспользуемся формулой (4.8):

$$S_{\text{AgI}} = \sqrt[n+m]{\frac{K_s^0}{n^n m^m}} = \sqrt[1^1 \cdot 1^1]{8,3 \cdot 10^{-17}} = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,11 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

#### **Пример 4.2.**

*Рассчитать растворимость фосфата кальция в чистой воде и в 0,01 М растворе хлорида натрия. Произведение растворимости  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :  $K_s^0 = 2,00 \cdot 10^{-29}$ .*

Рассчитаем сначала растворимость фосфата кальция в воде. Аналогично приведенному выше примеру раствор фосфата кальция в воде можно считать идеальным и использовать для расчета растворимости

термодинамическое произведение растворимости. Расчет также проводим по формуле (4.8):

$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = n+m \sqrt[n^n m^m]{K_s^0} = \sqrt[5]{\frac{2,00 \cdot 10^{-29}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{2,00 \cdot 10^{-29}}{108}} = 7,14 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем растворимость фосфата кальция в 0,01 М растворе хлорида натрия. В этом случае в растворе присутствует сильный электролит (полностью распадается на ионы). Раствор не можем считать идеальным: ионы натрия и хлорид-ионы будут обуславливать ионную силу раствора, которую необходимо учесть, т. е. нельзя использовать для расчета термодинамическое произведение растворимости. Состояние равновесия в данной системе будет описываться реальным произведением растворимости, которое может быть рассчитано из термодинамического по формуле (4.9). Но, как видно из формулы, предварительно следует рассчитать коэффициенты активности ионов, входящих в состав осадка –  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ . Здесь полезно напомнить, что коэффициенты активности учитывают отклонения раствора от идеального, обусловленные электростатическими взаимодействиями ионов.

Для расчета коэффициентов активности необходимо рассчитать ионную силу раствора по формуле (2.5). Поскольку концентрация ионов кальция и фосфат-ионов в растворе очень мала, можно считать, что ионную силу раствора создают ионы сильного электролита –  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Поэтому при расчете ионной силы раствора принимаем в расчет только концентрации и заряды ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ :

$$I = 0,5 \cdot (1^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,01) = 0,5 \cdot 0,02 = 0,01.$$

При значении ионной силы 0,01 для расчета коэффициентов активности можно использовать предельное уравнение Деба – Хюккеля (2.7). Рассчитаем логарифмы коэффициентов активности ионов кальция и фосфат-ионов по формуле (2.7):

$$\lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = -0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,01} = -0,2;$$

$$\lg \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} = -0,5 \cdot 3^2 \sqrt{0,01} = -0,45.$$

Рассчитаем коэффициенты активности ионов:

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-0,2} = 0,63,$$

$$\gamma_{\text{PO}_4^{3-}} = 10^{-0,45} = 0,36.$$

Используя полученные значения коэффициентов активности, рассчитаем реальное произведение растворимости фосфата кальция по формуле (4.9):

$$K_S = \frac{K_s^0}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}^2 \gamma_{\text{PO}_4^{3-}}^3} = \frac{2,00 \cdot 10^{-29}}{(0,63)^2 \cdot (0,36)^3} = 1,18 \cdot 10^{-27}.$$

Рассчитаем растворимость фосфата кальция по формуле (4.8), но подставим в нее полученное значение реального произведения растворимости:

$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = n+m \sqrt[n^n m^m]{\frac{K_S}{n^n m^m}} = \sqrt[5]{\frac{1,18 \cdot 10^{-27}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{1,18 \cdot 10^{-27}}{108}} = 1,61 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Сравнивая полученные значения растворимости, можно видеть, что в присутствии хлорида натрия растворимость увеличивается. Как уже говорилось выше, данное явление называется солевым эффектом.

### Пример 4.3.

*Рассчитать растворимость йодида серебра в 0,1 М растворе йодида натрия. Произведение растворимости  $\text{AgI}$ :  $K_S^0 = 8,3 \cdot 10^{-17}$ .*

При растворении йодида серебра в растворе  $\text{NaI}$  необходимо учитывать два фактора, влияющих на растворимость: солевой эффект (приводит к увеличению растворимости) и эффект одноименного иона (снижает растворимость). Для учета солевого эффекта нужно рассчитать концентрационное произведение растворимости, предварительно рассчитав ионную силу раствора и коэффициенты активности ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{I}^-$ .

Аналогично примеру 4.2 считаем, что ионную силу создают ионы сильного электролита –  $\text{Na}^+$  и  $\text{I}^-$ . Рассчитаем ионную силу по формуле (2.5):

$$I = 0,5 \cdot (1^2 \cdot 0,1 + 1^2 \cdot 0,1) = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1.$$

Рассчитаем логарифмы коэффициентов активности ионов серебра и йодид-ионов при полученном значении ионной силы по формуле (2.11). (Значения коэффициентов активности этих ионов равны, так как равны их заряды.)

$$\lg \gamma_{\text{Ag}^+} = \lg \gamma_{\text{I}^-} = -\frac{0,5\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = -0,12.$$

Рассчитаем коэффициенты активности ионов:

$$\gamma_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{I}^-} = 10^{-0,12} = 0,759.$$

Используя полученные значения коэффициентов активности, рассчитаем реальное произведение растворимости йодида серебра по формуле (4.9):

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{I}^-}} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{(0,759)^2} = 1,44 \cdot 10^{-16}.$$

В данном случае для расчета растворимости нельзя использовать формулу (4.8), поскольку в растворе присутствует одноименный осадку ион ( $\text{I}^-$ ), причем концентрацию йодид-ионов в растворе можно принять равной концентрации йодида натрия. (Растворимость  $\text{AgI}$  низкая (см. пример 4.1), и осадок дает в раствор крайне мало ионов, что позволяет считать, что все йодид-ионы в растворе — это ионы, полученные при диссоциации сильного, хорошо растворимого электролита  $\text{NaI}$ .) Растворимость осадка йодида серебра в данных условиях определяется концентрацией ионов серебра (йодида серебра растворяется столько, сколько ионов серебра переходит в раствор). Концентрацию ионов серебра выразим из произведения растворимости йодида серебра:

$$K_{s \text{ AgI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]; [\text{Ag}^+] = \frac{K_{s \text{ AgI}}}{[\text{I}^-]}.$$

Используя полученное выражение, рассчитаем растворимость йодида серебра в 0,1 М растворе йодида натрия:

$$S_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] = \frac{1,44 \cdot 10^{-16}}{0,1} = 1,44 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Сравним полученное значение растворимости с растворимостью в чистой воде (пример 4.1): в присутствии одноименного иона растворимость осадка резко снижается (примерно на 7 порядков). Следует отметить, что присутствие одноименного иона влияет на растворимость осадка гораздо сильнее (снижает растворимость), чем присутствие индифферентного электролита, т. е. солевой эффект, который несколько увеличивает растворимость. На этом основании при расчете растворимости осадка в присутствии одноименного иона можно пренебречь ионной силой (считать ее равной нулю) и рассчитывать растворимость, используя термодинамическое произведение растворимости. Подтвердим это расчетами:

$$S_{\text{AgI}} = [\text{Ag}^+] = \frac{K_s^0}{[\text{I}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{0,1} = 8,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Как видно, полученные значения различаются незначительно.

### 4.3. Расчет условий начала и полноты осаждения

Осадок начинает выпадать, когда произведение концентраций ионов превышает произведение растворимости, т. е.  $[M]^n[A]^m > K_s$ .

Остановимся на полноте осаждения. Это не есть равенство концентраций ионов металла нулю, поскольку произведение растворимости – величина конечная. Так как пределы обнаружения большинства физических и физико-химических методов лежат в пределах  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/л, полным считается осаждение, когда остаточная концентрация осаждаемого иона составляет  $10^{-6}$  моль/л. Подставляя эту величину в произведение растворимости, легко рассчитать концентрацию иона-осадителя, которую нужно создать для полного (количественного) осаждения.

При разной растворимости малорастворимых осадков, соответственно, разной будет концентрация иона-осадителя, необходимая для полного осаждения: чем ниже растворимость, тем меньшая концентрация ионов осадителя потребуется для полного осаждения. Этот факт широко используется в аналитической химии, например для разделения ионов при проведении качественного анализа. Рассмотрим использование различий в концентрациях иона-осадителя для разделения ионов на примере осаждения гидроксидов.

#### Пример 4.4.

*Рассчитать рН начала осаждения ионов магния и железа (3+) в виде гидроксидов из 0,01 М растворов их хлоридов и рН полного осаждения.  $K_s^0 \text{Mg}(\text{OH})_2 = 1,2 \cdot 10^{-11}$ ,  $K_s^0 \text{Fe}(\text{OH})_3 = 3,2 \cdot 10^{-38}$ .*

Рассчитаем сначала рН начала осаждения ионов. Для этого выразим из произведения растворимости концентрацию гидроксид-ионов, которую нужно создать для выпадения осадка. (При расчетах будем пренебрегать ионной силой раствора (считать  $I = 0$ ) и использовать значения термодинамических произведений растворимости.)

$$K_s \text{Mg}(\text{OH})_2 = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2, \quad [\text{OH}^-]^2 = \frac{K_s \text{Mg}(\text{OH})_2}{[\text{Mg}^{2+}]},$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s^0 \text{Mg}(\text{OH})_2}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{0,01}} = 3,46 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При полученной концентрации гидроксид-ионов раствор является насыщенным, т. е. осадок не выпадает и не растворяется, но при превышении этого значения произведение концентрации ионов магния

и гидроксид-ионов превысит произведение растворимости и начнет выпадать осадок  $Mg(OH)_2$ . Рассчитаем рН раствора при такой концентрации  $OH^-$ -ионов:

$$pOH = \lg [OH^-] = \lg (3,46 \cdot 10^{-5}) = 4,46;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4,46 = 9,54.$$

Таким образом,  $pH = 9,54$  – рН начала осаждения осадка гидроксида магния. При рН выше этого значения осадок выпадает, при рН ниже 9,54 осадок растворяется.

Проведем аналогичные расчеты для ионов  $Fe^{3+}$ :

$$K_s Fe(OH)_3 = [Fe^{3+}][OH^-]^3, [OH^-]^3 = \frac{K_s Fe(OH)_3}{[Fe^{3+}]},$$

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s Fe(OH)_3}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-38}}{0,01}} = 1,47 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л};$$

$$pOH = \lg [OH^-] = \lg (1,47 \cdot 10^{-12}) = 11,83;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 11,83 = 2,17.$$

Сравним рН начала осаждения  $Mg(OH)_2$  и  $Fe(OH)_3$ : рН начала осаждения гидроксида железа гораздо ниже, чем гидроксида магния.  $Fe(OH)_3$ , как видно из значения рН, может выпадать даже из кислых растворов ( $pH < 7$ ). Это объясняется гораздо более низкой растворимостью  $Fe(OH)_3$ .

Рассчитаем теперь рН количественного (полного) осаждения рассматриваемых гидроксидов. Как было сказано выше, ионы можно считать полностью осажденными, если их концентрация в растворе не превышает  $10^{-6}$  моль/л. Подставим это значение концентрации ионов магния и железа в формулу для расчета концентрации гидроксид-ионов:

$$Mg(OH)_2: [OH^-] = \sqrt{\frac{K_s^0 Mg(OH)_2}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{10^{-6}}} = 3,46 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$pOH = \lg [OH^-] = \lg (3,46 \cdot 10^{-3}) = 2,46;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2,46 = 11,54.$$

$$Fe(OH)_3: [OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s Fe(OH)_3}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{3,2 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 3,17 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л};$$

$$pOH = \lg [OH^-] = \lg (3,17 \cdot 10^{-11}) = 10,50;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 10,50 = 3,50.$$

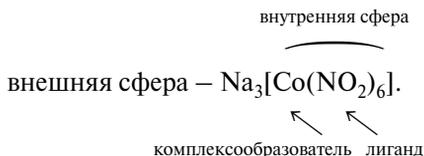
Как видно из полученных значений, гидроксид железа полностью осаждается при рН, гораздо более низком, чем гидроксид магния. Следует указать, что при  $\text{pH} = 11,54$  будет осаждаться и магний, и железо, а при  $\text{pH} = 3,5$  – только ионы железа ( $3+$ ), а ионы магния останутся в растворе. Таким образом, разница в значениях рН количественного осаждения, обусловленная различием в растворимости, делает возможным разделение ионов магния и железа ( $3+$ ) в виде гидроксидов, если они вместе присутствуют в растворе: создают  $\text{pH} = 3,5$  – из раствора осаждаются ионы железа ( $3+$ ) в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и осадок можно отделить от раствора, а ионы магния остаются в растворе; далее рН раствора повышают до  $11,54$  и из раствора выпадает  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , который также отделяют от раствора.

# 5 РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## 5.1. Понятие комплексного соединения

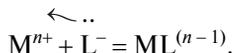
В настоящее время известно большое число различных по строению и свойствам комплексных соединений. Вследствие их чрезвычайного разнообразия до сих пор не существует единого и общепринятого понятия «комплекс». Некоторые химики относят к комплексным соединениям любые продукты ассоциации двух или более частиц, способных к самостоятельному существованию, в том числе ионные ассоциаты и молекулярные органические комплексы. Чаще всего комплексом называют частицу, образованную в результате донорно-акцепторного взаимодействия центрального атома (иона), именуемого *комплексообразователем*, и заряженных или нейтральных частиц, называемых *лигандами*. Комплексообразователь и лиганды должны самостоятельно существовать в той среде, где происходит реакция комплексообразования.

Комплексное соединение обычно состоит из внутренней (собственно комплексной частицы) и внешней (противоиона) сфер. Внутренняя сфера включает в себя комплексообразователь (центральный ион) и лиганды:



Внешняя сфера не является обязательным компонентом комплексного соединения: комплексные частицы  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  и других не имеют противоиона.

Как уже отмечалось, комплексные частицы образуются в результате донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя и лигандов. С точки зрения теории кислот и оснований Льюиса комплексообразователь, представляющий для образования связи по донорно-акцепторному механизму вакантную орбиталь, является кислотой, а лиганд, отдающий неподеленную электронную пару, — основанием:



Характер связи между центральным атомом и лигандами — ковалентный (координационная связь). (Возможен перенос электронов центрального атома на свободные *s*- и *p*-орбитали лиганда.)

Количественной характеристикой способности лиганда участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии при образовании комплексной частицы является дентатность, в то время как комплексообразователь характеризуется координационным числом.

**Дентатность** (с лат. «зубастость») называется число донорных центров (неподеленных электронных пар или  $\pi$ -связей) лиганда, участвующих в донорно-акцепторном взаимодействии при образовании комплексной частицы (монодентатные —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ; бидентатные — фенантролин,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ; полидентатные — этилендиамин, тетрауксусная кислота).

**Координационное число** (К. ч.) — число донорных центров лигандов, с которыми взаимодействует данный центральный атом (ион). Для монодентатных лигандов координационное число равно числу лигандов, связанных с данным центральным атомом. В случае полидентатных лигандов координационное число равно произведению дентатности лигандов и их числа (комплексы  $\text{Ag}^+$  с аммиаком  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  (К. ч. = 2) и тиосульфат-ионами — К. ч. = 4;  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ).

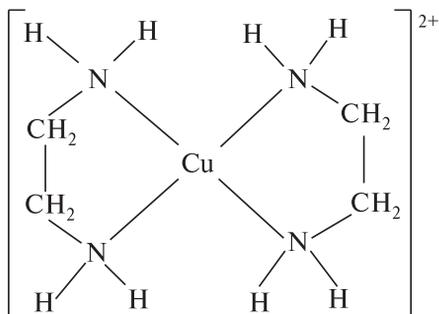
Максимальное координационное число для данного иона металла зависит от его природы и не зависит от лиганда. Для большинства металлов максимальное К. ч. = 4 или 6. **Характеристическое** координационное число (координационное число металла, характерное для определенного вида комплексов), напротив, зависит в основном от природы лиганда. Например, у иона серебра в аммиачных комплексах характеристическое К. ч. = 2 (максимальное — 4), а у иона меди (II) — 4 (максимальное — 6).

Для аналитической химии важны **циклические** комплексные соединения ионов металлов с **полидентатными лигандами** (обычно органическими), **в которых центральный ион металла входит в состав одного или нескольких циклов**. Такие комплексные соединения называют **хелатами** (от греч. «клешня краба»).

Известны два типа хелатов.

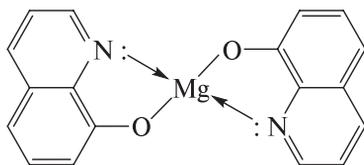
1. Хелаты, образующиеся исключительно за счет ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму (**заряженные хелаты**).

Так, катионы меди (II) образуют заряженные хелаты с этилендиамином (аналогично аммиакату меди).



2. Хелаты, образованные за счет ковалентной связи и дополнительно — за счет солеобразования, которое идет как бы «внутри комплекса». Их называют **внутрикомплексными соединениями**. Комплексная частица часто становится электронейтральной и не содержит внешней сферы. Такие хелаты называют **нейтральными хелатами**.

В качестве примера можно привести комплекс, образуемый ионами магния с 8-оксихинолином:



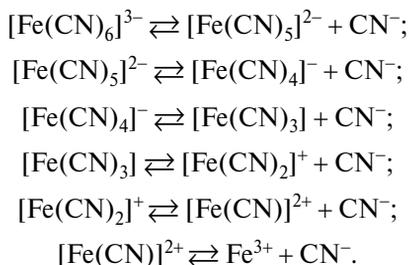
Все внутрикомплексные соединения являются хелатами, в то время как не любой хелат можно назвать внутрикомплексным соединением.

## 5.2. Равновесия в растворах комплексных соединений

В комплексных соединениях внутренняя сфера связана с внешней посредством ионной связи, поэтому в растворе соединение, содержащее комплексный ион, ведет себя как сильный электролит и необратимо диссоциирует:



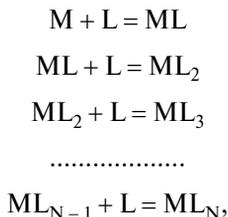
Между центральным ионом и лигандами образуются ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму, поэтому образование и диссоциация комплексного иона происходят, как правило, ступенчато и обратимо:



Равновесие в растворах комплексных соединений можно описать с помощью констант равновесия, называемых константами устойчивости (образования), или констант нестойкости (диссоциации). Константы устойчивости используются в современной аналитической химии гораздо чаще, чем константы нестойкости. Реакцию образования мономерного комплексного соединения в растворе следует представлять как последовательное замещение молекул растворителя во внутренней координационной сфере на молекулы или ионы лиганда (центральный ион способен присоединять несколько лигандов в зависимости от дентатности лиганда и значения координационного числа). Для простоты заряды частиц опускаются:



С целью упрощения уравнений молекулы растворителя опускают:



где N – координационное число.

Константа равновесия каждой из этих реакций называется ступенчатой (или последовательной) константой устойчивости комплексного соединения, и эти константы могут быть записаны следующим образом:

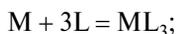
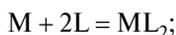
$$\begin{aligned}
K_1^0 &= \frac{a_{ML}}{a_M a_L}; \\
K_2^0 &= \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L};
\end{aligned}$$

$$K_3^0 = \frac{a_{ML_3}}{a_{ML_2} a_L};$$

.....

$$K_N^0 = \frac{a_{ML_N}}{a_{ML_{N-1}} a_L}.$$

Для расчетов удобны общие константы устойчивости, обозначаемые  $\beta$ . Общие константы устойчивости — это константы равновесия суммарных реакций образования комплексных соединений:



.....



Общие константы равны произведению соответствующих ступенчатых констант устойчивости и для приведенных уравнений запишутся следующим образом:

$$\beta_1^0 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L} = K_1^0;$$

$$\beta_2^0 = \frac{a_{ML_2}}{a_M a_L^2} = K_1^0 K_2^0;$$

$$\beta_3^0 = \frac{a_{ML_3}}{a_M a_L^3} = K_1^0 K_2^0 K_3^0;$$

.....

$$\beta_N^0 = \frac{a_{ML_N}}{a_M a_L^N} = K_1^0 K_2^0 K_3^0 \cdots K_N^0.$$

Следует напомнить, что различают термодинамические, реальные и условные константы устойчивости. Выше приведены уравнения для термодинамических констант (выражаются через активности и используются в случае разбавленных (близких к идеальным) растворов. Если ионная сила не равна нулю (раствор не идеальный), используются реальные константы устойчивости, выражаемые через равновесные концентрации, и, наконец, если необходимо учесть конкурирующие ре-

акции, для расчетов используются условные константы устойчивости, выражаемые через общие концентрации. Часто в справочных таблицах приводятся реальные константы устойчивости, определенные при конкретном значении ионной силы, и, как правило, пользуются ими. В данном учебном пособии, как уже отмечалось выше, не рассматривается расчет условных констант равновесия.

В табл. 5.1 приведены значения констант устойчивости аммиачных и гидроксокомплексов некоторых ионов. Большая величина константы устойчивости указывает на более высокую устойчивость комплекса. Так, из приведенных данных можно видеть, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  образуют на 7 порядков более устойчивые аммиакаты, чем ионы  $\text{Co}^{2+}$ .

Таблица 5.1

**Общие константы устойчивости некоторых аммиакатов**

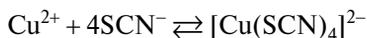
Соединение	$\beta^0$
<i>Аммиакаты</i>	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^5$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,07 \cdot 10^{12}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^9$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,6 \cdot 10^6$
<i>Гидроксокомплексы</i>	
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{14}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{33}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^{2-}$	$4,0 \cdot 10^{28}$

Из табл. 5.1 также видно, что гидроксокомплексы цинка гораздо более устойчивы, чем его аммиачные комплексы. Расширенная таблица значений констант устойчивости приведена в табл. П7.

**Пример 5.1.**

*Рассчитать, при каких равновесных концентрациях ионов меди (2+) и роданид-ионов в растворе равновесная концентрация роданидного комплекса меди (2+) составит 0,1 моль/л. Общая реальная константа устойчивости комплекса  $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$  при ионной силе, равной 0,1:  $\beta_4 = 3,3 \cdot 10^6$ .*

Запишем суммарное уравнение образования роданидного комплекса меди:



и выражение для реальной константы устойчивости этого комплекса:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{SCN}^-]^4}.$$

Обозначим равновесную концентрацию ионов меди —  $x$  моль/л. Поскольку согласно уравнению образования комплекса  $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$  в равновесии с комплексной частицей находится один ион  $\text{Cu}^{2+}$  и четыре  $\text{SCN}^-$ -иона, то можем считать, что концентрация роданид-ионов в четыре раза выше концентрации ионов меди, т. е.  $[\text{SCN}^-] = 4[\text{Cu}^{2+}] = 4x$ . Подставим в выражение для константы устойчивости  $x$  и  $4x$  вместо концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{SCN}^-$  соответственно, а также значения концентрации роданидного комплекса меди и константы устойчивости:

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}}{x \cdot (4x)^4} = \frac{0,1}{4^4 x^5} = \frac{0,1}{256x^5} = 3,3 \cdot 10^6.$$

Решим это уравнение:

$$256x^5 = \frac{0,1}{3,3 \cdot 10^6} = 3,03 \cdot 10^{-8},$$

$$x^5 = \frac{3,03 \cdot 10^{-8}}{256} = 1,18 \cdot 10^{-10},$$

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = \sqrt[5]{1,18 \cdot 10^{-10}} = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

И наконец, рассчитаем концентрацию роданид-ионов:

$$[\text{SCN}^-] = 4x = 4 \cdot 1,03 \cdot 10^{-2} = 4,12 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

### 5.3. Области применения комплексных соединений и реакций комплексообразования в аналитической химии

1. Реакции комплексообразования применяют для обнаружения ряда ионов. В первую очередь применение их обусловлено интенсивной окраской многих комплексных соединений:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ ,  $\text{H}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ . Чрезвычайно важны в аналитической химии реакции с участием органических реагентов, или органических лигандов, поскольку реакции с участием органических реагентов выгодно отличаются высокой чувствительностью и специфичностью.

2. Реакции комплексообразования применяют для маскировки мешающих ионов. Например, ионы  $\text{Fe}^{+3}$  образуют с роданид-ионами комплексное соединение красного цвета  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , но при добавлении в раствор фторид-ионов образуется более прочный бесцветный фторидный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  и окраска раствора исчезает, т. е. ионы  $\text{Fe}^{3+}$  замаскированы и не мешают дальнейшему анализу, в частности определению ионов  $\text{Co}^{2+}$  реакцией с  $\text{SCN}^-$ -ионами.

3. Для растворения труднорастворимых осадков (растворение хлорида серебра в растворе аммиака с образованием аммиачного комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ).

4. Для разделения ионов. Ионы  $\text{Bi}^{3+}$  можно отделить от ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , используя способность последних образовывать аммиачные комплексы. При добавлении к раствору, содержащему все упомянутые ионы, раствора аммиака ионы кадмия и меди образуют аммиачные комплексы и остаются в растворе, а ионы висмута, не склонные образовывать аммиакаты, выпадают в осадок в виде гидроксида.

5. Сами комплексные соединения применяются в качестве реагентов на катионы и анионы. Например,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  является реагентом на ионы  $\text{Fe}^{2+}$ .

6. Комплексные соединения используются в количественном анализе в качестве:

- титрантов (существует даже раздел количественного анализа — комплексометрия, о котором речь пойдет ниже);
- осадителей в гравиметрии (оксихинолином осаждают магний, диметилглиоксимом — ионы цинка);
- металлохромных индикаторов;
- экстрагентов и др.

# 6 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

## 6.1. Понятие окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительными реакциями называют реакции, в процессе которых происходит обмен электронами между реагирующими веществами ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ ).

Процесс отдачи электронов называется окислением, процесс их присоединения – восстановлением. Вещество, являющееся донором электронов, – восстановитель, акцептор электронов – окислитель.

В любой окислительно-восстановительной реакции окислитель и восстановитель взаимодействуют с другом, образуя новый окислитель и восстановитель. Возникающий в процессе реакции новый восстановитель называется восстановленной формой окислителя, участвующего в прямой реакции, либо восстановителем, сопряженным с данным окислителем.

Реакция окисления может быть представлена как сумма двух процессов:

- полуреакции окисления:  $\text{Fe}^{2+} - e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ ;
- полуреакции восстановления:  $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ .

Окисленная и восстановленная формы вещества образуют сопряженную окислительно-восстановительную пару ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ).

Для количественной оценки способности вещества отдавать и присоединять электроны используются электродные потенциалы. Это возможно потому, что процессы окисления и восстановления можно пространственно разделить (в отличие, например, от процесса отдачи и присоединения протона).

## 6.2. Электродный потенциал

Электродом в химии называют поверхность раздела между проводником электрического тока с электронной проводимостью (например, металлической пластиной) и проводником тока с ионной проводимостью (раствором электролита).

Если взять два сосуда и в один поместить 0,1 М растворы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , а в другой – 0,1 М растворы  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  (на фоне 1 М серной кислоты), опустить в оба сосуда платиновые пластинки (инертные), то происхо-

дит следующее. В сосуде с растворами солей железа идет процесс отдачи электронов пластинке ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и обратный процесс (рис. 6.1). Через некоторое время установится равновесие и поверхность платиновой пластинки и раствор вблизи ее будут иметь различный заряд, т. е. произойдет образование двойного электрического слоя.

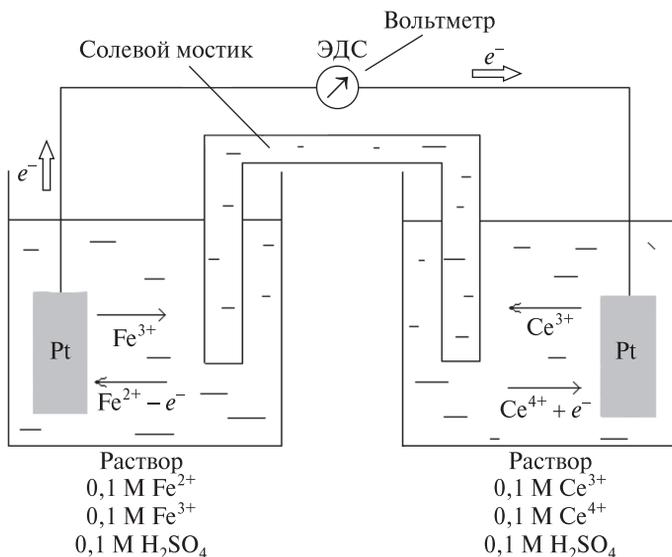


Рис. 6.1. Пример гальванического элемента

Если в другой сосуд поместить растворы солей церия, то произойдет то же самое. Ионы  $\text{Ce}^{3+}$  обладают меньшей способностью отдавать электроны, чем ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , поэтому поверхность платиновой пластины, опущенной в раствор с солями церия, будет заряжена более положительно (менее отрицательно), чем пластинка в растворе солей железа.

Если теперь соединить пластинки металлическим проводником и для замыкания цепи соединить оба раствора солевым мостиком, то в полученной системе, называемой гальваническим элементом, начнет протекать электрический ток. Электроны будут перемещаться по металлическому проводнику от платиновой пластинки в растворе солей железа к пластинке, опущенной в раствор солей церия. Включив в данную цепь потенциометр, можно измерить ЭДС, которая будет характеризовать способность ионов церия получать электроны от ионов железа.

Абсолютную величину электродного потенциала определить нельзя: можно определить лишь разность потенциалов электродов. В принци-

пе, это можно сделать для каждой конкретной реакции. Однако удобнее выбрать какой-нибудь один электрод (стандартный), принять его потенциал равным нулю и относительно него измерить электродные потенциалы. В качестве такого электрода сравнения используется стандартный водородный электрод (СВЭ). (Энергия сродства электрона к ионам водорода принята равной нулю при любой температуре.)

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластину (рис. 6.2), покрытую слоем губчатой платины (платиновой черни), которую насыщают газообразным водородом. Платиновая чернь пористая и улучшает адсорбцию водорода. Водородный электрод помещен в стеклянную трубку с открытым нижним концом, присоединенную к аппарату Кипа для получения газообразного водорода; электрод погружен в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода, равной 1. Водород пропускают через раствор под давлением 1 атм. Между водородом, адсорбированным на платине, и гидратированными ионами водорода в растворе устанавливается равновесие:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ . Потенциал такого электрода принят равным нулю при любой температуре.

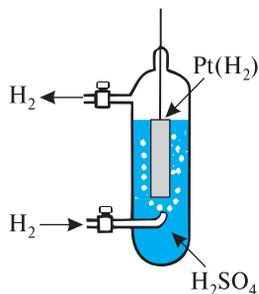


Рис. 6.2. Стандартный водородный электрод

Если составить гальванический элемент из СВЭ и электрода, на котором протекает в стандартных условиях (активности всех участников реакции равны 1) интересующая нас реакция, то ЭДС такого гальванического элемента будет равна стандартному электродному потенциалу данной полуреакции. **Стандартный электродный потенциал** ( $E^0$ ) – это электродный потенциал полуреакции (относительно СВЭ) при условии, что активности всех участников реакции (реагенты, продукты) равны 1.

На практике из-за неудобства работы со СВЭ используют вторичные стандартные электроды, потенциал которых относительно СВЭ известен с высокой точностью, например хлоридсеребряный электрод.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых полуреакций приведены в табл. П8.

Следует подчеркнуть, что стандартные потенциалы относятся не к какому-либо элементу или иону, а к системе из двух частиц, представляющих окисленную и восстановленную формы данного вещества:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}; E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0}^0 = 0,00 \text{ В}; E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,4 \text{ В}.$$

В настоящее время величину электродного потенциала принято относить к процессу восстановления окисленной формы. В 1953 г. в Стокгольме было принято правило, согласно которому  $E^0 > 0$ , если на данном электроде в паре с СВЭ самопроизвольно протекает реакция восстановления (электроны движутся во внешней цепи от водородного электрода), и  $E^0 < 0$ , если происходит реакция окисления. При этом необходимо помнить, что полуреакция должна быть записана в форме восстановления. Сравним стандартные электродные потенциалы некоторых пар. Так,  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$ . Знак потенциала указывает на то, что электроны переходят от водорода к железу. Сродство электрона к  $\text{Fe}^{3+}$  выше, чем к  $\text{H}^+$ .  $E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = +0,2 \text{ В}$ . Электроны тоже переходят от водорода к олову;  $E^0_{\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}} = -0,2 \text{ В}$  – электроны переходят от титана к водороду.

Значения стандартных потенциалов определены и приведены в справочниках. Пользуясь этими значениями, можно определить направление реакции окисления-восстановления, не прибегая к эксперименту. (Если стандартный потенциал данной полуреакции отсутствует, а полуреакцию можно представить как сочетание двух или более реакций с известными потенциалами, то можно вычислить на основе табличных данных стандартный потенциал рассматриваемой реакции.) Окислителем в данной реакции будет выступать частица, переход которой в более низкую степень окисления характеризуется более высоким потенциалом, т. е. чем выше величина электродного потенциала, тем более сильными окислительными свойствами обладает окисленная форма вещества и более слабыми восстановительными свойствами – его восстановленная форма. Сравним приведенные ниже потенциалы:

$$E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = +1,36 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = +1,09 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В}.$$

На основании величин потенциалов можно сделать вывод, что хлор является более сильным окислителем, чем бром и йод, а хлорид-ионы – более слабый восстановитель, чем бромид- и йодид-ионы, т. е. хлор может окислить бромид- и йодид-ионы; бром может окислять только йодид-ионы.

Для определения направления реакции необходимо найти разность стандартных потенциалов полуреакций (ЭДС-реакции), записанных

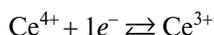
в форме восстановления. Вычитая одну полуреакцию из другой, составляют уравнение полной окислительно-восстановительной реакции. Разность стандартных потенциалов находят, не изменяя знаков потенциалов, приведенных в таблицах, если последние составлены в соответствии с соглашением о знаках электродных потенциалов.

### Пример 6.1.

*Определить направление реакции между церием (IV) и железом (III). Стандартные электродные потенциалы:*

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,44 \text{ В}, \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}.$$

Запишем уравнения соответствующих полуреакций:



Записываем полную окислительно-восстановительную реакцию, вычитая второе уравнение из первого:



Разность потенциалов

$$\Delta E^0 = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 1,44 - 0,77 = +0,67 \text{ В}.$$

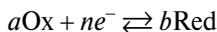
Положительная разность потенциалов указывает на протекание реакции в направлении окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ионами  $\text{Ce}^{4+}$ . К тому же выводу придем, вычитая первую полуреакцию из второй, поскольку в этом случае разность потенциалов будет отрицательной.

Можно иначе определить окислитель и восстановитель в реакции. Если даны стандартные потенциалы двух окислительно-восстановительных пар, то окислителем будет окисленная форма той пары, у которой выше потенциал. Соответственно, восстановителем будет восстановленная форма пары с меньшим потенциалом. В приведенном примере потенциал выше у пары  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , значит, окислителем в реакции будут являться ионы  $\text{Ce}^{4+}$ . Меньшее значение стандартного потенциала у пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , следовательно, восстановителем будут ионы  $\text{Fe}^{2+}$ .

Как уже говорилось выше, если стандартный потенциал данной полуреакции отсутствует, а полуреакцию можно представить как сочетание двух или более реакций с известными потенциалами, то можно вычислить на основе табличных данных стандартный потенциал рассматриваемой реакции. Данный вопрос не излагается в настоящем пособии.

### 6.3. Уравнение Нернста

Значение электродного потенциала определяется не только природой данной окислительно-восстановительной системы, но и активностью частиц окисленной и восстановленной форм, а также температурой. Зависимость потенциала от активности и температуры описывается уравнением Нернста. Для полуреакции



уравнение Нернста будет выглядеть следующим образом:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}, \quad (6.1)$$

где  $E_{\text{Ox/Red}}$  – величина реального электродного потенциала, т. е. потенциала при активностях компонентов, отличных от стандартных;  $E_{\text{Ox/Red}}^0$  – величина стандартного электродного потенциала;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – число Фарадея;  $n$  – количество электронов, переходящих от окисленной к восстановленной форме;  $a_{\text{Ox}}$ ,  $a_{\text{Red}}$  – активности окисленной и восстановленной форм соответственно (в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам).

Если подставить значение постоянных ( $F = 96\,500$  Кл/моль,  $T = 298$  К,  $R = 8,31$  Дж/моль·К) и преобразовать натуральные логарифмы в десятичные (2,0326), получим

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^b}. \quad (6.2)$$

Если в окислительно-восстановительной полуреакции участвуют ионы водорода, то в уравнение Нернста входит активность ионов водорода:

$$\begin{aligned} \text{Ox} + ne^- + m\text{H}^+ &\rightleftharpoons \text{Red}, \\ E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}} a_{\text{H}^+}^m}{a_{\text{Red}}}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Как видно из уравнения (6.3), с увеличением концентрации ионов водорода (уменьшением pH) растет значение электродного потенциала, т. е. окислительная способность окисленной формы увеличивается.

При расчетах электродных потенциалов часто можно пренебречь ионной силой раствора (считать ее равной нулю) и в уравнение Нернста

вместо активностей подставлять равновесные концентрации участников полуреакции. Уравнения (6.1) и (6.2) будут выглядеть так:

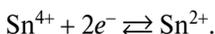
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}, \quad (6.4)$$

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}. \quad (6.5)$$

Для простоты далее будем считать ионную силу равной нулю и использовать уравнения (6.4) и (6.5).

### Пример 6.2.

*Записать уравнение Нернста для полуреакции*

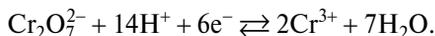


Для данной реакции уравнение (6.4) будет выглядеть так:

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

### Пример 6.3.

*Записать уравнение Нернста для полуреакции*



Для данной реакции уравнение (6.5) будет выглядеть так:

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

## 6.4. Применение

### окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии

Окислительно-восстановительные реакции широко применяются в аналитической химии:

- для обнаружения неорганических (окисление ионов  $\text{Mn}^{2+}$  до ионов  $\text{MnO}_4^-$ , обладающих интенсивной фиолетово-красной окраской) и органических веществ;

- для маскирования мешающих ионов (если мешает интенсивная окраска ионов  $\text{MnO}_4^-$ , их можно восстановить до ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , практически не имеющих окраски);

- для растворения пробы (например, растворение сплавов);

- в титриметрических методах анализа и др.

## 7 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

*Гравиметрическим (весовым)* называют метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного либо в элементарном виде, либо в виде соединения определенного состава. Гравиметрические методы подразделяют на две группы: 1) методы осаждения и 2) методы отгонки.

В методах отгонки определяемую составную часть объекта отгоняют. Методы отгонки могут быть прямыми и косвенными. Примером прямого метода может служить определение углекислого газа в карбонатных породах (например, доломитах). Из навески карбоната (например, карбоната кальция) действием соляной кислоты выделяют углекислый газ, который отгоняют в предварительно взвешенный приемник с поглотителем (смесь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NaOH}$ ). По увеличению массы приемника рассчитывают количество  $\text{CO}_2$ . В косвенных методах отгонки летучий компонент отгоняют из навески исследуемого вещества и по уменьшению массы судят о содержании летучего компонента. Так можно определять количество кристаллизационной воды в соли, высушивая навеску соли при определенной температуре.

Методы отгонки не являются универсальными и могут применяться тогда, когда проба содержит летучий компонент или когда определяемый компонент при той или иной реакции может превращаться в летучее вещество. Поэтому большое значение имеют методы осаждения.

В методах осаждения навеску анализируемого вещества тем или иным способом переводят в раствор, после чего определяемый элемент осаждают в виде какого-либо малорастворимого соединения (или в элементарном виде). Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, прокаливают (или высушивают) и взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента.

Из всех выполняемых в ходе гравиметрического определения операций наиболее важно осаждение. От того, насколько удачно выбран осадитель, какое количество его прибавлено, в каких условиях проведено осаждение, в значительной степени зависит точность результатов анализа. Осаждение иногда сопровождается осложнениями (например, образованием коллоидного раствора, соосаждением посторонних веществ и т. д.), которые могут сделать результаты анализа неправильными, если не принять надлежащих мер.

Использование какого-либо малорастворимого соединения данного элемента для гравиметрического определения методом осаждения возможно лишь в том случае, если это соединение удовлетворяет ряду требований. Перед рассмотрением этих требований следует отметить, что полученные в ходе анализа осадки приходится прокаливать до достижения ими постоянной массы. При прокаливании многие осадки претерпевают химические изменения. Таким образом, взвешивают часто какое-то другое соединение, а не то, которое было получено при осаждении. Вследствие этого в гравиметрическом анализе различают осаждаемую и весовую формы.

*Осаждаемой формой* называется то соединение, которое осаждается из раствора при взаимодействии с соответствующим реагентом, а *весовой (гравиметрической) формой* — соединение, которое взвешивают для получения окончательного результата анализа. Эти формы могут не совпадать. Например, ионы алюминия осаждают раствором аммиака в виде гидроксида ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  — осаждаемая форма), а после прокаливания полученного осадка получают оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  — весовая форма). Еще пример: ионы  $\text{Ca}^{2+}$  осаждают раствором щавелевой кислоты в виде гидрата оксалата кальция ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — осаждаемая форма). При прокаливании осадка он разлагается ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) и получается оксид кальция, который взвешивают ( $\text{CaO}$  — весовая форма). А вот при осаждении ионов бария раствором серной кислоты и прокаливания полученного осадка сульфата бария состав осадка не изменяется, т. е.  $\text{BaSO}_4$  является и осаждаемой, и весовой формой. Понятно, что к осаждаемой и весовой формам предъявляются разные требования.

### **Требования к осаждаемой форме**

1. *Малая растворимость* означает, что форма должна быть практически нерастворима, без чего невозможно достижение практически полного осаждения. После осаждения в исследуемом объеме раствора должно оставаться такое количество данного соединения, которое нельзя уже обнаружить на аналитических весах. Чувствительность обычных аналитических весов составляет  $\pm 0,0001$  г. Практически нерастворимым соединением необходимо называть такое, растворимость которого не превышает  $\pm 0,0001$  г в суммарном объеме раствора (1 л), остающегося после осаждения, и в промывных водах. Допуская, что средняя молярная масса осадка равна 100, растворимость практически нерастворимого соединения должна составлять не более  $S = 0,0001/100 = 10^{-6}$  моль/л или произведение растворимости бинарного малорастворимого соеди-

нения должно быть  $10^{-12}$ . В случае более сложного соединения величина произведения растворимости будет другой, но всегда растворимость малорастворимого соединения не должна превышать  $10^{-6}$  моль/л.

Для полного осаждения применяют обычно 1,5-кратный избыток осадителя.

2. Форма должна *быть удобной для работы*, т. е. легко отделимой от раствора (это дает возможность быстро фильтровать и отмывать осадок), не давать коллоидов, не сорбировать примесей, давать осадок быстро (а не часами, как  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ). Очень удобны для работы сравнительно крупнокристаллические осадки, так как они почти не забивают поры фильтра и, имея слабо развитую поверхность, мало адсорбируют посторонние вещества из раствора, легко отмываются от них.

3. Форма должна *легко и полностью переходить в весовую*.

### **Требования к весовой форме**

1. *Точное соответствие состава химической формуле*, постоянство состава. В противном случае расчет невозможен. Поэтому-то и приходится некоторые осадки прокаливать ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

2. Весовая форма должна быть *химически устойчива*, а также должна быть возможность ее получения при сравнительно низкой температуре (400–500 °С).

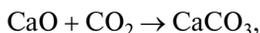
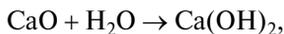
Так, если прокаливать  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , то при 200 °С он переходит в  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . При 475–525 °С протекает следующий процесс:



а при 900–1000 °С



Однако на воздухе возможно протекание следующих реакций:



т. е. неустойчивое на воздухе соединение может изменять состав.

Весовая форма не должна легко менять свой состав вследствие, например, поглощения водяных паров или углекислого газа из воздуха, окисления (восстановления), разложения и проч. Во избежание этого часто переводят обладающие подобными свойствами осадки в более удобную весовую форму, обрабатывая их соответствующими реагентами. Например, осадок  $\text{CaO}$  иногда превращают в  $\text{CaSO}_4$  обработкой серной кислотой, избыток которой выпаривают.

3. *Содержание определяемого элемента в весовой форме должно быть как можно меньшим*, т. е. молекулярная масса весовой формы должна быть побольше. При меньшем содержании определяемого элемента погрешности определения (например, ошибки взвешивания, потери от растворимости осадка, потеря осадка) меньше скажутся на окончательном результате анализа. Например, при определении хрома весовой формой может быть  $\text{BaCrO}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Если во время работы потерять 0,001 г вещества, то понятно, что в случае оксида хрома погрешность определения хрома будет выше, так как в этом случае потери хрома выше из-за более высокого его содержания в оксиде хрома, чем в хромате. Выполнение этого требования обеспечивает применение органических соединений.

### **Требования к осадителю**

1. *Летучесть*. Осадитель должен быть летучим, и его избыток должен легко удаляться. Так, при осаждении ионов железа в виде гидроксида предпочтительней использовать раствор аммиака, а не щелочи. Избыток аммиака легко удаляется при прокаливании. Однако для осаждения ионов меди, наоборот, следует использовать раствор щелочи, так как ионы меди образуют аммиачные комплексы, что приведет к неполному осаждению.

2. *Специфичность*. Осадитель должен осаждать только определяемый ион. Если не удастся подобрать специфичный осадитель, используют маскирование мешающих ионов.

### **Количество осадителя**

Если осадитель летучий, то рекомендуется использовать 2–3-кратный его избыток, в случае нелетучего осадителя ограничиваются введением 30–50 % избытка. Избыток осадителя способствует полноте осаждения (одноименный ион понижает растворимость), но чрезмерный избыток осадителя может привести к увеличению растворимости осадка (за счет солевого эффекта или комплексообразования).

В гравиметрическом методе анализа удобнее работать с крупнокристаллическими осадками, которые легко фильтруются, слабо адсорбируют примеси, а адсорбированные примеси удаляются промыванием.

### **Осаждение**

Осаждение — наиболее важная из всех выполняемых в ходе гравиметрического определения операций. От того, насколько удачно выбран осадитель, какое количество его прибавлено, в каких условиях проведено осаждение, в большой мере зависит точность результатов анализа.

В зависимости от свойств осаждаемого соединения и в определенной мере от условий осаждения могут быть получены два типа осадков, существенно различающихся по ряду свойств: кристаллические и аморфные.

Резкой границы между этими типами осадков нет. Нередко одно и то же соединение в зависимости от условий осаждения может образовать либо аморфный, либо кристаллический осадок. Например,  $\text{BaSO}_4$  при медленном осаждении из водных растворов дает кристаллический осадок. Если растворимость снизить добавлением 30–60 % этанола и проводить осаждение быстро, выпадает типичный аморфный осадок.

Условия осаждения кристаллических осадков обусловлены особенностями механизма их образования, который включает образование первичных центров кристаллизации (зародышевых кристаллов) из пересыщенного раствора и дальнейшее их укрупнение. Характер образующегося осадка определяется соотношением скоростей двух процессов: образования зародышей и роста первичных центров кристаллизации. Эти скорости зависят от относительного пересыщения раствора (ОП), возникающего при добавлении осадителя:

$$\text{ОП} = \frac{c - S}{S},$$

где  $c$  — концентрация осаждаемого компонента в определенный момент времени в пересыщенном растворе;  $S$  — растворимость осаждаемого компонента (концентрация в насыщенном растворе).

При малых значениях ОП преобладает рост кристаллов, при больших — образование первичных центров кристаллизации. Поэтому для образования крупнокристаллического осадка, который стремятся получить при гравиметрическом методе анализа, необходимо, чтобы величина ОП раствора при добавлении осадителя оказалась минимально возможной. Из этого условия вытекают определенные требования к процессу осаждения.

#### **Условия образования кристаллических осадков**

Для осаждения кристаллических осадков необходимо:

- осадить ионы из разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя;
- прибавлять осадитель *очень медленно*, по каплям (особенно в начале осаждения);
- непрерывно перемешивать раствор во избежание местных пересыщений;

- осаждение вещества из горячего раствора (иногда нагревают и раствор осадителя);
- отфильтровывать осадок только после охлаждения раствора.

Однако эти меры недостаточны, так как нередко достаточное полное выделение вещества из пересыщенного раствора происходит не сразу, а через промежуток времени. Кроме того, наряду с крупными кристаллами образуется и некоторое количество очень мелких, которые в дальнейшем могут проходить через поры фильтра. Поэтому в большинстве случаев необходимо созревание осадка: осадок оставляют под маточным раствором. Идет процесс укрупнения осадка и в ряде случаев — изменения его кристаллической модификации. Процесс созревания занимает от нескольких часов до нескольких суток, что заметно увеличивает время выполнения анализа.

### **Промывание осадка**

Для освобождения осадка от адсорбированных примесей применяют промывание. Кристаллические осадки с низкой растворимостью можно промывать водой. Осадки, заметно растворимые в воде, промывают растворами электролитов, содержащих одноименный с осадком ион. Аморфные осадки следует промывать разбавленными растворами летучих электролитов (чаще всего хлоридом аммония), предотвращающих пептизацию осадка.

Существует два приема промывания: промывание на фильтре и промывание декантацией. Первый способ рекомендуется для очистки объемистых аморфных осадков, второй — для кристаллических. И в том и в другом случае очистка от примесей эффективна, если разделить промывную жидкость на несколько небольших порций, которые добавляют последовательно после практически полного стекания каждой предыдущей порции с осадка на фильтре или сливания жидкости с осадка.

Использовать большой объем промывной жидкости нельзя, поскольку потери за счет растворимости могут превысить погрешность взвешивания.

Гравиметрический метод анализа может быть использован, например, для решения следующих задач:

- определения хлорид-ионов и ионов серебра (осаждение в виде хлорида серебра);
- определения бария, сульфат-ионов, серы в сульфатах (осаждение в виде сульфата бария);
- определение тяжелых металлов с использованием органических реагентов (оксихинолин, диметилглиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол);

- определение драгоценных металлов, например платины (осаждение в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  и высушивание до постоянной массы);
- определение воды в кристаллогидратах (например, высушивание медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  до постоянной массы).

### **Проведение анализа гравиметрическим методом и расчет результатов**

Гравиметрический анализ методом осаждения включает в себя следующие основные операции:

- взятие навески и ее растворение;
- перевод определяемого вещества в осаждаемую форму (осаждение);
- фильтрование и промывание осадка;
- перевод осадка в весовую форму (высушивание и/или прокаливание);
- взвешивание;
- расчет результатов анализа.

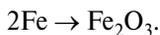
Зная массы навески ( $a$ ) и весовой формы ( $b$ ), рассчитывают массу  $m$  или массовую долю  $\omega$  (%) определяемого компонента:

$$m = b \cdot F; \quad \omega = \frac{b \cdot F}{a} \cdot 100.$$

Множитель  $F$ , называемый *гравиметрическим фактором* или *фактором пересчета*, вычисляют как отношение молекулярной массы определяемого компонента ( $M_1$ ) к молекулярной массе весовой формы ( $M_2$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов (соответственно  $n_1$  и  $n_2$ ):

$$F = \frac{n_1 \cdot M_1}{n_2 \cdot M_2}.$$

Например, в основе определения железа в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ионы  $\text{Fe}^{3+}$  осаждают раствором аммиака в виде гидроксида и прокаливают осадок до достижения им постоянной массы) лежит процесс



Гравиметрический фактор определяется соотношением

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

### ***Достоинства и недостатки весового метода:***

– гравиметрический анализ – один из наиболее старых и наиболее точных методов анализа. Предел обнаружения гравиметрического метода ограничен растворимостью осадка и чувствительностью аналити-

ческих весов. Диапазон содержания определяемых веществ колеблется в пределах от сотых долей до десятков процентов.

Основными недостатками метода являются длительность (до нескольких суток, на заводе — до нескольких рабочих смен) и трудоемкость анализа. Однако в некоторых случаях этот метод незаменим.

Погрешности гравиметрического анализа зависят главным образом от полноты осаждения и от чистоты получаемого осадка.

***Главные достоинства метода:***

— высокая точность, или малая погрешность, которая лежит в пределах 0,1–0,5 %, при правильном выборе реагентов, условий осаждения и т. д.;

— является прямым методом анализа (взвешивают то, что определяют) и поэтому в некоторых случаях используется как арбитражный метод анализа;

— доступность.

## 8 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### 8.1. Понятие о титриметрических методах. Требования, предъявляемые к реакциям, классификация титриметрических методов

*Титриметрические*, или *объемные, методы анализа* – методы анализа, основанные на измерении количества реагента, израсходованного для протекания реакции с определяемым веществом. Количество реагента определяют чаще всего путем точного измерения объема его раствора, пошедшего на реакцию. Метод титрования – косвенный. Титрование – это процесс определения вещества, при котором к нему постепенно добавляют небольшие порции реагента до того момента, пока все определяемое вещество не вступит в реакцию. Реагенты, используемые при титриметрических определениях, называют титрантами.

Обычно в титриметрии титрант добавляют к анализируемому веществу в виде раствора, концентрация которого известна с высокой точностью (стандартные растворы). Количество титранта, вступившего в реакцию, определяется по объему раствора, затраченному на титрование. Поэтому раньше титриметрические методы называли объемными. Понятие «титрование» имеет более широкий смысл: титрант, в принципе, можно добавлять не только в виде раствора, но и в виде порошка, таблеток или бумаги, пропитанной раствором реагента. Известен вид титрования, называемый гравиметрическим, при котором измеряют не объемы растворов, а их массы, например взвешивают бюретку с титрантом до и после проведения титрования. Весовые бюретки позволяют точнее измерить объем и повысить точность определения: погрешность до 0,1–0,3 %. Обычная бюретка позволяет титровать с погрешностью 0,1–1 %.

Момент титрования, при котором количество добавленного титранта становится эквивалентным количеству определяемого вещества, называется *точкой эквивалентности* (ТЭ). Точка эквивалентности – теоретическое понятие. Чтобы практически определить тот момент, когда все определяемое вещество вступило в реакцию с титрантом, следят за изменением некоторого свойства системы, связанного с протекающей при титровании реакцией. Момент титрования, в который изменение этого свойства указывает на достижение точки эквивалентности, называют *конечной точкой титрования* (КТТ).

В химических методах КТТ обнаруживают визуально — по изменению окраски или другого свойства, специально добавляемого к системе вещества, называемого индикатором. (Например, титрование щелочи кислотой в присутствии фенолфталеина.) Иногда в индикаторе нет необходимости, так как о наступлении эквивалентности можно судить по изменению свойств системы, обусловленных самими реагирующими веществами (перманганатометрия).

При использовании инструментальных методов о наступлении конца титрования судят по резкому изменению какого-либо физического параметра системы (рН, потенциал электрода, оптическая плотность раствора, интенсивность флуоресценции и т. д.), регистрируемого с помощью прибора.

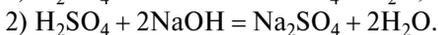
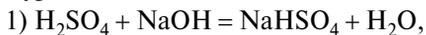
В идеальном случае ТЭ и КТТ должны совпадать. Однако из-за несовершенства нашего зрения, применяемых индикаторов и приборов расвор, как правило, немного перетитровывается или недотитровывается.

В основе титриметрического метода лежит правило эквивалентов: вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ( $n_1 = n_2$ ).



**Эквивалент** — условная или реальная частица, которая может присоединять, высвободить, замещать один ион водорода в конкретной кислотно-основной реакции или быть эквивалентна одному электрону в конкретной окислительно-восстановительной реакции.

Понятие «эквивалент» может применяться только к конкретной реакции. Например, нельзя говорить об эквиваленте серной кислоты вообще. Серная кислота может взаимодействовать со щелочью согласно двум уравнениям:



Так, в первой реакции эквивалент серной кислоты равен ее молекуле, а во второй реакции — половине молекулы.

Коэффициент, показывающий, какая часть участвующей в реакции частицы эквивалентна одному иону водорода (при кислотно-основном взаимодействии) или одному электрону (в окислительно-восстановительной реакции), называется *фактором эквивалентности* ( $f_{\text{ЭКВ}}$ ). Так, для первой реакции  $f_{\text{ЭКВ}} = 1$ , а для второй  $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$ .

По аналогии с понятиями «количество вещества» и «молярная масса» существуют понятия «количество эквивалента вещества» и «молярная масса эквивалента вещества». Так, в реакции (2) 1 моль моле-

кул серной кислоты соответствует 2 моль «половинок молекул» серной кислоты ( $n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2$  моль), а молярная масса эквивалента серной кислоты в этой реакции

$$M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{эkv}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль.}$$

Понятие «эквивалент» используется для облегчения расчетов, так как позволяет производить их без использования стехиометрических коэффициентов в уравнении соответствующей реакции.

В титриметрии часто используют такой вид выражения концентрации, как молярная концентрация эквивалента (количество моль эквивалентов в 1 литре раствора). Раньше ее называли нормальной концентрацией или нормальностью. Если имеется раствор серной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л (0,1 М раствор), то для реакции (1) молярная концентрация эквивалента составит 0,1 моль/л, а для реакции (2) – 0,2 моль/л (0,2 Н раствор), поскольку количество кислоты одно и то же, но эквивалентов («половинок молекул серной кислоты») в 1 литре раствора в два раза больше, чем молекул.

Так как  $n = NV$ , где  $N$  – молярная концентрация эквивалента, а  $V$  – объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение

$$N_1V_1 = N_2V_2. \quad (8.1)$$

Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ, если известны объем его раствора и объем и концентрация раствора прореагировавшего с ним вещества.

#### **Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в титриметрическом анализе**

1. Реакция титрования должна быть строго стехиометричной (описываться единым уравнением), т. е. должны отсутствовать побочные реакции.

2. Скорость реакции должна быть высокой.

3. Реакция должна быть необратимой ( $K_{\text{равн}} \gg 1$ ), т. е. протекать количественно до достижения равновесия.

4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Если хоть одно из условий не выполняется – реакция не подходит для прямого титрования. Указанные требования к реакциям ограничивают область применения титриметрического анализа.

## Классификация методов титриметрического анализа

*По типу химической реакции, лежащей в основе определения веществ:*

- метод кислотно-основного титрования (в основе лежат реакции кислотно-основного взаимодействия);
- методы комплексометрического титрования (в основе – реакции комплексообразования);
- методы окислительно-восстановительного титрования (в основе – окислительно-восстановительные реакции);
- методы осадительного титрования (в основе – реакции образования малорастворимых соединений).

*В зависимости от способа выполнения:*

- прямое титрование (определяемое вещество, ион титруют раствором реагента или наоборот);
- обратное титрование (титрование по остатку). Метод применяется, когда нет подходящего индикатора или когда основная реакция протекает не очень быстро. В качестве примера можно привести определение  $\text{CaCO}_3$ . К карбонату кальция добавляют известный избыток (известен объем и концентрация) соляной кислоты. Карбонат кальция растворяется, взаимодействуя с кислотой:



Избыток  $\text{HCl}$  оттитровывают раствором щелочи известной концентрации. Зная количество добавленной кислоты и количество щелочи, пошедшей на титрование избытка кислоты, по разности можно найти количество кислоты, затраченной на реакцию с карбонатом кальция, а значит, и его количество;

– заместительное титрование (метод замещения). Метод применяется, когда по тем или иным причинам трудно определить точку эквивалентности, например при работе с неустойчивыми веществами и т. п. В частности, ионы  $\text{Cr}^{2+}$  легко окисляются кислородом воздуха, и при непосредственном титровании окислителем их определить трудно. В этом случае к определенному объему раствора соли хрома (II) добавляют избыток стандартного раствора соли железа (III). В результате реакции ( $\text{Cr}^{2+} + \text{Fe}^{3+} = \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ ) образуется эквивалентное содержанию  $\text{Cr}^{2+}$  количество  $\text{Fe}^{2+}$ , титрование которого окислителями не встречает затруднений.

*В зависимости от подхода к выполнению параллельных определений:*

– метод отдельных навесок. Берут несколько навесок анализируемого объекта и каждую из них растворяют в необходимом объеме растворителя (точность измерения объема не важна: важна лишь точность измерения массы навески). Каждый полученный раствор титруют;

– метод пипетирования. Навеску берут один раз и готовят из нее раствор. Объем раствора точно известен. Затем из полученного раствора пипеткой отбирают несколько равных порций, называемых аликвотами, которые титруют.

Метод отдельных навесок требует больших количеств анализируемого объекта, однако его результаты имеют меньшую погрешность (в данном случае на результат оказывает влияние лишь погрешность взятия навески, а в методе пипетирования – еще и погрешность измерения объемов приготовленного раствора и аликвот).

### **Стандартные растворы и стандартные вещества**

**Титрант** – активный реагент, используемый для титрования. Поскольку титрование обычно проводят с помощью раствора титранта, часто титрантом называют не само активное вещество, а его раствор, применяемый для анализа.

Раствор, концентрация активного вещества в котором известна с высокой точностью, называется *стандартным раствором* (раньше такие растворы называли титрованными). Стандартные растворы бывают первичными и вторичными. *Первичный стандартный раствор* (или «раствор титранта с приготовленным титром») готовят путем растворения точной навески вещества в определенном объеме растворителя. *Вторичный стандартный раствор (стандартизированный)* готовят с приблизительной концентрацией растворенного вещества, близкой к требуемой, а затем определяют его точную концентрацию («стандартизируют») с помощью стандартного вещества.

*Стандартным веществом* называется реагент, используемый для стандартизации раствора титранта. Стандартным веществом является вещество высокой степени очистки, используемое для стандартизации титранта либо для приготовления первичного стандартного раствора, который в дальнейшем будет выступать в роли самостоятельного титранта.

Например, гидрофталат калия используется в качестве стандартного вещества для стандартизации растворов щелочей, применяемых как титрант в кислотно-основном титровании. Как самостоятельный титрант это вещество не используют. Дихромат калия находят применение как самостоятельное (титрант), так и для стандартизации раствора тиосульфата натрия.

Первичные стандарты должны отвечать ряду требований:

1) состав соединения должен строго соответствовать химической формуле. Количество примесей не должно превышать 0,05–0,1 %. Такие количества не влияют на точность анализа;

2) вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре; оно не должно быть гигроскопичным, окисляться атмосферным кислородом, поглощать диоксид углерода из воздуха, изменять массу при высушивании. Желательно, чтобы такое вещество было безводным и нелетучим (хотя можно использовать кристаллогидраты, если они устойчивы);

3) вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой, чтобы уменьшить влияние ошибки взвешивания.

Эти вещества должны выпускаться промышленностью в чистом виде (квалификация не ниже «ч. д. а.») либо легко подвергаться очистке. Таких веществ немного.

Растворы титрантов можно также готовить из фиксаналов. *Фиксаналом* (стандарт-титром) называются приготовленные и расфасованные в промышленных условиях (обычно в стеклянные ампулы) порции вещества, содержащие точно известное его количество (чаще всего 0,1 моль). Содержимое фиксанала растворяют в определенном объеме растворителя (обычно объем раствора составляет 1 л) и получают раствор, концентрация растворенного вещества в котором известна.

## 8.2. Расчет результатов

Согласно правилу эквивалентов количество эквивалентов определяемого (титруемого) вещества ( $A$ ) равно количеству эквивалентов титранта, пошедшего на реакцию. Если  $N_T$  – молярная концентрация эквивалента титранта, а  $V_T$  – объем раствора титранта в литрах, то количество эквивалентов определяемого вещества

$$N_A = N_T = V_T \cdot N_T, \quad (8.2)$$

а если  $V_T$  – объем в миллилитрах, то

$$n_A = \frac{V_T N_T}{1000} = V_T N_T \cdot 10^{-3}. \quad (8.3)$$

Отсюда масса определяемого вещества ( $A$ )

$$m(A) = V_T N_T M_{\text{экв}}(A) \text{ (объем в литрах)} \quad (8.4)$$

или при измерении объема в миллилитрах:

$$m(A) = \frac{V_T N_T M_{\text{экв}}(A)}{1000} = V_T N_T \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{экв}}(A), \quad (8.5)$$

где  $M_{\text{экв}}(A)$  – молярная масса эквивалента определяемого вещества ( $A$ ).

При необходимости рассчитать массовую долю вещества или учесть объем аликвоты (в методе пипетирования) в формулу вводят объемы колбы и аликвоты.

Массу определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$m(A) = \frac{V_{\text{колбы}} V_{\text{T}} N_{\text{T}}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000} = \frac{V_{\text{колбы}} V_{\text{T}} N_{\text{T}} \cdot 10^{-3}}{V_{\text{аликвоты}}}, \quad (8.6)$$

где  $V_{\text{колбы}}$  — объем мерной колбы, из которой взята аликвота, мл;  $V_{\text{аликвоты}}$  — объем аликвоты (объем раствора, взятого на титрование из мерной колбы), мл.

Расчет массовой доли вещества проводят по формуле

$$\omega(A) = \frac{V_{\text{колбы}} V_{\text{T}} N_{\text{T}} M_{\text{экв}}(A) \cdot 10^{-3}}{V_{\text{аликвоты}} \cdot m} \cdot 100\%, \quad (8.7)$$

где  $m$  — масса навески образца, взятая для анализа.



Часто в титриметрии используют не концентрацию, а титр раствора. Титр ( $T$ ) — количество миллиграмм определяемого вещества, соответствующее 1 мл раствора титранта. В таком случае масса определяемого вещества рассчитывается как

$$m = T \cdot V_{\text{T}}$$

### 8.3. Кривые титрования и общая характеристика титриметрического метода

Для выбора метода обнаружения конца титрования, выбора индикатора и оценки погрешности титрования полезно использование кривых титрования. Кривые титрования представляют собой графическое изображение зависимости какого-либо параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества или титранта, от состава раствора в процессе титрования. Такими параметрами могут служить рН, потенциал, электропроводность и т. д. Для расчета этих параметров пользуются выражениями констант равновесия соответствующих химических реакций, протекающих между титруемым веществом и титрантом. При расчетах часто делают допущения, заметно не влияющие на конечный результат. Например, пренебрегают изменением объема раствора в процессе титрования, принимают ионную силу равной нулю и др.

Для построения кривых титрования рассчитывают переменный параметр при изменении состава раствора в отдельные моменты титро-

вания. Как правило, проводят четыре типа расчета, соответствующих различным участкам кривой:

- 1) до начала титрования;
- 2) до точки эквивалентности (ТЭ);
- 3) в ТЭ;
- 4) за ТЭ.

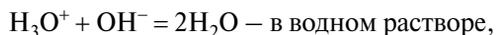
По оси абсцисс откладывают либо объем титранта (в мл), либо степень оттитрованности, т. е. долю оттитрованного вещества. По оси ординат — переменный параметр (или величина пропорциональная ему) либо логарифм переменного параметра. В первом случае — линейная кривая титрования (два прямолинейных участка, пересекающиеся в ТЭ), во втором — логарифмическая S-образная кривая, на которой имеются области плавного и резкого изменения логарифма переменного параметра. Резкое изменение наблюдается в ТЭ; эта область называется скачком титрования. Границы скачка оценивают исходя из заданной точности титрования (обычно в интервале значений степени оттитрованности 99,9–100,1 %).

***Общая характеристика титриметрического метода:***

- экспрессный;
- достаточно специфичен (если сильные кислоты, сильные окислители и восстановители, очень малорастворимые соединения);
- чувствительность не очень высока (обычно используют 0,1 – 0,01 М растворы и для определения микрокомпонентов пользуются редко);
- точность не очень высока — погрешность обычно 1 %. Если взвешивать титрант, то можно снизить погрешность до 0,2 – 0,3 %, так как точно измерять объем сложнее, чем массу.

## **8.4. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)**

К методу кислотно-основного титрования относят титриметрические определения, в основе которых лежит протолитическая реакция:



Метод применим для определения различных кислот, оснований (гидроксид натрия, карбонат натрия), некоторых амфолитов (гидрокарбонат натрия, дигидрофосфат натрия), определения жесткости воды, азота в органических соединениях и т. д.

В качестве титрантов обычно используют растворы сильных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и растворы щелочей ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ).

Первичными стандартами для растворов кислот являются  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (получают при прокаливании гидрокарбоната или оксалата натрия). Первичные стандарты для растворов оснований – вещества, проявляющие кислотные свойства, –  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , бензойная кислота, гидрофталат калия.

### 8.4.1. Кислотно-основные индикаторы

Обнаружение конечной точки титрования в химических титриметрических методах проводят с помощью индикаторов.

Индикатор – вещество, видимо изменяющее свои свойства (окраска, люминесценция, растворимость) при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. Если индикатор выбран правильно, то изменение его окраски должно происходить в точке эквивалентности или вблизи нее.

К индикаторам предъявляются следующие *требования*:

- окраска индикатора при близких рН должна явно отличаться;
- изменение окраски индикатора должно происходить резко в небольшом интервале рН;
- окраска должна быть возможно более интенсивной;
- количество щелочи или кислоты, необходимое для изменения окраски индикатора, должно быть настолько мало, чтобы не исказились результаты титрования;
- изменение окраски индикатора должно быть вполне обратимым процессом.

Все это резко ограничивает выбор индикаторов.

В зависимости от характера процесса, вызывающего изменение свойств индикаторов, последние бывают: кислотно-основными, окислительно-восстановительными, осадительными и адсорбционными.

Как правило, индикаторы в небольшом количестве добавляют к анализируемому раствору. Такие индикаторы называются внутренними. Иногда в процессе титрования каплю титруемого раствора добавляют к индикатору – внешний индикатор.

В зависимости от характера изменения свойств индикаторы могут быть обратимыми и необратимыми. (Метиловый оранжевый: в кислотно-основном титровании – обратимый, а в окислительно-восстановительном – необратимый.)

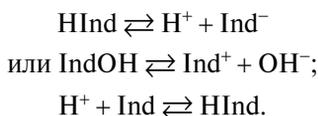
В зависимости от числа окрашенных форм индикаторы могут быть двухцветными (метилловый оранжевый) или одноцветными (фенолфталеин).

Правильный выбор индикатора имеет очень большое значение. Только зная теорию индикаторов, можно сделать правильный выбор индикатора для титриметрического титрования.

### Теория индикаторов

Кислотно-основные индикаторы – это, как правило, слабые органические кислоты и основания.

Первая теория индикаторов, *ионная*, предложена Оствальдом в 1894 г. Согласно данной теории индикаторы – слабые органические кислоты или основания, ионизированная и неионизированная формы которых имеют различную окраску (флуоресценцию), т. е. вещества, окраска которых зависит от рН.



*Лакмус*:  $\text{HInd} = \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ : молекулы – красные, анионы – синие. При растворении в воде смешанная окраска – фиолетовая. При изменении рН раствора сдвигается равновесие диссоциации и окраска раствора изменяется: в кислой среде – красный, в щелочной – синий. Лакмус – двухцветный индикатор.

*Фенолфталеин* также кислотный индикатор, одноцветный. В кислых растворах – бесцветный, в щелочных имеет красную окраску.

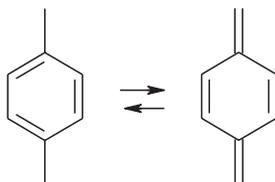
Ионная теория просто и наглядно объясняет причину изменения окраски индикаторов под влиянием рН. Однако она не объясняет всех свойств индикаторов. Например, оказалось, что окраска органических соединений зависит от строения их молекул и что, следовательно, измениться она может только в результате какой-либо внутримолекулярной перегруппировки, изменяющей строение индикаторов. В результате ряда исследований появилась другая, *хромофорная, теория индикаторов*.

Свое название теория получила потому, что окраска органических соединений приписывается наличию в молекулах особых атомных групп (обычно содержащих двойные связи), называемых *хромофорами*.

К хромофорам относятся:

- нитрогруппа  $\begin{array}{c} | \\ \text{O}=\text{N} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ , способная превращаться в группу  $\begin{array}{c} || \\ \text{HO}-\text{N} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ ;
- азогруппа  $-\text{N}=\text{N}-$ , переходящая в группу  $=\text{N}-\text{NH}-$ .

Очень важными хромофорами являются соединения с хиноидной структурой. Образование этой структуры из бензольной протекает по схеме

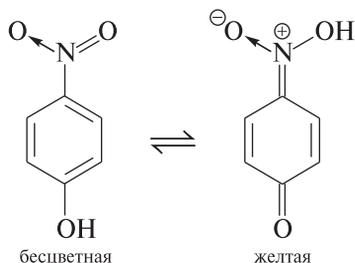


и согласно хромофорной теории часто оказывается причиной перемены окраски индикаторов. К хромофорам принадлежат и несколько близко расположенных карбонильных групп  $>C=O$  или двойных связей и т. п. Таким образом, хромофоры – группы, содержащие легко возбуждаемые электроны. Окраска соединения варьируется в зависимости от количества и расположения хромофоров.

На окраску органических соединений влияет также присутствие другого рода групп, *ауксохромов*. Они сами по себе не способны сообщать окраску соединению, но присутствуя совместно с хромофорами, усиливают их действие, углубляя вызванную ими интенсивность окраски. Ауксохромы, как правило, электронодонорные группы  $CH_3-O-$ ,  $(CH_3)_2N-$ ,  $-NR_2$  и т. д.

Изменение окраски индикаторов согласно хромофорной теории – следствие изомерного превращения, т. е. внутримолекулярной перегруппировки, меняющей строение индикатора. Если при этой перегруппировке возникают или исчезают группы, влияющие на окраску (хромофоры, ауксохромы), она изменяется. Превращение изомерных форм – процесс обратимый. Такая изомерия называется таутомерией, а соответствующие изомеры – таутомерами. Согласно хромофорной теории в растворе любого кислотно-основного индикатора присутствуют различные его таутомерные формы, обладающие окраской и находящиеся в равновесии друг с другом.

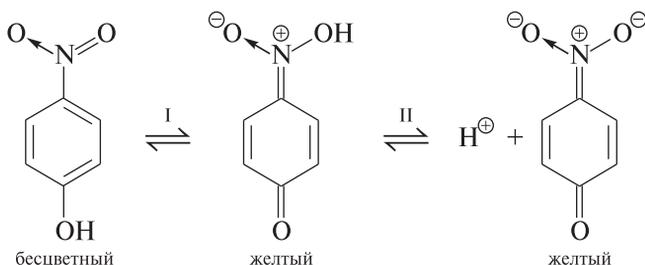
Рассмотрим изменение окраски на примере *n*-нитрофенола. Бензольная структура переходит в хиноидную, что и является причиной изменения окраски паранитрофенола при подщелачивании. При подкислении равновесие между таутомерами смещается в противоположном направлении и желтый раствор индикатора обесцвечивается.



Аналогично хромофорная теория объясняет перемену окраски и других индикаторов.

Ионная и хромофорная теории совершенно различно освещают процессы, происходящие с индикаторами и, на первый взгляд, кажутся несовместимыми друг с другом. Однако они не исключают, а, наоборот, весьма удачно дополняют друг друга.

Если установлено, что изменение окраски — результат изменения строения, то почему это изменение происходит при добавлении кислот и щелочей? Для объяснения обращаемся к ионной теории. В полном согласии с этой теорией одна (а иногда и обе) таутомерная форма индикатора оказывается либо слабой кислотой, либо слабым основанием, либо амфотерным веществом. Так, в случае паранитрофенола желтый его таутомер представляет собой кислоту (ОН-группа переходит в  $O=N-OH$  по аналогии с ОН-группой в азотистой кислоте), следовательно, может диссоциировать в водных растворах. Значит, в растворе паранитрофенола наряду с равновесием (I) между обоими таутомерами должно существовать равновесие ионизации (II):



Наличие этих равновесий делает понятной связь между рН раствора и окраской данного индикатора. Таким образом, с развитием науки обе теории были объединены в единую *ионно-хромофорную теорию индикаторов*.

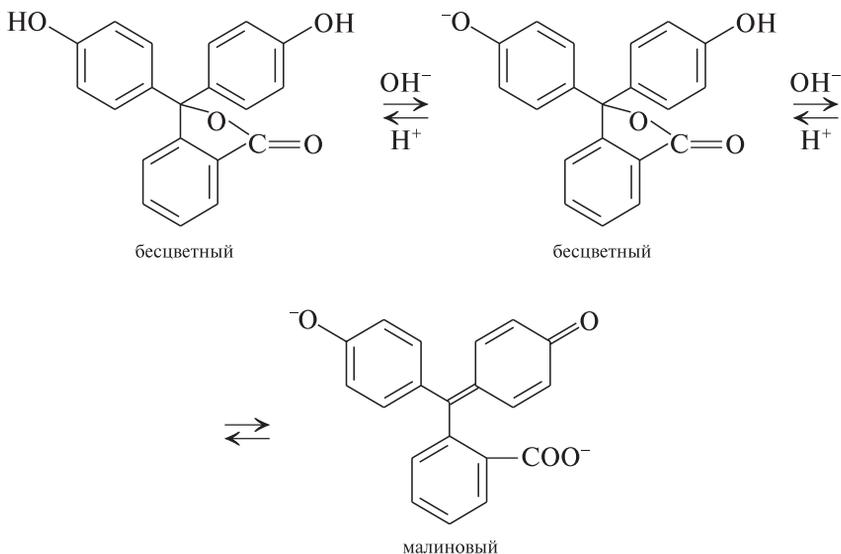
Равновесие ионизации устанавливается практически мгновенно, а таутомеризация протекает во времени. Поэтому перемена окраски индикатора происходит не всегда быстро. Это — доказательство таутомерии.

Рассмотрим некоторые индикаторы.

*Фенолфталеин* — кислотный индикатор.

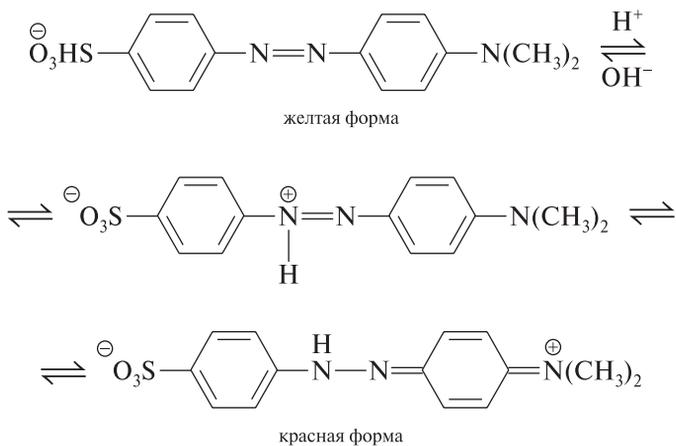
При введении в раствор  $OH^-$ -ионов равновесие сдвигается вправо — появляется окраска.

Фенолфталеин применяют в виде 0,1 или 1 %-ного раствора в 50 %-ном этаноле.



*Метиловый оранжевый* – основной (точнее, амфотерный, так как  $\text{SO}_3\text{H}$  – кислотная группа,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  – основная) индикатор, азосоединение, двухцветный индикатор, основная форма желтого цвета, кислотная (протонированная) – красного.

В растворе следующее равновесие:



Метиловый оранжевый применяют в виде 0,1 %-ного водного раствора.

### Интервал перехода индикаторов

Перемена окраски кислотно-основных индикаторов происходит при введении в раствор ионов водорода или гидрооксид-ионов, что изменяет рН. Установим связь между величиной рН раствора и окраской индикатора.

Согласно ионно-хромофорной теории существует цепь связанных равновесий:



К каждому из равновесий применим закон действия масс:

$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{HInd}]_0} = K_{\text{таут}}; \quad \frac{[\text{H}^{+}][\text{Ind}^{-}]}{[\text{HInd}]} = K_{\text{иониз}}.$$

Перемножив эти уравнения, получим

$$\frac{[\text{H}^{+}][\text{Ind}^{-}]}{[\text{HInd}]_0} = K_{\text{иониз}} K_{\text{таут}} = K \quad \text{или} \quad K = \frac{[\text{H}^{+}]C_{\text{осн. ф.}}}{C_{\text{кисл. ф.}}}.$$

Величина  $K$  называется кажущейся или эффективной константой ионизации индикатора. Решим уравнение относительно  $[\text{H}^{+}]$ :

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

и прологарифмируем с отрицательным знаком:

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^{-}]}. \quad (8.8)$$

Величину  $\text{p}K$  называют показателем индикатора.

Уравнение (8.8) – основное уравнение теории индикаторов, выражающее зависимость между окраской индикатора и величиной рН раствора. При изменении рН раствора меняется соотношение  $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^{-}]$  и окраска. Однако далеко не всякое изменение этого соотношения воспринимается как изменение окраски. Глаз человека имеет ограниченную способность к восприятию окрасок и обычно перестает замечать присутствие одной из окрашенных форм индикатора, если концентрация приблизительно в 10 раз меньше концентрации другой формы. Так, при условии, что отношение  $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^{-}] \geq 10$ , окраска раствора будет соответствовать окраске кислотной формы. Если  $[\text{HInd}]/[\text{Ind}^{-}] \leq 10$ , то его окраска будет соответствовать окраске основной формы. Вследствие этого окраска индикатора изменяется не при всяком изменении

pH, а лишь внутри определенного интервала значений pH, называемого *интервалом перехода индикатора*:

$$pH_{\text{перехода}} = pK \pm 1.$$

Для фенолфталеина интервал перехода – 8,2–9,8, для метилового оранжевого – 3,1–4,6.

Из вышесказанного следует, что окраска индикатора изменяется внутри некоторого интервала, но в процессе титрования мы не фиксируем интервал изменения объема титранта, а заканчиваем титровать в определенный момент, когда раствор имеет определенное значение pH. Значение pH, при котором заканчивают титрование с тем или иным индикатором, называют показателем титрования (для данного индикатора) – pT, т. е. pT – это pH наиболее резкого изменения окраски, когда  $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$ . Показатель титрования (pT) – субъективная характеристика индикатора, а pK – объективная, приводится в справочниках. Часто  $pT \approx pK$ .

#### 8.4.2. Кривые титрования

Для построения кривых кислотно-основного титрования изменяющимся параметром служит pH раствора. Кривая титрования – зависимость pH от объема добавленного титранта или от степени оттитрованности.

В зависимости от природы определяемого вещества и титранта различают 4 основных случая кислотно-основного титрования и, соответственно, 4 типа кривых титрования:

- титрование сильной кислоты сильным основанием;
- титрование сильного основания сильной кислотой;
- титрование слабой кислоты сильным основанием;
- титрование слабого основания сильной кислотой.

Теоретически можно представить себе и титрование слабого основания слабой кислотой или наоборот, но на практике такие приемы не используются.

В данном пособии в качестве примера будут рассмотрены расчет и построение кривых титрования сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием.

##### **Титрование сильной кислоты сильным основанием**

Пусть необходимо построить кривую титрования 100 мл 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH. (Ионной силой раствора пренебрегаем.)

1. До начала титрования в растворе присутствует только титруемая кислота и концентрация ионов водорода равна концентрации кислоты в растворе ( $[H^+] = C_{HCl}$ ), а значит,

$$pH = -\lg C_{HCl}$$

2. До точки эквивалентности pH раствора определяется концентрацией неоттитрованной кислоты, так как сопряженное основание слишком слабо, чтобы влиять на кислотно-основное равновесие. Концентрация ионов водорода равна концентрации сильной кислоты, оставшейся в растворе:

$$[H^+] = \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T},$$

где  $C_0$  – концентрация титруемого раствора (0,1 моль/л);  $V_0$  – объем раствора, взятого на титрование (100 мл);  $C_T$  – концентрация раствора титранта (0,1 моль/л) и  $V_T$  – объем раствора титранта, добавленный к титруемому раствору, мл.

3. В точке эквивалентности: вся кислота оттитрована и раствор содержит только сопряженное основание (хлорид-ионы) в количестве, равном исходному количеству титруемой кислоты. Сопряженное основание – очень слабое, поэтому pH определяется кислотно-основными свойствами растворителя и рассчитывается по величине константы автопротолиза. Для водного раствора

$$[H^+] = \sqrt{K_W} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ М}, \text{ pH} = 7.$$

*При титровании сильной кислоты сильным основанием и наоборот точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности.*

4. За точкой эквивалентности раствор представляет собой смесь слабого (хлорид-ионы) и сильного ( $OH^-$ -ионы) основания. Более сильное основание подавляет диссоциацию слабого основания, и поэтому pH раствора определяется избытком добавленного титранта, т. е. избытком щелочи:

$$[OH^-] = \frac{C_T V_T - V_0 C_0}{V_0 + V_T}, \text{ pOH} = -\lg[OH^-], \text{ pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Таблица 8.1

**Значения pH при титровании 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH**

$V_T$	0	50	90	99	99,9	100	100,1	101	110
pH	1,00	1,48	2,28	3,30	4,30	7,00	9,70	10,70	11,68

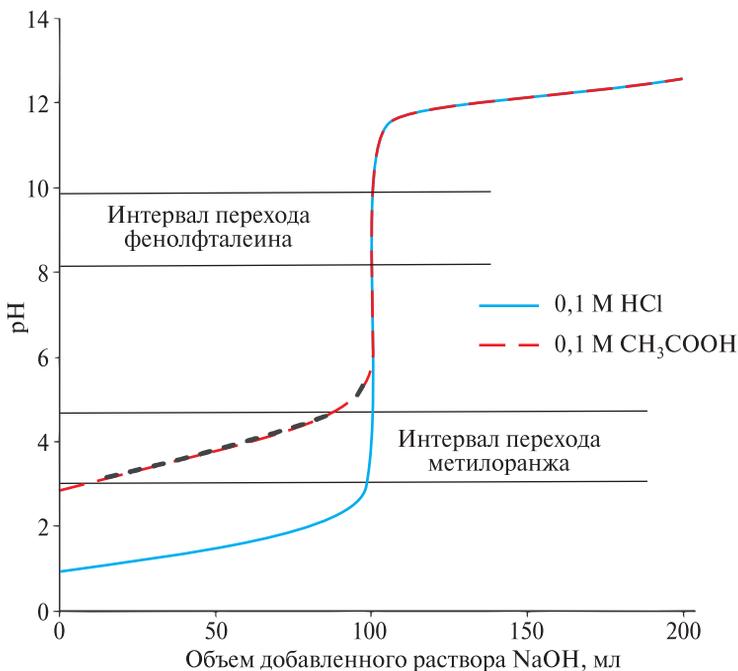


Рис. 8.1. Кривые титрования 0,1 М растворов HCl и CH<sub>3</sub>COOH 0,1 М раствором NaOH

Данные, полученные при расчете pH, представлены в табл. 8.1, а полученная кривая титрования — на рис. 8.1.

### Титрование слабой кислоты сильным основанием

Пусть необходимо построить кривую титрования 100 мл 0,1 М раствора CH<sub>3</sub>COOH 0,1 М раствором NaOH. Константа диссоциации уксусной кислоты равна  $1,75 \cdot 10^{-5}$ .

1. До начала титрования в растворе присутствует только титруемая кислота. Степень диссоциации уксусной кислоты меньше 5%. Концентрацию ионов водорода можем рассчитать следующим образом:

$$[H^+] = \sqrt{K_{CH_3COOH} C_{CH_3COOH}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

2. До точки эквивалентности раствор представляет собой смесь слабой кислоты и сопряженного основания (уксусная кислота и ацетат-ионы), т. е. в растворе буферная смесь. Вблизи точки эквивалентности формулы, выведенные для расчета pH буферных смесей (3.19) и (3.20),

неприемлемы; необходимо использовать более сложные формулы. Поэтому не рассчитываем рН при добавлении 99,9 мл и 100,1 мл титранта. Расчет проводим до момента, когда неоттитровано 1 % кислоты:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a \frac{V_0 C_0 - V_T C_T}{V_T C_T}.$$

3. В точке эквивалентности раствор содержит только сопряженное основание (ацетат-ионы) в количестве, равном исходному количеству титруемой кислоты. Сопряженное основание характеризуется более выраженными основными свойствами, чем растворитель, поэтому рН раствора определяется концентрацией основания. Следует заметить, что количество образовавшегося ацетата натрия будет равно количеству добавленной щелочи, а его концентрация – в два раза меньше исходной концентрации уксусной кислоты, так как в точке эквивалентности исходный раствор кислоты разбавлен в два раза:  $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{C_0}{2}$ . Степень диссоциации ацетата натрия менее 5 %, и концентрацию гидроксид-ионов рассчитываем следующим образом:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COONa}}^b C_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \sqrt{\frac{K_w C_0}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a \cdot 2}},$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

*Точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности. Поскольку в растворе присутствует слабое основание, рН будет выше 7.*

4. За точкой эквивалентности раствор – смесь слабого и сильного основания. Более сильное основание ( $\text{OH}^-$ -ионы) подавляет диссоциацию слабого основания (ацетат-ионы), и поэтому рН раствора определяется избытком добавленного титранта:

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_T V_T - V_0 C_T}{V_0 + V_T}, \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-], \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Таблица 8.2

**Значения рН при титровании 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 М раствором  $\text{NaOH}$**

$V_T$	0	10	50	90	99	100	101	110
рН	2,88	3,80	4,76	5,71	6,76	8,88	10,70	11,68

Данные, полученные при расчете рН, представлены в табл. 8.2, а полученная кривая титрования – на рис. 8.1.

На представленных кривых титрования можно выделить три участка: участок до скачка титрования (рН изменяется плавно), скачок титрования (резкое изменение рН), участок после скачка титрования (снова плавное изменение рН).

*Скачком титрования* называется участок кривой титрования, соответствующий резкому изменению рН (в случае кислотно-основного титрования) вблизи точки эквивалентности, обычно в интервале, когда неоттитровано 0,1 % вещества и перетитровано на 0,1 %. Но границы скачка могут быть и другими, например, как случае уксусной кислоты, в интервале, когда неоттитровано 1 % вещества и перетитровано на 1 %.

Как можно видеть на рис. 8.1, кривая титрования уксусной кислоты расположена выше кривой титрования соляной кислоты, и скачок титрования в случае уксусной кислоты оказывается меньше. Уксусная кислота относится к слабым кислотам, поэтому рН исходного раствора кислоты и рН раствора до точки эквивалентности выше, чем у сильных кислот. Ниже будут рассмотрены факторы, влияющие на величину скачка титрования.

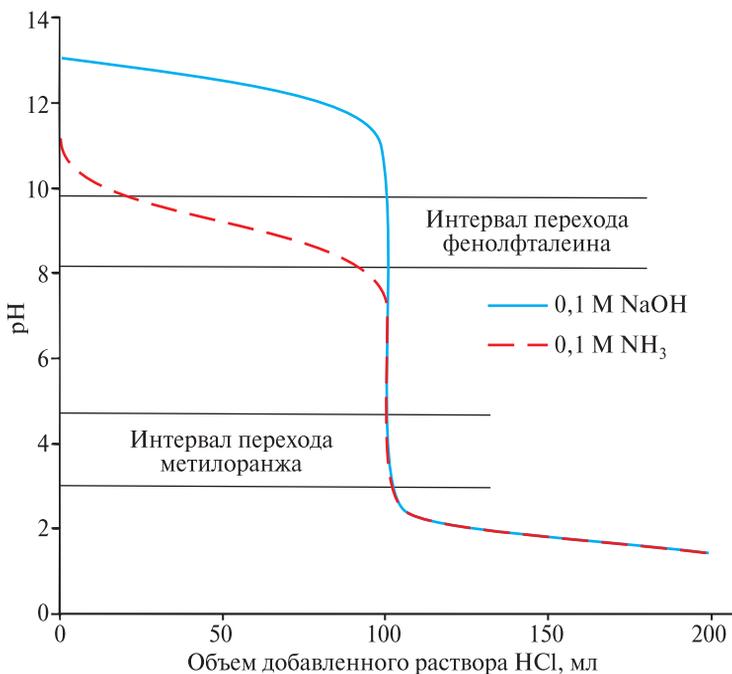


Рис. 8.2. Кривые титрования 0,1 М растворов NaOH и NH<sub>3</sub> 0,1 М раствором HCl

Кривые титрования оснований рассчитываются аналогично, и вид кривых титрования также определяется силой титруемого основания. На рис. 8.2. представлены кривые титрования 0,1 М растворов NaOH и NH<sub>3</sub> 0,1 М раствором HCl. (Расчет кривых опущен.) В отличие от кривых титрования кислот кривые титрования оснований «идут» сверху вниз, так как в процессе титрования pH раствора уменьшается.

### **Факторы, влияющие на величину скачка титрования**

*Концентрация кислоты.* Чем ниже концентрация титруемой кислоты, тем меньше скачок титрования.

*Природа (сила) титруемой кислоты.* Чем слабее кислота, тем выше pH растворов в начале титрования и в области буферного действия и тем сильнее образующееся сопряженное основание. Отсюда ясно, что с уменьшением силы кислоты начальная ветвь кривой титрования и точка эквивалентности смещаются к более высоким pH. За точкой эквивалентности кривая остается без изменений, поэтому скачок титрования уменьшается.

*Температура.* Величина константы автопротолиза воды, входящей в формулы для расчета pH, зависит от температуры: с повышением температуры константа автопротолиза заметно увеличивается. Поэтому с повышением температуры pH воды, а также водных растворов оснований уменьшается. Это приводит к смещению точки эквивалентности к меньшим значениям pH, и в результате скачок титрования уменьшается. При изменении температуры pH водных растворов кислот и буферных смесей изменяется в меньшей степени.

*Растворитель.* Применение неводных растворителей приводит к увеличению скачка титрования. Так, при титровании сильных кислот сильным основанием в воде скачок находится в интервале pH 4–10, а в метаноле — 4–12.

### **Выбор индикатора и индикаторные ошибки титрования**

Редко удается подобрать индикатор, окраска которого изменялась бы строго по достижении точки эквивалентности. В результате возникает систематическая погрешность, поскольку титрование заканчивается либо раньше, либо позже точки эквивалентности. Правильный выбор индикатора позволяет свести погрешность к минимуму.

*Основной принцип выбора индикатора: чтобы ошибка была мала. Индикатор выбирают таким образом, чтобы интервал перехода индикатора лежал в пределах скачка титрования.* Границы скачка титрования определяются точностью титрования, обычно  $\pm 0,1\%$ , хотя могут быть и иные требования. Для установления скачка нужно рассчитать значение pH при недотитровании и при перетитровании на 0,1 %.

Вернемся к кривым титрований соляной и уксусной кислот. В случае соляной кислоты скачок титрования находится в интервале  $\text{pH} = 3,3\text{--}10,7$ , а в случае уксусной  $6,76\text{--}10,7$  (в интервале, когда раствор неоттитрован и перетитрован на 1 %). Как было указано выше, интервалы перехода индикаторов: для фенолфталеина —  $8,2\text{--}9,8$  и для метилового оранжевого —  $3,1\text{--}4,6$ . Это означает, что титровать соляную кислоту с погрешностью 1 % можно в присутствии и фенолфталеина, и метилового оранжевого, а при титровании уксусной кислоты подойдет только фенолфталеин, так как интервал перехода метилового оранжевого не лежит в пределах скачка титрования и погрешность титрования с данным индикатором будет неприемлемо большой.

## 8.5. Окислительно-восстановительное титрование

Окислительно-восстановительным титрованием называют группу титриметрических методов анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Методы, в которых титрантами являются окислители ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2$  и др.), называются *оксидиметрическими*, а те, в которых в качестве титрантов используют восстановители (аскорбиновая кислота, гидразин, гидрохинон и др.), — *редуктометрическими*. Оксидиметрические методы используются значительно чаще, чем редуктометрические. Недостатком применения сильных восстановителей в качестве титрантов является то, что их стандартные растворы необходимо защищать от кислорода воздуха, а титрование проводить в атмосфере инертного газа. Деление методов окислительно-восстановительного титрования на оксидиметрию и редуктометрию, в принципе, условно, так как в рамках одного и того же метода в качестве титрантов могут применяться как окислители, так и восстановители. Например, в перманганатометрии титрантами являются  $\text{KMnO}_4$  и щавелевая кислота или соль Мора, а в йодометрии — йод и тиосульфат натрия.

Вещества, используемые в качестве титрантов в окислительно-восстановительном титровании, должны быть достаточно сильными окислителями и восстановителями, а величина ЭДС соответствующей реакции такой, чтобы взаимодействие между определяемым веществом и титрантом протекало количественно (высокое значение константы равновесия). Как и в случае других титриметрических методов анализа, титрант должен реагировать только с определяемым веществом, причем реакция между ними должна протекать стехиометрично. Реакция,

используемая в прямом титровании, должна протекать с приемлемой скоростью, и, кроме того, должен существовать способ обнаружения конечной точки титрования. В окислительно-восстановительном титровании также используются способы прямого, обратного титрования и титрования по замещению.

### **8.5.1. Способы фиксирования точки эквивалентности. Окислительно-восстановительные индикаторы**

В методах окисления-восстановления конечную точку титрования можно фиксировать следующими способами:

– *по окраске избытка прибавленного рабочего раствора.* Установление точки эквивалентности по первому способу характерно для метода перманганатометрии. Раствор перманганата калия окрашен в фиолетово-красный цвет, поэтому после завершения титрования лишняя капля  $\text{KMnO}_4$  окрашивает оттитрованный раствор в хорошо заметный розовый цвет. Метод неприменим при титровании окрашенных растворов, а также при титровании окислителями и восстановителями, растворы которых бесцветны или окрашены слабо;

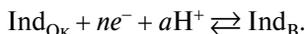
– *введением в раствор веществ, специфически реагирующих с веществом рабочего раствора или с определяемым веществом с образованием окрашенных соединений.* Этот способ применяют главным образом в методе йодометрии. В раствор вводят крахмал, который образует с йодом соединение интенсивно синего цвета. Появление (или исчезновение) синей окраски служит признаком конца титрования;

– *введением в раствор веществ, разрушающихся с исчезновением окраски от избытка рабочего раствора.* Этот способ – применение так называемых необратимых индикаторов, которые разрушаются (окисляются или восстанавливаются) избытком рабочего раствора, вследствие чего окраска изменяется. Такой прием обычно применяют в методе броматометрии. В качестве индикатора можно брать, например, метиловый оранжевый или метиловый красный. При титровании броматом калия выделяется свободный бром, который окисляет сначала определяемое вещество, а затем, после точки эквивалентности, и сам индикатор. Необратимые индикаторы неудобны тем, что они частично окисляются в процессе титрования, вследствие чего окраска постепенно бледнеет и для четкого перехода необходимо прибавлять новые порции индикатора. Поэтому точка эквивалентности фиксируется недостаточно резко, а первоначальная окраска индикатора не восстанавливается при добавлении к перетитрованному раствору некоторого количества определяемого вещества;

– посредством окислительно-восстановительных индикаторов, изменяющих окраску в зависимости от изменения окислительно-восстановительного потенциала системы, т. е. применение обратимых окислительно-восстановительных индикаторов.

**Окислительно-восстановительные индикаторы** – это преимущественно окрашенные органические соединения, которые изменяют свой цвет в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала титруемой системы. При введении избытка окислителя образуется окисленная форма индикатора, а прибавление избытка восстановителя приводит к образованию его восстановленной формы. Процесс перехода окисленной формы в восстановленную и обратно, сопровождающийся изменением окраски, можно повторить много раз без разрушения индикатора.

Общая схема окисления-восстановления индикатора



Применяя к этому выражению уравнение Нернста, получаем

$$E_x = E_{\text{Инд}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ок}}][\text{H}^+]^a}{[\text{Ind}_{\text{В}}]}$$

Характерная особенность данных индикаторов – зависимость их потенциала от рН. При возрастании рН потенциал индикаторной системы уменьшается. Этот факт необходимо учитывать, когда в процессе титрования рН раствора заметно изменяется. Чаще всего титрование ведется в избытке сильной кислоты и рН практически не изменяется.

Приняв  $[\text{H}^+] = 1$  моль/л,

$$E_x = E_{\text{Инд}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{В}}]}$$

Рассмотрим, как меняется окраска индикатора при титровании восстановителя окислителем (чаще всего  $n = 2$ ).

В процессе титрования потенциал системы возрастает (так как увеличивается соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм титруемого вещества). Пока этот потенциал имеет достаточно низкое значение, намного меньше, чем стандартный потенциал индикаторной системы  $E_{\text{Инд}}^0$ , практически весь индикатор находится в восстановленной форме и имеет окраску этой формы. После точки эквивалентности, когда введен некоторый избыток титранта-окислителя, потенциал системы становится значительно больше потенциала индикаторной системы и практически весь индикатор будет находиться в окисленной фор-

ме, окрашенной иначе, чем восстановленная форма. Обычно изменение окраски индикатора заметно, когда концентрация одной окрашенной формы становится в 10 раз выше концентрации другой. Таким образом, переход окраски индикатора будет происходить в следующем диапазоне:

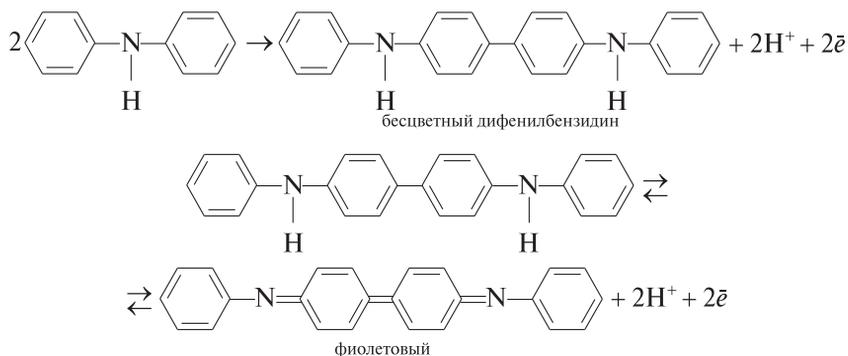
$$0,1 \leq \frac{[\text{Ind}_{\text{Ок}}]}{[\text{Ind}_{\text{В}}]} \leq 10,$$

откуда  $\Delta E_{\text{Ind}} = E_{\text{Ind}}^0 \pm 0,058/n$ .

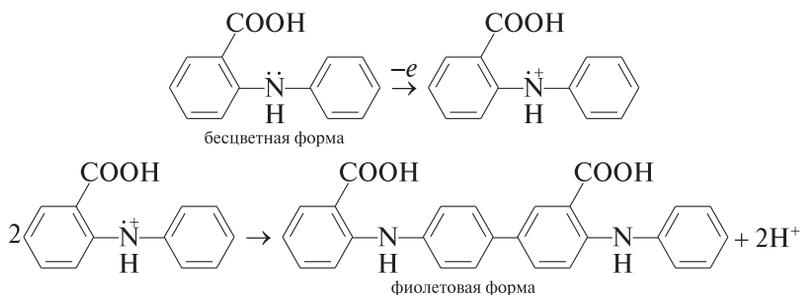
**Выбор индикатора.** Идеален индикатор с  $E_{\text{Ind}}^0 = E_{\text{т.э}}$ . Если нет возможности, то принцип выбора следует применять тот же, что и в кислотно-основном титровании, интервал перехода индикатора должен лежать в пределах скачка титрования.

Приведем некоторые окислительно-восстановительные индикаторы.

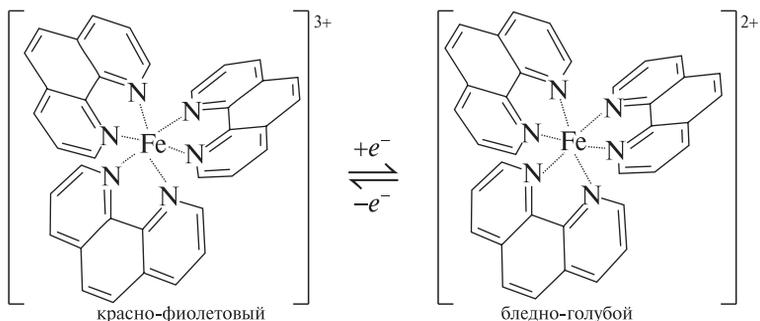
**Дифениламин.**  $E^0 = 0,76$  В при pH = 0. Вначале дифениламин необратимо окисляется до дифенилбензидина, который обратимо окисляется до дифенилбензидина фиолетового:



**N-фенилантрахиновая кислота.**  $E^0 = 1,08$  В. Переход окраски от бесцветной к красно-фиолетовой обратим:



**Ферроин** принадлежит к группе интересных индикаторов, которые представляют собой комплексы неорганических ионов с органическими реагентами. Ферроин – комплексное соединение 1,10-фенантролина (*o*-фенантролина) с железом (II), окрашенное в ярко-красный цвет.

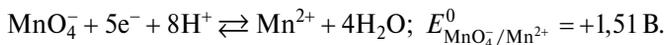


При действии на ферроин окислителя ионы  $Fe^{2+}$  окисляются до  $Fe^{3+}$  и красно-фиолетовая окраска исчезает. При окислении образуется комплексное соединение с ионами железа (III), имеющее бледно-голубой цвет. Потенциал перехода окраски зависит от pH. В 1 М растворе серной кислоты  $E^0 = 1,06$  В.

### 8.5.2. Перманганатометрическое титрование

**Перманганатометрическим титрованием** называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта раствора  $KMnO_4$ . Поскольку титрант имеет интенсивную окраску, перманганатометрическое титрование проводят без индикатора. Конечную точку титрования обнаруживают по появлению или исчезновению бледно-розовой окраски, обусловленной  $KMnO_4$ .

Перманганатометрическое титрование чаще всего проводят в кислой среде. В основе метода лежит следующее равновесие:



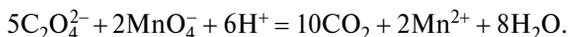
Для создания кислой среды применяют серную кислоту, поскольку азотная кислота сама является сильным окислителем, а хлороводородная, напротив, может окисляться титрантом.

Поскольку раствор перманганата калия содержит примеси продуктов восстановления, например  $MnO_2$ , и легко разлагается под влиянием восстановителей (например, органические вещества, попадающие в воду с пылью), его концентрация в первое время после приготовления

несколько уменьшается. Значит, приготовить стандартный раствор перманганата калия по точной навеске нельзя. Его титр необходимо устанавливать не ранее, чем через 7–10 дней после приготовления раствора.

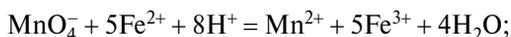
Исходным раствором для установления концентрации перманганата калия служит дигидрат щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Реакция протекает по уравнению

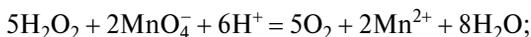


Перманганатометрия может быть использована, например, для определения:

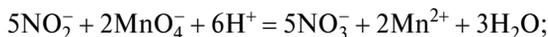
– железа (II):



– пероксида водорода:



– нитритов:

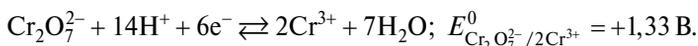


– кальция (обратным титрованием: добавляют избыток титрованного раствора щавелевой кислоты, отделяют осадок и избыток щавелевой кислоты титруют раствором перманганата калия; методом замещения: кальций осаждают щавелевой кислотой, осадок отфильтровывают, промывают, растворяют в серной кислоте и титруют щавелевую кислоту раствором перманганата калия);

– некоторых органических веществ (глюкоза, аскорбиновая кислота).

### 8.5.3. Бихроматометрическое титрование

Бихроматометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на использовании в качестве титранта раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . В основе метода лежит следующее равновесие:



Для обнаружения конечной точки в бихроматометрическом титровании используют окислительно-восстановительные индикаторы.

*Достоинства бихроматометрии по сравнению с перманганатометрией:*

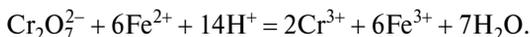
– бихромат калия возможно получить химически чистым и, значит, можно приготовить стандартный раствор по точной навеске;

- при хранении в закрытом сосуде раствор бихромата калия чрезвычайно устойчив;
- бихромат калия можно использовать при титровании с нагреванием.

*Недостатки:*

- требуется индикатор;
- при титровании образуются ионы хрома (III), окрашенные в зеленый цвет, затрудняющие фиксирование точки эквивалентности.

Наиболее важное применение метода бихроматометрического титрования – определение железа (анализ сплавов, руд, шлаков), основанное на реакции

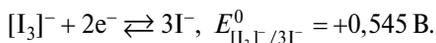


В качестве индикатора используют дифениламин.

#### 8.5.4. Йодометрическое титрование

Йодометрическим титрованием называется титриметрический метод анализа, основанный на определении количества йода, затраченного для полного протекания реакции с веществом, обладающим восстановительными свойствами; либо йода, выделившегося в результате реакции KI с веществом, обладающим окислительными свойствами. Основано на процессах, связанных с восстановлением I<sub>2</sub> или окислением I<sup>-</sup> до I<sub>2</sub>.

В основе йодометрических определений лежит следующее равновесие:



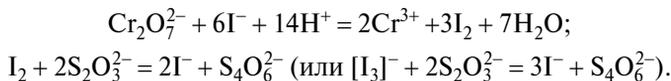
В качестве титрантов в йодометрическом титровании используют йод (очень редко) и тиосульфат натрия (I<sub>2</sub> + 2S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> = 2I<sup>-</sup> + S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>).

Конечную точку титрования в йодометрии обнаруживают чаще всего по исчезновению или появлению окраски *йодкрахмального комплекса*. Крахмал образует с раствором йода адсорбционное соединение интенсивно синего цвета. Чувствительность йод-крахмальной реакции зависит от многих факторов: присутствия йодид-ионов (реакция не идет с молекулярным йодом), способа приготовления и хранения раствора крахмала, температуры (уменьшается с повышением температуры) и др.

Рабочий раствор йода можно приготовить по точной навеске химически чистого кристаллического йода. При необходимости концентрацию раствора определяют по стандартизованному раствору тиосульфата натрия.

Тиосульфат натрия неустойчив в растворе, и его предварительно стандартизируют.

Для стандартизации растворов тиосульфата натрия используют бихромат калия. Реакции  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и другими сильными окислителями протекают нестехиометрично, поэтому стандартизацию раствора тиосульфата натрия проводят способом заместительного титрования: при взаимодействии  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с избытком  $\text{KI}$  образуется эквивалентное первому веществу количество  $\text{I}_2$ , который затем титруют стандартизируемым раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :



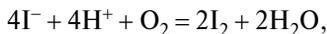
*При проведении йодометрических определений следует учитывать, что:*

- реакции следует проводить на холоде (при нагревании улетучивается йод и снижается чувствительность индикатора);
- нельзя титровать в щелочной среде ( $\text{pH} < 9$ ), так как протекает реакция



а  $\text{IO}^-$ -ионы окисляют тиосульфат не до тетратионат-иона, а до сульфат-иона;

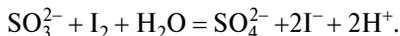
- в растворе должен присутствовать избыток  $\text{KI}$ , который необходим для растворения йода;
- реакции протекают медленно, и необходимо некоторое время для их протекания;
- желательно, чтобы реакции протекали в темноте, так как свет ускоряет реакцию



что приводит к искажению результатов титрования.

*Йодометрический метод используется для определения:*

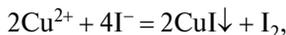
- *восстановителей*, например определение сульфитов по реакции



Казалось бы, что раствор сульфита следует титровать раствором йода, однако в данном случае используют метод обратного титрования (или титрования по избытку): к определяемому раствору сульфита добавляют точно известное количество стандартного раствора йода, а спустя 5 мин оттитровывают его избыток стандартным раствором тиосульфата натрия. Использование обратного титрования необходимо из-за невысокой скорости реакции;

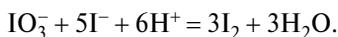
– *окислителей*, например определение меди (II), железа (III), глюкозы, активного хлора в белильной извести.

Определение меди проводят методом заместительного титрования, и оно основано на реакции



в которой медь (II) выступает в качестве окислителя. В результате окисления йодид-ионов образуется йод, количество которого определяют, оттитровывая его раствором тиосульфата натрия. Количество тиосульфата натрия эквивалентно количеству выделившегося йода, которое, в свою очередь, эквивалентно и количеству меди (II), вступившей в реакцию. Таким образом, по объему раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшего на титрование йода, рассчитывают количество вступившей в реакцию меди (II);

– *сильных кислот*:



В данной реакции расходуются  $\text{H}^+$ -ионы и выделяется эквивалентное их количеству количество йода, который оттитровывают тиосульфатом натрия.

Достоинства метода: специфический индикатор и возможность определения огромного числа окислителей и восстановителей.

Существует еще целый ряд титриметрических методов, основанных на окислительно-восстановительных реакциях (цериметрия, броматометрия, ванадатометрия и др.), но в данном пособии они не рассматриваются.

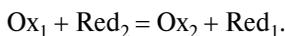
### 8.5.5. Кривые титрования

При окислительно-восстановительном титровании в растворе протекают полуреакции



Любой участник этих полуреакций может быть как титрантом, так и титруемым веществом. Так, если титрантом является  $\text{Ox}_1$ , то титруемое вещество –  $\text{Red}_2$ . Если титрант –  $\text{Ox}_2$ , то титруемое вещество –  $\text{Red}_1$ . И наоборот, в качестве титрантов могут выступать  $\text{Red}_1$  или  $\text{Red}_2$ , а титруемыми веществами будут  $\text{Ox}_2$  и  $\text{Ox}_1$  соответственно.

При титровании между титрантом и титруемым веществом протекает реакция



После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие и система приобретает потенциал  $E$ , зависящий от соотношения концентраций исходных веществ и продуктов. Поэтому логично в качестве изменяющегося параметра при построении кривых титрования использовать потенциал системы, т. е. кривые титрования в методе окисления восстановления — это графическое изображение зависимости изменения потенциала системы в процессе титрования от объема добавленного титранта или от степени оттитрованности. В настоящем пособии расчет кривых окислительно-восстановительного титрования не рассматривается, но ниже приведена формула расчета потенциала системы в точке эквивалентности (8.11):

$$E_{т.э} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}, \quad (8.11)$$

( $E_1^0$  и  $E_2^0$  — стандартные потенциалы полуреакций (8.9) и (8.10), а  $n_1$  и  $n_2$  — количество электронов, участвующих в данных полуреакциях). Пример кривой титрования представлен на рис. 8.3.

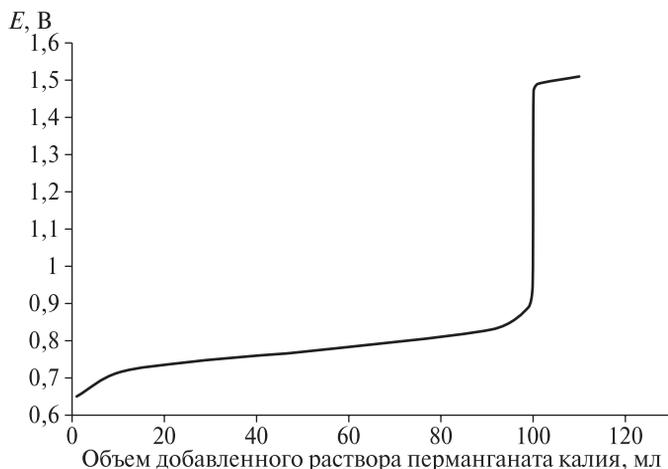


Рис. 8.3. Кривая титрования 0,1 Н раствора сульфата железа (II) 0,1 Н раствором перманганата калия в 1 М  $H_2SO_4$

Кривая имеет такой же вид, что и кривые кислотно-основного титрования (вблизи точки эквивалентности наблюдается резкий скачок потенциала). Наличие скачка на кривой используется для точного фиксирования точки эквивалентности с помощью индикаторов.

В случае титрования восстановителя окислителем (как на рис. 8.2) кривая титрования «идет» снизу вверх: потенциал системы в процессе титрования возрастает. При титровании окислителя восстановителем потенциал уменьшается и кривая «идет» сверху вниз. Следует отметить, что в приведенном примере (см. рис. 8.2) точка эквивалентности лежит не в середине скачка (как в кислотно-основном титровании), так как в этой реакции стехиометрические коэффициенты не равны друг другу.

Вид кривых окислительно-восстановительного титрования обычно не зависит от разбавления раствора, поскольку в уравнение Нернста входит отношение концентраций окисленной и восстановленной форм, которое с разбавлением не меняется. В окислительно-восстановительном титровании пользуются более разбавленными растворами. Но это справедливо, если стехиометрические коэффициенты для окисленной и восстановленной форм одинаковы.

### **Факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования**

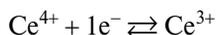
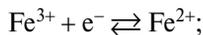
*Природа титруемого вещества и титранта.* Чем больше разность стандартных потенциалов титруемого вещества и титранта, тем больше скачок титрования.

*Величина рН.* Если в полуреакциях окисления-восстановления участвуют ионы водорода, их концентрация входит в уравнение Нернста и, следовательно, влияет на величину скачка титрования.

*Конкурирующие реакции комплексообразования с участием окисленной или восстановленной форм.*

### **Пример 8.1.**

*Рассчитать потенциал системы в точке эквивалентности при титровании ионов железа (II) ионами церия (IV). Стандартные потенциалы полуреакций*



*равны:*  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 = 1,77 \text{ В}$ .

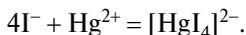
В процессе титрования протекает реакция  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$  (титрование восстановителя окислителем).

Рассчитаем потенциал системы в точке эквивалентности по формуле (8.11):

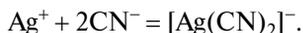
$$E_{\text{т.э}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} = \frac{1 \cdot 0,77 + 1 \cdot 1,77}{2} = 1,27 \text{ В}.$$

## 8.6. Методы комплексообразования в титриметрии

**Комплексометрическое титрование** – группа титриметрических методов, основанных на реакциях образования растворимых в воде комплексных соединений. Метод известен более 150 лет. В 1834 г. предложен метод определения ртути по реакции



В 1854 г. Либих предложил использовать метод для определения цианидов:

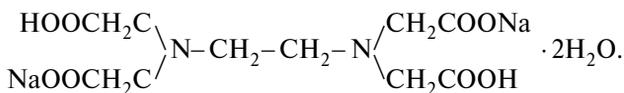


Из огромного числа реакций комплексообразования ионов металлов с монодентатными лигандами всего лишь несколько подходят для титриметрии (образование комплексов ртути (II) – основа меркуриметрии, а также цианидометрии, фторидометрии). Причина столь редкого использования монодентатных лигандов – при взаимодействии с ними ионы металлов образуют не один, а несколько комплексов. Если устойчивость этих комплексов отличается незначительно, то в процессе титрования концентрация ионов металла будет меняться плавно, а значит, скачки титрования будут отсутствовать. Для появления скачка титрования необходимо, чтобы устойчивость одного из образующихся комплексов заметно отличалась от устойчивости других.

Применение неорганических лигандов ограничено также и тем, что не все металлы образуют комплексы с ними. Значение указанных методов резко упало с появлением комплексонов. Появились более быстрые и надежные методы комплексонометрического титрования.

Полидентатные хелатообразующие лиганды, как правило, взаимодействуют с катионами металлов с образованием единственного комплекса с соотношением компонентов 1 : 1. Кроме того, вследствие хелатного эффекта комплексы катионов металлов с такими лигандами более устойчивы, чем комплексы с монодентатными лигандами. Среди хелатообразующих лигандов наибольшее значение имеют полиаминокарбоновые кислоты.

Комплексонометрическое титрование основано на реакции между ионами металла и полиаминокарбоновыми кислотами (комплексонами). Чаще всего в качестве титранта используют этилендиаминтетрауксусную кислоту или ее двунатриевую соль (ЭДТА, комплексон III, трилон Б (торговое название)):

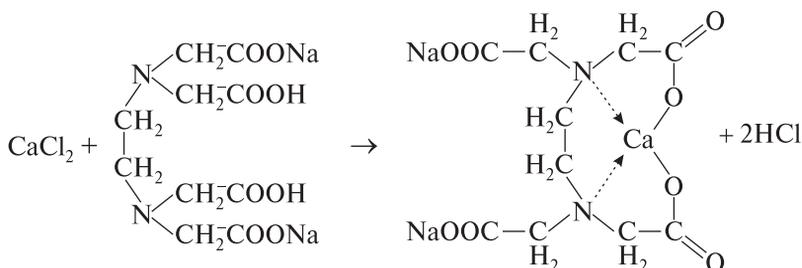


ЭДТА впервые была получена в середине 30-х гг. XX в. в Германии и использовалась для умягчения воды.

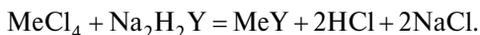
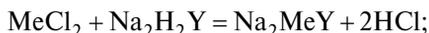
Из графической записи формулы ЭДТА видно, что молекула содержит карбоксильные группы (-COOH) и аминный азот ( $\equiv \text{N}$ ). Таким образом, процесс образования внутрикомплексных солей при взаимодействии комплексонов с ионами металлов идет за счет:

- 1) замещения активных атомов водорода в карбоксильных группах (образования ионных связей);
- 2) взаимодействия ионов металла с аминным азотом с образованием донорно-акцепторной (координационной) связи.

Это хорошо видно на примере схемы реакции ЭДТА с ионом металла ( $\text{Ca}^{2+}$ ):



В различных условиях почти со всеми катионами металлов трилон Б образует комплексные соединения в соотношении 1 : 1. При этом схемы протекающих реакций можно представить уравнениями



*Достоинства ЭДТА:*

- образует комплексы с большинством ионов металлов;
- образуются прочные комплексы;
- комплексообразование идет быстро;
- отсутствует ступенчатое комплексообразование (образуются комплексные соединения в соотношении 1 : 1);
- сильное влияние pH на процесс комплексообразования с ионами металлов, что дает возможность управлять процессом. Чем прочнее

комплексы ионов металлов с ЭДТА, тем в более кислой среде можно проводить титрование.

Комплексонометрическое титрование может быть осуществлено в прямом, обратном и косвенном вариантах.

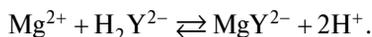
*Прямое титрование.* Анализируемый раствор, содержащий ионы определяемого металла, непосредственно титруют рабочим раствором трилона Б, фиксирование точки эквивалентности осуществляют в присутствии металл-индикаторов. Способом прямого титрования можно определять  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и другие катионы.

*Обратное титрование.* К анализируемому раствору прибавляют, заведомо в избытке, точно измеренный объем рабочего раствора трилона Б. Для завершения реакции комплексообразования раствор нагревают, а затем охлаждают. Избыток комплексона, находящийся в охлажденном растворе, оттитровывают раствором  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{ZnSO}_4$ . Точку эквивалентности устанавливают с помощью металл-индикатора, реагирующего на ионы  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ . Способом обратного титрования определяют содержание катионов в нерастворимых в воде осадках ( $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Mg}^{2+}$  в  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ;  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\text{PbSO}_4$  и т. д.), а также  $\text{Al}^{3+}$ .

*Заместительное титрование.* К анализируемому раствору, содержащему определяемые ионы металла, добавляют магниевый комплекс  $\text{MgY}^{2-}$ . Поскольку он менее устойчив, чем комплекс определяемого иона металла с комплексоном, то идет реакция замещения и выделяется ион  $\text{Mg}^{2+}$ :



Затем ион  $\text{Mg}^{2+}$  оттитровывают трилоном Б в присутствии эриохрома черного Т:



По объему раствора ЭДТА, затраченному на титрование, рассчитывают массу определяемого иона металла. Такой способ титрования возможен только в случае, если комплексные соединения определяемых металлов устойчивее магниевого комплекса.

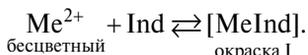
В комплексонометрическом титровании применяют различные методы индикации точки эквивалентности. Это в первую очередь методы с применением металлоиндикаторов (металлохромных индикаторов).

Металлохромные индикаторы — это вещества, образующие с ионами металлов комплексные соединения, окраска которых отличается от окраски свободного индикатора. Металлоиндикаторы могут приме-

няться как в растворенном, так и в твердом виде. Из-за нестойкости их растворов индикаторы чаще применяют в виде порошка, содержащего в себе индифферентные «наполнители», а именно NaCl и KCl. Соотношение индикатора и «наполнителя» составляет 1 : 200. На одно титрование берут около 20–30 мг этого порошка.

*Металлохромные индикаторы* по своей природе являются органическими красителями, чаще всего кислотами, способными образовывать комплексные соединения. При взаимодействии с ионами металлов они образуют комплексы менее устойчивые, чем комплексы металлов с комплексонами, что позволяет применять их для фиксирования точки эквивалентности.

Представим схематически (без учета зарядов) реакции, протекающие при комплексонометрическом титровании. Обычно к анализируемому раствору соли металла прибавляют сухой индикатор Ind, имеющий свою персональную окраску, который вступает в реакцию с ионами металла  $Me^{2+}$ , образуя комплексное соединение  $[MeInd]$  с окраской I.



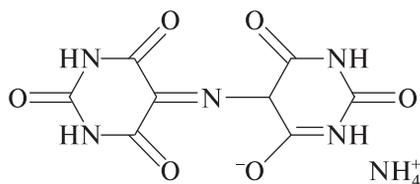
Затем раствор титруют комплексоном, в результате этого идет образование устойчивого соединения металла с комплексоном. Каждая последующая порция титранта разрушает менее устойчивый комплекс металла с индикатором. Вблизи точки эквивалентности последние порции ЭДТА разрушают комплекс  $[MeInd]$  и образуют более устойчивый комплекс  $[MeY]^{2-}$ :



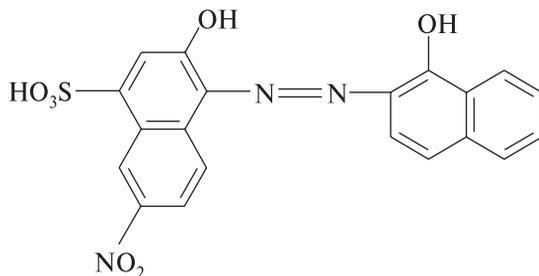
При этом высвобождается индикатор и, соответственно, изменяется окраска раствора. Раствор приобретает цвет ионной формы индикатора  $Ind^-$  (окраска II), так как титрование ведется в щелочной среде. Этот переход вблизи момента эквивалентности должен произойти достаточно быстро, что возможно только при условии, если константа устойчивости комплекса  $[MeY^{2-}]$  будет в 10–100 раз больше константы устойчивости комплекса  $[MeInd]$ .

В качестве индикаторов при титровании в кислых средах применяют ксиленоловый оранжевый (I), пиридилазорезорцин (ПАР), пиридилазонафтол (ПАН). В щелочной среде чаще всего используют мурексид (II) и хромоген (III).

Мурексид – аммонийная соль пурпуровой кислоты. При pH = 9 окраска изменяется от красно-оранжевой до фиолетовой; применяется (в сухом виде) для определения ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .



Хромоген черный, эриохром черный Т – слабая кислота; при pH 7–11 ионы синего цвета; его комплексы с металлами красного цвета. Применяется для определения ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .



В водном растворе неустойчив, используется в виде смеси с NaCl (наполнитель, консервант) 1 : 100–1 : 200.

Метод комплексонометрического титрования характеризуется быстротой, хорошей точностью (погрешность – 0,2–0,5 %) и в ряде случаев достаточной селективностью в зависимости от условий эксперимента.

Методом комплексонометрического титрования можно определять большое количество известных ионов, проводить анализ различных сплавов и минералов. Широко применяют комплексонометрию при анализе воды, солей металлов, а также их смесей. Смесей солей металлов можно анализировать, если константы устойчивости их комплексов с комплексонами различаются на 4–5 порядков. Комплексонометрию можно использовать для определения анионов, осаждаемых катионами, если эти катионы можно оттитровать комплексонами.

Комплексонометрическое титрование используют при анализе сплавов, лекарственных препаратов, для определения жесткости воды, контроля показателей качества сырья, полуфабрикатов и готовой продук-

ции. Этим методом определяют содержание кальция и магния в молоке и молочных продуктах, жирах, мясе, мясных продуктах.

*Жесткость* указывает на количество присутствующих в воде солей кальция и магния. Для численного выражения жесткости воды указывают концентрацию в ней катионов кальция и магния. Рекомендованная единица СИ для измерения концентрации — моль на кубический метр (моль/м<sup>3</sup>), однако на практике для измерения жесткости используются градусы жесткости (°Ж) и миллиграмм-эквиваленты на литр (мг-экв/л). Один градус приравнивается к 1 мг-экв/л. Один мг-экв/л соответствует содержанию в литре воды 20,04 миллиграмма Са<sup>2+</sup> или 12,16 миллиграмма Mg<sup>2+</sup> (атомная масса, деленная на валентность).

По принятым в нашей стране нормам если в литре воды содержится 2 мг-экв и менее солей кальция и магния, она считается мягкой. Если более 10 мг-экв/л — ее называют жесткой. Вода, количество минералов в которой расположено в диапазоне от 2 до 10 мг-экв/л, считается водой средней жесткости.

Не всякая вода средней жесткости подходит для регулярного употребления внутрь. Так, например, норматив по СанПиН «Требования к питьевой воде, расфасованной в емкости» не допускает содержания солей в жидкости на уровне более 7 мг-экв/л.

Жесткость воды легко и надежно определяется комплексонометрическим титрованием.

# 9 ПОГРЕШНОСТИ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

## 9.1. Аналитический сигнал. Методы расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала

Химический анализ, как правило, является многостадийным процессом, включающим пробоотбор, разложение пробы, разделение компонентов, концентрирование и пр. Заключительная стадия анализа включает измерение аналитического сигнала (оптическая плотность, масса, объем, сила электрического тока, потенциал электрода), с величиной которого корреляционно связано содержание определяемого компонента и расчет результатов определения.

*Аналитический сигнал* – среднее значение измерения физической величины в заключительной стадии анализа, функционально связанное с содержанием (концентрацией) определяемого компонента.

### Методы расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала

#### *Метод градуировочного графика*

При использовании этого метода готовят серию стандартных растворов с разными концентрациями. Затем для каждого приготовленного раствора в одинаковых условиях получают соответствующую величину аналитического сигнала и строят график зависимости величины аналитического сигнала ( $y$ ) от концентрации ( $C$ ) – градуировочный график (рис. 9.1). Величина  $a$  соответствует сигналу контрольного опыта. Коэффициент  $k$ , равный тангенсу угла наклона прямой ( $\alpha$ ), называется *коэффициентом чувствительности*.

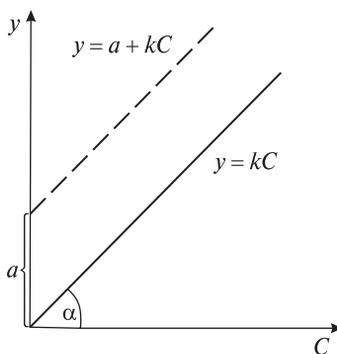


Рис. 9.1. Градуировочный график

Если полученная линейная градуировочная зависимость не проходит через начало координат, она описывается уравнением

$$y = a + kC. \quad (9.1)$$

В случае если прямая проходит через начало координат, коэффициент  $a = 0$  и уравнение приобретает вид

$$y = kC. \quad (9.2)$$

Если при построении градуировочного графика возникают затруднения из-за значительного разброса результатов, то уравнение градуировочной функции можно получить методом наименьших квадратов: коэффициенты  $a$  и  $k$  должны быть такими, чтобы сумма квадратов разностей между экспериментальными и рассчитанными по полученному уравнению значениями была минимальной. Согласно методу наименьших квадратов коэффициенты  $a$  и  $k$  рассчитываются по следующим формулам:

$$k = \frac{\sum xy - n\bar{x}\bar{y}}{\sum x^2 - n\bar{x}^2}, \quad (9.3)$$

$$a = \frac{\sum y - k \sum x}{n}. \quad (9.4)$$

Если градуировочная функция описывается уравнением  $y = kC$ , то для расчета ее углового коэффициента используется формула

$$k = \frac{\sum xy}{\sum x^2}. \quad (9.5)$$

Для минимизации погрешности градуировочный график следует строить таким образом, чтобы неизвестная концентрация вещества попадала примерно в его середину.

*Метод стандартных растворов (стандартов)*

*Метод одного стандарта* используют в том случае, если уравнение зависимости величины аналитического сигнала от концентрации имеет вид  $y = kC$ . Измеряют величину аналитического сигнала ( $y_{СТ}$ ) для раствора с известной концентрацией вещества ( $C_{СТ}$ ) и величину аналитического сигнала ( $y_X$ ) для раствора с неизвестной концентрацией вещества ( $C_X$ ). Расчет проводят по формуле

$$C_X = \frac{C_{СТ} y_X}{y_{СТ}}. \quad (9.6)$$

Концентрацию стандартного раствора подбирают таким образом, чтобы аналитические сигналы для стандартного и исследуемого растворов имели максимально близкие значения.

*Метод двух стандартов (ограничивающих растворов)* используют, если уравнение зависимости величины аналитического сигнала от концентрации имеет вид  $y = a + kC$ . Измеряют величины аналитических сигналов для двух стандартных растворов с разными концентрациями вещества ( $C_1$  и  $C_2$ ) такими, что в сравнении с предполагаемой неизвестной концентрацией ( $C_X$ )

$$C_2 > C_X; \quad C_1 < C_X.$$

Неизвестную концентрацию рассчитывают по формуле

$$C_X = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(y_X - y_1)}{y_2 - y_1}. \quad (9.7)$$

*Метод добавок* используется, если при определении содержания компонента необходимо учесть влияние матрицы на величину аналитического сигнала. Метод добавок не учитывает сигнал фона, т. е. может применяться только в том случае, если зависимость величины аналитического сигнала от концентрации описывается линейным уравнением без свободного члена ( $y = kC$ ).

*Расчетный метод добавок:* измеряют величину аналитического сигнала ( $y_X$ ) для пробы с неизвестной концентрацией вещества ( $C_X$ ); затем к данной пробе добавляют точное количество определяемого компонента и снова измеряют величину аналитического сигнала ( $y_{доб}$ ). Концентрацию определяемого компонента в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$C_X = C_{доб} \frac{y_X}{y_{доб} - y_X}. \quad (9.8)$$

Если необходимо учесть разбавление раствора, то расчет проводят по формуле

$$C_X = \frac{C_{доб} V_{доб} y_X}{(V_{доб} + V_X) y_{доб} - V_X y_X}. \quad (9.9)$$

*Графический метод добавок*

В несколько одинаковых порций (аликвот) анализируемой пробы вносят различные точные количества определяемого компонента; одну аликвоту оставляют без добавки. Измеряют величину аналитического сигнала для каж-

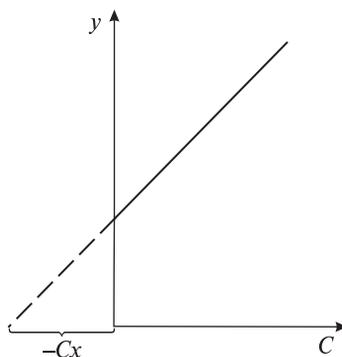


Рис. 9.2. Графический метод добавок

дой аликвоты. Строят график зависимости величины полученного сигнала от концентрации добавки и экстраполируют его до пересечения с осью абсцисс. Величина отрезка, отсекаемого этой прямой на оси абсцисс влево от нуля координат, соответствует неизвестной концентрации ( $C_X$ ) определяемого компонента (рис. 9.2).

## 9.2. Погрешности измерений

Каждая из стадий аналитического определения характеризуется своей погрешностью, которая входит в общую погрешность анализа.

По способу выражения различают абсолютные и относительные погрешности.

*Абсолютная погрешность* ( $\Delta x_i$ ) – это разница между экспериментальным ( $x_i$ ) и истинным ( $x_{\text{ист}}$ ) значением измеряемой величины:

$$\Delta x_i = x_i - x_{\text{ист}}$$

*Относительная погрешность* ( $D$ ) – это отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины:

$$D = \frac{|x_i - x_{\text{ист}}|}{x_{\text{ист}}} \text{ или } D, \% = \frac{|x_i - x_{\text{ист}}|}{x_{\text{ист}}} \cdot 100 \%$$

В зависимости от причины возникновения различают систематические, случайные погрешности и промахи.

*Систематическая погрешность* – погрешность, которая при всех измерениях одной и той же величины остается постоянной или изменяется по постоянно действующему закону. Систематическая погрешность обусловлена постоянно действующей причиной и оказывает от опыта к опыту постоянное влияние на результаты анализа, завышая или занижая их, т. е. знак систематической погрешности от опыта к опыту не меняется. Такие погрешности можно выявить, устранить или учесть при расчетах. Мерой систематической погрешности принято считать разность между средним значением определенной величины и ее истинным значением:

$$\Delta x_c = \bar{x} - x_{\text{ист}}; \bar{x} = \sum \frac{x_i}{n}$$

Основными источниками систематических погрешностей являются применяемые приборы и реактивы, методические ошибки, а также индивидуальные особенности химика-аналитика. Например, источником систематической погрешности может быть применение непроверенных разновесов, неоткалиброванных весов, неправильно граду-

ированной мерной посуды и т. д.; применение реактива, содержащего определяемый компонент или мешающую примесь.

Систематические погрешности можно уменьшить или учесть. Например, тщательная предварительная очистка реактива уменьшает погрешность, вызванную наличием определяемого компонента или мешающих примесей, практически до нуля.

Систематические погрешности можно существенно уменьшить введением поправок. Например, раствор приготовлен при 15 °С, а используется при 25 °С. Введение поправки на тепловое расширение (0,2 %) учитывает данную систематическую погрешность.

Поправки находят при калибровке или сравнении полученных результатов с показаниями другого прибора, имеющего более высокий класс точности и заведомо меньшую систематическую погрешность.

Систематические погрешности должны быть обнаружены и учтены в первую очередь, поскольку оценка случайной погрешности имеет смысл в отсутствие систематической или если случайная погрешность превышает систематическую.

*Случайная погрешность* – погрешность, которая при повторных измерениях изменяется случайным образом. Причины случайных погрешностей неизвестны. Они возникают в результате неконтролируемых изменений в условиях измерения, и их величина изменяется от опыта к опыту случайным образом. Знак случайной погрешности в серии измерений не остается постоянным.

Случайные погрешности характеризуют разброс результатов в серии измерений и определяют воспроизводимость измерений или метода. Их нельзя измерить и учесть, но можно оценить по законам математической статистики.

*Промах (грубая погрешность)* – погрешность, значительно отличающаяся от ожидаемой и делающая результат анализа недостоверным. Причина грубых погрешностей – неправильная работа исполнителя (потеря раствора с осадком при фильтровании, потеря осадка при прокаливании, взвешивании и т. д.).

### 9.3. Статистическая обработка результатов

Центральным понятием математической статистики является *случайная величина* – измеряемая по ходу опыта численная характеристика, принимающая только одно возможное и неизвестное заранее значение вследствие воздействия различных факторов, которые не могут быть заранее учтены.

Предмет статистической обработки результатов аналитических определений — случайные погрешности анализа. Результаты нескольких параллельных определений практически никогда не совпадают; они рассеиваются вокруг некоторого среднего значения.

В аналитической химии число параллельных определений обычно невелико, и совокупность полученных результатов называют *выборочной совокупностью* или *случайной выборкой*. Среднее значение результатов случайной выборки называют *выборочным средним*. Методами статистического анализа можно по результатам случайной выборки оценить параметры генеральной совокупности (совокупности всех наблюдений, мыслимых при данных условиях) и таким образом найти наиболее вероятное значение содержания компонента в пробе.

Численное значение единичного определения называют *вариантой* ( $x$ ). Некоторое число вариантов  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , т. е. результаты параллельных определений компонента в пробе одним и тем же методом, образует совокупность вариант. Сумму вариант, деленную на число вариант (объем выборки), называют *выборочным средним*:

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

Разность между отдельным результатом и средним значением называют *случайным отклонением* или *единичным отклонением* ( $d_i$ ):

$$d_i = x_i - \bar{x}.$$

Выборочное стандартное отклонение отдельного определения ( $S$ ) рассчитывают по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (9.10)$$

Стандартное отклонение представляет собой количественную меру воспроизводимости, т. е. степени близости отдельных результатов к среднему значению.

Квадрат стандартного отклонения называют *дисперсией* ( $S^2$ ):

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad (9.11)$$

Если число наблюдений очень велико, величина  $S$  стремится к некоторому постоянному значению  $\sigma$ , которое можно назвать статистическим пределом  $S$ :

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S.$$

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК в качестве меры относительной случайной погрешности принято использовать относительное стандартное отклонение, выражаемое в долях определяемой величины:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}.$$

Использование стандартного отклонения в качестве метрологической характеристики химического анализа удобно тем, что оно не зависит от единицы измерения определяемой величины.

Для оценки воспроизводимости вычисляют выборочную дисперсию среднего значения и стандартное отклонение среднего результата:

$$S_{\bar{x}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}, \quad S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}. \quad (9.12)$$

Дисперсия среднего значения в  $n$  раз меньше дисперсии единичного результата химического анализа. Таким образом, чем больше объем выборки  $n$ , тем ближе  $\bar{x}$  к истинному значению.

### Нормальное распределение

Как следует из математической статистики, случайная величина считается заданной, если известна ее функция распределения. Интегральная функция распределения  $F(x)$  — вероятность того, что случайная величина  $x$  принимает любые значения меньше заданной величины  $a$ :

$$F(x) = P(x < a).$$

Дифференциальная функция распределения случайной величины, или функция *плотности вероятности*, является производной интегральной функции и определяется соотношением

$$\varphi(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{P(x_a < x < x_b)}{\Delta x}.$$

Данные большинства аналитических определений подчиняются закону нормального распределения (распределения Гаусса). Плотность вероятности нормально распределенной величины описывается уравнением

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (9.13)$$

где  $\mu$  – математическое ожидание, представляющее собой предел, к которому стремится  $\bar{x}$  при неограниченном увеличении объема выборки. При отсутствии систематических погрешностей  $\mu = x_{\text{ист}}$ .

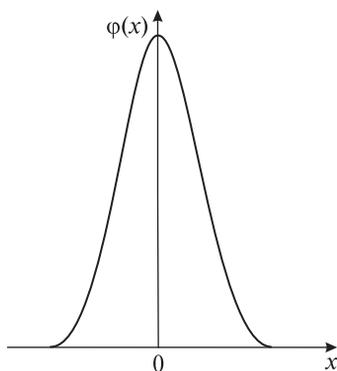


Рис. 9.3. Кривая нормального распределения

Графическое изображение нормального распределения называется кривой Гаусса или кривой нормального распределения (рис. 9.3). Она является экспериментальной и построена по результатам очень большого числа наблюдений.

Вероятность получения результата анализа, который будет находиться вне пределов указанной области значений  $\bar{x} \pm k\sigma$ , называют *уровнем значимости*  $\alpha$ :

$$\alpha = 1 - P,$$

где  $P$  – доверительная вероятность.

Закон нормального распределения применим для статистической обработки результатов химического анализа только в случае, когда выполняется большое число измерений одной величины ( $n > 50$ ). При небольшом количестве параллельных измерений применение закона нормального распределения приводит к заниженным значениям погрешности: в соответствии с ним вероятность появления малых погрешностей значительно больше, чем вероятность появления больших, поэтому при небольшом числе параллельных проб большие погрешности обычно не появляются, что и приводит к занижению погрешности.

### Распределение Стьюдента

Для обработки результатов небольшого количества параллельных измерений ( $n < 20$ ) в химическом анализе применяют распределение Стьюдента ( $t$ -распределение), которое связывает между собой три основные характеристики выборочной совокупности: ширину доверительного интервала, соответствующую ему доверительную вероятность и объем выборки, или число степеней свободы выборки.

Степень приближения выборочной дисперсии к генеральной зависит от числа степеней свободы  $f$ , определяемого как

$$f = n - 1, \quad (9.14)$$

где  $n$  – число измерений, равное числу параллельных проб.

*Распределение Стьюдента* – это распределение нормированной случайной величины  $t$  (коэффициента Стьюдента):

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{S_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{S/\sqrt{n}}. \quad (9.15)$$

Как и нормальное распределение,  $t$ -распределение симметрично и имеет максимум при том же значении абсциссы, что и при нормальном распределении. Однако такие характеристики кривой  $t$ -распределения, как высота и ширина, зависят от числа степеней свободы, т. е. от числа измерений: чем меньше число степеней свободы, тем больше рассеяние результатов (рис. 9.4).

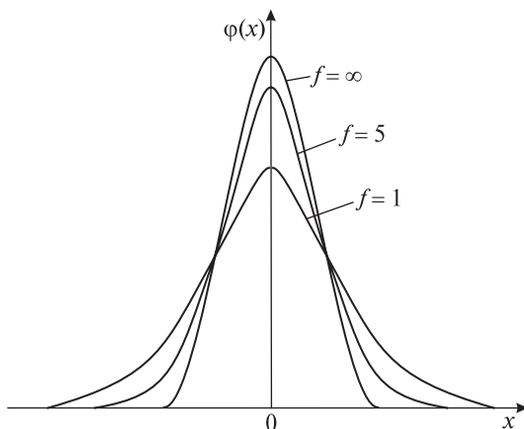


Рис. 9.4. Кривые  $t$ -распределения при различных значениях  $f$

При  $f \rightarrow \infty$   $t$ -распределение переходит в нормальное распределение. Практически эта разница становится малозаметной уже при  $f \geq 20$ .

Численные значения коэффициента  $t$  при различных  $P$  и  $f$  приведены в табл. П1.

Относительное стандартное отклонение (мера относительной случайной погрешности) рассчитывается по формуле

$$S_r = \pm \frac{t S_{\bar{x}}}{\bar{x}} = \pm t \frac{S}{\bar{x} \sqrt{n}}. \quad (9.16)$$

При заданной доверительной вероятности  $P$  доверительный интервал составляет

$$\bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}. \quad (9.17)$$

Как показывает данное уравнение, чем больше число определений  $n$ , тем меньше доверительный интервал при данной доверительной вероятности, т. е. тем выше точность анализа. Например, при  $P = 95\%$  доверительный интервал составляет:

– для двух параллельных определений  $\pm \frac{12,71}{\sqrt{2}} S = \pm 9S$ ;

– для трех определений:  $\pm \frac{4,30}{\sqrt{3}} S = \pm 2,5S$ ;

– для четырех определений:  $\pm \frac{3,18}{\sqrt{4}} S = \pm 1,6S$ ;

– для пяти определений:  $\pm \frac{2,78}{\sqrt{5}} S = \pm 1,24S$ .

Как видно, наиболее эффективное влияние на доверительный интервал оказывает увеличение числа параллельных определений до 4–5; дальнейшее увеличение числа параллельных проб оказывает значительно меньшее влияние. Поэтому больше четырех параллельных определений выполняют только в специальных случаях, например в некоторых арбитражных анализах.

### **Обнаружение и исключение промахов. Пример статистической обработки результатов**

В ряду нескольких параллельных определений нередко обнаруживается результат анализа, резко отличающийся от других результатов и от среднего арифметического всей серии. Произвольное отбрасывание измерения, которое является «слишком» высоким или «слишком» низким, может существенно исказить результат анализа, так же как и включение ошибочных данных в расчет среднего арифметического.

Для решения вопроса об исключении из серии выпадающего результата существует ряд приемов. Простейший из них, применяемый при  $n \geq 5$ , заключается в отбрасывании наибольшего и наименьшего результатов.

Более строгий подход основан на использовании статистических критериев, в частности  $Q$ -критерия. Его находят как отношение разности между выпадающим и ближайшим к нему результатом к размаху варьирования (диапазон выборки – разность между максимальным и минимальными значениями выборки):

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{|x_{\text{вып}} - x_{\text{ближ}}|}{|x_{\text{max}} - x_{\text{min}}|}. \quad (9.18)$$

Полученное значение  $Q_{\text{эксп}}$  сравнивают с табличным (табл. П2) значением  $Q$ -критерия (так называемым критическим значением  $Q_{\text{крит}}$ ) при заданных доверительных вероятностях и числе результатов (степеней свободы). Если  $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$ , выпадающий результат исключают, и наоборот, если  $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$ , результат исключать нельзя – он принадлежит выборке.

Если выборка очень мала ( $n = 3$ ), следует провести дополнительные измерения и включить их в выборку.

#### *Пример оценки промаха*

Получены следующие результаты определения меди в латуни (%): 12,29; 12,24; 12,48; 12,20 ( $P = 0,90$ ). Проверяем результат 12,48.

$$Q_{\text{эксп}} = \frac{|12,48 - 12,29|}{|12,48 - 12,20|} = 0,68.$$

При  $n = 4$  и  $P = 0,90$   $Q_{\text{крит}} = 0,76$ ;  $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$ , следовательно, результат 12,48 следует оставить в выборке.

После оценки промаха можно найти доверительный интервал определения меди.

Рассчитываем среднее:

$$\bar{x} = \frac{12,29 + 12,24 + 12,48 + 12,20}{4} = 12,30 \%$$

Находим единичные отклонения от среднего:  $|x_i - \bar{x}|$ :

$$12,30 - 12,29 = 0,01;$$

$$12,30 - 12,24 = 0,06;$$

$$12,48 - 12,30 = 0,18;$$

$$12,30 - 12,20 = 0,10.$$

Рассчитываем стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{(0,01)^2 + (0,06)^2 + (0,18)^2 + (0,10)^2}{4 - 1}} = 0,12.$$

При  $P = 0,90$  доверительный интервал составит

$$\bar{x} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}} = 12,30 \pm \frac{2,35 \cdot 0,12}{2} = (12,30 \pm 0,14) \%$$

#### **Сравнение выборок**

С помощью методов математической статистики можно провести сравнение результатов различных испытаний, например анализа одно-

го объекта двумя разными методами, в разных лабораториях и т. д. Для этого сравнивают дисперсии и средние значения двух выборочных совокупностей.

Проверка принадлежности двух выборок одной совокупности по воспроизводимости производится с помощью  $F$ -критерия (критерия Фишера). Пусть две выборочные совокупности имеют дисперсии  $S_1^2$  и  $S_2^2$  ( $S_1^2 < S_2^2$ ) и число степеней свободы соответственно  $f_1$  и  $f_2$ . Находят  $F_{\text{эксп}}$ , равный отношению большей дисперсии к меньшей:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{S_2^2}{S_1^2}.$$

Сравнивают найденное значение  $F_{\text{эксп}}$  с табличным значением (табл. ПЗ) при заданной доверительной вероятности и числе степеней свободы в выборках ( $f_1, f_2$ ). Если  $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$ , то между дисперсиями существует значимое расхождение и выборки отличаются по воспроизводимости. Если экспериментальный  $F$ -критерий меньше табличного, то выборки следует объединить.

При незначимой разнице дисперсий сравнивают средние значения  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$ , т. е. определяют, есть ли статистически значимая разница в результатах двух серий определений. Сравнение средних позволяет решить ряд важных задач, например выявить систематическую погрешность измерения на разных приборах, установить идентичность материалов и др.

Рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий  $\bar{S}^2$  и экспериментальное значение  $t$ -критерия:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_{\bar{x}_1}^2 + (n_2 - 1)S_{\bar{x}_2}^2}{n_1 + n_2 - 2},$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}.$$

Если найденное по этой формуле значение  $t$  будет превышать табличную величину  $t$  (см. табл. П1) при заданном уровне доверительной вероятности и числе степеней свободы  $f = n_1 + n_2 - 2$ , то различие между  $\bar{x}_1$  и  $\bar{x}_2$  значимо и результаты объединять нельзя (расхождение указывает на возможность допущения в одном из методов систематической погрешности). Если  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$ , то средние результаты не имеют значимых различий и их можно объединять в единую выборочную совокупность.

## 9.4. Приближенные вычисления и значащие цифры

Поскольку аналитические определения совершаются с определенными погрешностями, то большинство величин, используемых в расчетах, является приближенными величинами (объем, концентрация раствора, масса навески и пр.). В записи приближенной величины принято приводить только значащие цифры.

*Значащими* являются все точно известные цифры, входящие в состав численной величины, и первая следующая (недостовверная) цифра. Так, например, величина 103,2 содержит четыре значащие цифры. Первые три из них – точные, последняя – недостаточна.

При определении количества значащих цифр, входящих в состав численной величины, используют следующие правила:

1) положение запятой не влияет на количество значащих цифр. Так, числа 1,032; 10,32; 103,2; и 1032 имеют одинаковое количество значащих цифр – четыре;

2) все нули, предшествующие первой ненулевой цифре, являются незначащими; все нули между ненулевыми цифрами являются значащими. Например, число 0,005 имеет одну значащую цифру, а число 5,005 – четыре;

3) нули, стоящие в конце числа, могут быть как значащими, так и незначащими. Нули, стоящие после запятой, являются значащими (иначе их просто не было бы смысла указывать). Например, в числе 50,00 – четыре значащие цифры. В числе 50 может быть одна значащая цифра, если нуль обозначает лишь порядок величины, или две, если это число может быть записано как  $50 \pm 1$ . Чтобы показать, какие из нулей, стоящих в конце числа, не являются значащими, величину записывают в виде числа, содержащего значащие цифры, умноженного на десять в соответствующей степени. Например, если в числе 1450 нуль означает порядок величины, то его следует записывать в виде  $1,45 \cdot 10^3$ .

При вычислениях с использованием приближенных величин следует соблюдать ряд правил, которые в большинстве случаев позволяют избежать ошибок при расчетах.

Сложение и вычитание подчиняются следующему правилу: сумма (разность) должна содержать столько же десятичных знаков, сколько содержится у числа с наименьшим их количеством.

*Сложение и вычитание можно проводить двумя способами.*

1. Перед проведением данных действий все числа округлить до одинакового количества десятичных знаков (но необязательно до одина-

кового количества значащих цифр) — такого же, как и у числа с минимальным количеством десятичных знаков.

Принцип округления: если первая цифра, следующая за округляемой, меньше 5, то округляемая цифра остается неизменной, если больше 5, то округляемая цифра увеличивается на 1. Если цифра, следующая за округляемой, точно равна 5, то четную округляемую цифру оставляют без изменений, а нечетную увеличивают на 1. Например, если необходимо провести округление до двух десятичных знаков, то число 10,5443 следует округлить до 10,54, число 10,5498 — до 10,55, а число 10,545 — до 10,54.

2. Вначале проводят сложение (вычитание) неокругленных чисел, а затем уже полученный ответ округляют до требуемого числа десятичных знаков.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему, например:

$$7,4 \cdot 10^4 + 1,15 \cdot 10^3 = 7,4 \cdot 10^4 + 0,115 \cdot 10^4 = 7,5 \cdot 10^4.$$

При умножении и делении в результате следует сохранять столько значащих цифр, сколько имеет приближенное данное с наименьшим их количеством. Например, если масса растворенного вещества равна 35,0 г, а масса раствора — 245,0 г, то массовую долю следует считать равной 0,143, а не 0,1429.

При возведении в квадрат в окончательном результате следует сохранять столько значащих цифр, сколько их имеет возводимое в степень приближенное число; при извлечении квадратного корня в результате следует сохранять столько значащих цифр, сколько их имеет подкоренное приближенное число.

При логарифмировании число значащих цифр увеличивают, например  $\lg 1 \cdot 10^{-3} = -3,0$ .

# 10 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Как уже говорилось, физико-химические методы анализа сочетают в себе черты химических и физических методов. При использовании таких методов с помощью специальных приборов измеряют физические свойства веществ, изменяющиеся в процессе протекания химической реакции. Например, молекулярная абсорбционная спектроскопия – метод, основанный на измерении оптической плотности раствора вещества, является физическим методом. Если же измеряемая оптическая плотность изменяется в процессе химической реакции (фотометрическое титрование), то метод анализа становится физико-химическим. Граница между физическими и физико-химическими методами часто оказывается условной, поэтому наиболее удобно разделение всех методов анализа на химические, к которым относят гравиметрию и титрование, и инструментальные.

***Инструментальные методы анализа классифицируют по свойствам, используемым для измерений:***

1) *спектроскопические (оптические)* (основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом: атомно-эмиссионная спектроскопия, фотометрия пламени, атомно-абсорбционная спектроскопия, молекулярная спектроскопия (молекулярно-абсорбционный анализ), инфракрасная спектроскопия, турбидиметрия и др.);

2) *электрометрические (электрохимические)* (основаны на измерении электрических параметров растворов веществ: потенциометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия и др.);

3) *резонансные* (основаны на использовании явления резонансного поглощения веществом электрического или магнитного поля);

4) *радиометрические* (основаны на измерении радиоактивности веществ или на использовании радиоактивных индикаторов);

5) *термические* (основаны на измерении тепловых эффектов, сопровождающих различные превращения веществ);

6) *масс-спектрометрические* (основаны на ионизации атомов и молекул определяемых веществ и последующем разделении образующихся ионов в магнитном и электрическом поле).

По этой классификации также выделяют хроматографические, ультразвуковые и другие группы методов.

В настоящем учебном пособии кратко рассмотрены потенциометрический, фотометрический и пламенно-эмиссионный методы анализа.

## 10.1. Электрохимические методы анализа. Потенциометрия

Электрохимические методы анализа 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.

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 чаще всего содержит два электрода, один из которых называется *индикаторным*. Второй электрод ячейки – *электрод сравнения* – элемент электрохимической цепи и используется для контроля потенциала индикаторного электрода.

Потенциометрия объединяет методы, основанные на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией, точнее, активностью потенциалоопределяющего компонента в растворе.

Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом, происходящим на границе раздела металл/раствор. При погружении, например, индифферентного электрода из благородного металла в раствор, содержащий окислительно-восстановительную (редокс) систему (пару), устанавливается динамическое равновесие, а электрод приобретает так называемый равновесный потенциал  $E$ .

Изменение ЭДС:

$$E = E_1 - E_2,$$

где  $E$  – электродвижущая сила (ЭДС);  $E_1$  и  $E_2$  – потенциалы электродов исследуемой цепи.

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

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}] \gamma_{\text{Ox}}}{[\text{Red}] \gamma_{\text{Red}}}, \quad (10.1)$$

где  $E^0$  – стандартный потенциал редокс-системы;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $F$  – постоянная Фарадея, равная 96 485 Кл/моль;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $a_{\text{Ox}}$ ,  $a_{\text{Red}}$  – активность окисленной и восстановленной форм редокс-системы;  $[\text{Ox}]$ ,  $[\text{Red}]$  – их равновесные концентрации;  $\gamma_{\text{Ox}}$ ,  $\gamma_{\text{Red}}$  – коэффициенты активности.

Подставляя  $T = 298$  и числовые значения констант в уравнение, получаем для 25 °С

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}] \gamma_{\text{Ox}}}{[\text{Red}] \gamma_{\text{Red}}}. \quad (10.2)$$

Однако потенциал отдельного электрода экспериментально определить невозможно. Относительные значения электродного потенциала находят, комбинируя данный электрод со стандартным водородным электродом, который является общепринятым международным стандартом. Потенциал водородного электрода принят равным нулю при всех температурах, поэтому потенциал данного электрода – это, в сущности, ЭДС элемента, состоящего из данного и стандартного водородных электродов.

Как уже упоминалось выше, конструктивно стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую слоем губчатой платины, омываемую газообразным водородом при давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм) и погруженную в раствор кислоты с активностью ионов  $\text{H}^+$ , равной единице. При работе водородного электрода протекает реакция



На практике вместо хрупкого и неудобного в работе водородного электрода применяют специальные стабильные электроды сравнения,

потенциал которых по отношению к стандартному водородному электроду точно известен.

В качестве электрода сравнения наиболее часто используют выпускаемый промышленностью хлоридсеребряный электрод, обратимый относительно хлорид-ионов; его потенциал равен 0,21 В (относительно стандартного водородного электрода). Хлоридсеребряный электрод (рис. 10.1) состоит из серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра(I) и погруженной в насыщенный раствор хлорида калия. При работе этого электрода протекает реакция

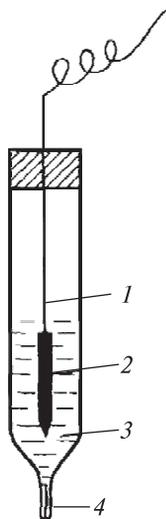
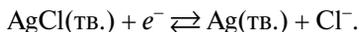


Рис. 10.1. Хлоридсеребряный электрод:

- 1 – серебряная проволока;
- 2 – слой AgCl;
- 3 – раствор KCl;
- 4 – микрощель для контакта с внешним раствором

Зависимость потенциала электрода от активности хлорид-ионов в соответствии с этой реакцией и уравнением Нернста описывается следующим выражением (при температуре 25 °С):

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-), \quad (10.3)$$

где  $a(\text{Cl}^-)$  – активность ионов  $\text{Cl}^-$ ;  $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0$  – стандартный электродный потенциал. Из уравнения (10.3) видно, что потенциал хлоридсеребряного электрода зависит от активности хлорид-ионов в растворе. Поскольку внутри электрода находится насыщенный раствор хлорида калия и активность хлорид-ионов в нем постоянна, потенциал такого электрода остается неизменным и он может служить электродом сравнения.

Потенциометрический метод анализа, как уже ясно из вышеизложенного, основан на измерении электродного потенциала индикаторного электрода, величина которого обусловлена концентрацией (точнее, активностью) потенциалопределяющего иона в растворе.

Для расчета электродного потенциала ( $E$ , В) служит уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a, \quad (10.4)$$

где  $E^0$  – стандартный потенциал, В;  $n$  – заряд потенциалопределяющего иона,  $a$  – его активность.

Активность ионов связана с концентрацией  $c$  соотношением  $a = \gamma \cdot c$ , где  $\gamma$  – коэффициент активности. В разбавленных растворах коэффициент активности близок к единице, поэтому для бесконечно разбавленных растворов уравнение Нернста имеет вид

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c. \quad (10.5)$$

В потенциометрическом методе анализа применяют индикаторные электроды двух классов:

- 1) электронообменные электроды, на межфазных границах которых протекают реакции, сопровождающиеся переходом электронов;
- 2) мембранные или ионоселективные электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные процессы. К таким электродам относится *стеклянный электрод*, который очень часто используется в потенциометрии, его устройство будет рассмотрено ниже.

Потенциометрический метод анализа подразделяется на *прямую потенциометрию* (ионометрия) и *потенциометрическое титрование*. Прямая потенциометрия основана на измерении потенциала индикаторного электрода и расчете концентрации определяемых ионов по уравнению Нернста. В основе потенциометрического титрования лежит резкое изменение потенциала индикаторного электрода в точке эквивалентности, т. е. точку эквивалентности фиксируют не с помощью индикаторов, а с использованием прибора. При потенциометрическом титровании, как и при обычном титровании, к исследуемому раствору небольшими порциями добавляют раствор титранта и фиксируют изменение потенциала индикаторного электрода.

### **Устройство комбинированного стеклянного электрода**

Электродом (рис. 10.2) является стеклянный шарик (мембрана) диаметром 15–20 мм с толщиной стенок 0,06–0,1 мм, изготовленный из стекла особого состава ( $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  где Me – Li, Na), распо-

ложенный на конце стеклянной трубки (см. рис. 10.1). Внутри шарика – раствор с определенным значением pH (0,1–0,01 М HCl), в который погружен электрод сравнения (хлоридсеребряный).

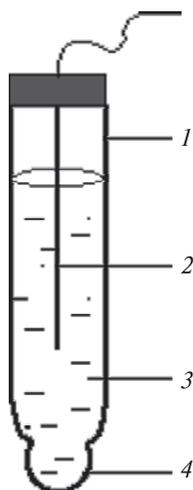
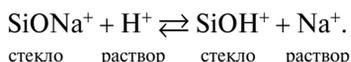
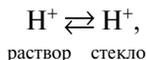


Рис. 10.2. Стеклянный мембранный электрод:  
1 – стеклянная мембрана, чувствительная к изменению pH;  
2 – внутренний раствор;  
3 – токоотвод;  
4 – стеклянный корпус электрода (обычное стекло)

Перед работой стеклянный электрод некоторое время вымачивается в 0,1 М HCl. При этом ионы  $H^+$  из раствора обмениваются на ионы  $Na^+$  из мембраны, и в системе устанавливается равновесие:



Если подготовленный таким образом электрод опустить в раствор, содержащий ионы  $H^+$ , происходит обмен ионами водорода между анализируемым раствором и внешней поверхностью мембраны, т. е. протекает электродная реакция



приводящая к возникновению потенциала. Величина этого потенциала зависит от активности ионов  $H^+$  в анализируемом растворе:

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{a_{H^+ (p-p)}}{a_{H^+ (ст)}}. \quad (10.4)$$

На внутренней поверхности стекла также возникает потенциал, который остается постоянным в растворе с постоянной активностью ионов водорода.

Для определения рН в исследуемый раствор погружается стеклянный индикаторный электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения (иногда вся система комбинируется в одном электроде – комбинированный электрод).

ЭДС ( $E$ ) такой ячейки складывается из алгебраической суммы потенциалов, возникающих на отдельных поверхностях разделов фаз: испытуемый раствор – внешняя поверхность стекла ( $E_1$ ), внутренняя поверхность стекла – стандартный раствор кислоты ( $E_2$ ), стандартный раствор – вспомогательный хлоридсеребряный электрод ( $E_3$ ) и потенциал электрода сравнения, погруженного в исследуемый раствор ( $E_4$ ):

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4. \quad (10.5)$$

Переменной, зависящей от рН исследуемого раствора, является только  $E_1$ , поэтому:

$$E = K + E_1 = K + E^0 + 0,059 \lg a_{H^+} = K + E^0 + 0,059 \text{pH}. \quad (10.6)$$

Стеклянный электрод пригоден для измерения рН от 0 до 10. При рН > 10 возникает «щелочная ошибка» вследствие обмена ионов  $\text{Na}^+$  из раствора. Для особых сортов стекла, содержащего Cs, Li, щелочная ошибка мала и измерения можно проводить до рН = 14. Кроме того, точность показаний стеклянного электрода снижается в присутствии белков и других органических соединений с большими молекулами, способными адсорбироваться на поверхности стекла.

### **Потенциометрическое титрование**

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямыми потенциометрическими измерениями при установлении концентрации потенциалопределяющего иона:

- титрование позволяет определять концентрацию растворов с большей воспроизводимостью, особенно при высоких концентрациях определяемого иона;

- данные, полученные в результате титрования, более точно характеризуют общую концентрацию определяемого вещества;

- методы потенциометрического титрования позволяют точно находить концентрацию определяемого вещества даже в присутствии реагирующих на электроде мешающих веществ, если титрант селективно взаимодействует только с определяемым веществом.

Простейшая обработка экспериментальных данных титрования заключается в построении графической зависимости потенциала ионоселективного электрода от объема прибавленного титранта (рис. 10.3). График потенциометрического титрования имеет S-образную форму.

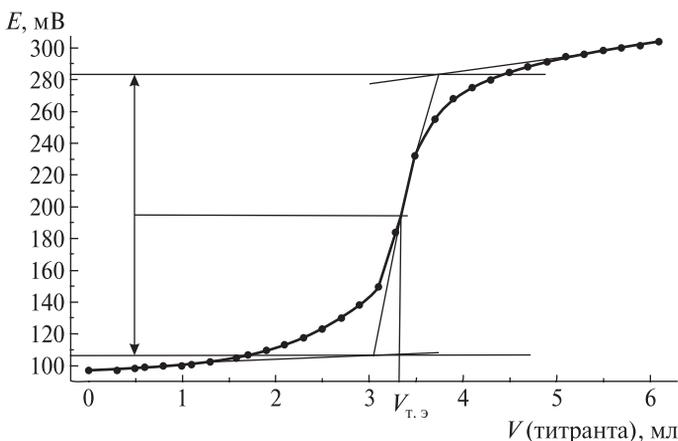


Рис. 10.3. Кривая потенциометрического титрования

Точка эквивалентности определяется по положению точки перегиба на кривой титрования.

Для ее графического определения следует:

- провести касательные к линейным участкам кривой титрования;
- через точки пересечения касательных провести прямые, параллельные оси абсцисс (оси объема титранта);
- перпендикуляр между этими прямыми разделить пополам;
- через полученную точку провести прямую, параллельную оси абсцисс, до ее пересечения с кривой титрования;
- из точки пересечения прямой с кривой титрования опустить перпендикуляр на ось абсцисс;
- точка пересечения перпендикуляра с осью абсцисс и соответствует объему титранта, затраченного на титрование до точки эквивалентности.

Используя полученное значение объема титранта, затраченного на титрование до точки эквивалентности, и концентрацию раствора титранта, рассчитывают количество определяемого вещества.

## 10.2. Спектроскопические (оптические) методы анализа

Спектроскопические методы анализа основаны на способности атомов и молекул вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение. Изменение интенсивности электромагнит-

ного излучения после взаимодействия с веществом связано с качественным и количественным составом вещества, что обуславливает широкое распространение и интенсивное развитие методов спектроскопии в анализе.

В число оптических методов входят:

– молекулярно-абсорбционный спектральный анализ, основанный на измерении ослабления светового потока, происходящего вследствие избирательного поглощения света анализируемым веществом (системой) – фотокolorиметрия, спектрофотометрия, инфракрасная (ИК) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия;

– атомная спектроскопия, использующая спектры испускания или поглощения вещества после перевода его в атомарное состояние внешним высокоэнергетическим воздействием – эмиссионная и абсорбционная атомная спектроскопия, пламенная фотометрия;

– рефрактометрический анализ, основанный на зависимости показателя преломления света от природы и концентрации вещества;

– люминесцентный анализ, в основе которого лежит зависимость интенсивности свечения вещества при поглощении внешней энергии от его состава – флуоресценция, катодолюминесценция, хемилюминесценция.

Среди спектроскопических методов анализа наибольшее значение имеют методы ЯМР- и ИК-спектроскопии, позволяющие получить информацию о строении вещества и имеющие особое значение в анализе органических веществ. Указанные методы не рассматриваются в данном пособии, но ниже дано понятие об этих методах.

Метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на резонансном поглощении радиочастотного излучения ядрами атомов с ненулевым ядерным спином: ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и др.) в сильном магнитном поле. При действии магнитного поля ядра атомов с разными значениями спина приобретают разную энергию (происходит расщепление). Далее при совпадении величины такого энергетического зазора энергии кванта радиочастотного излучения происходит поглощение этого кванта, сопровождаемое переходом ядер атомов в другое (более высокое по энергии) спиновое состояние. Для анализа на практике регистрируют зависимость интенсивности поглощения от частоты излучения при постоянном магнитном поле. Одни и те же ядра атомов в молекулах разных веществ имеют разное окружение и, как следствие, дают разные сигналы ЯМР, что позволяет производить качественный анализ даже для стереоизомеров.

Метод инфракрасной спектроскопии основан на явлении резонансного поглощения излучения ИК-диапазона за счет возбуждения различных колебаний молекул и их перехода в более высокое колебательное состояние. На практике регистрируют зависимость (спектр) пропускания от частоты (волнового числа) излучения. Частоты, при которых наблюдается поглощение излучения, определяются структурой вещества, что позволяет даже по виду спектра устанавливать наличие в молекуле тех или иных функциональных групп или фрагментов.

Как уже указывалось выше, оптические методы анализа основаны на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами вещества, сопровождающегося излучением, поглощением или отражением лучистой энергии. Методы, сопровождающиеся излучением энергии, называются эмиссионными. Они основаны на изучении спектра излучения, который возникает при переходе электрона из возбужденного состояния в основное.

*Эмиссионная спектроскопия* требует перевода анализируемого вещества в атомарное состояние. Это может быть осуществлено либо пламенем газовой горелки (2000–5000 °С), либо электрической дугой (500–7000 °С) или высоковольтной искрой (7000–15 000 °С). При таких температурах валентные электроны атомов переходят на более высокие энергетические уровни и через короткий промежуток времени возвращаются в основное состояние. При этом выделяется квант лучистой энергии. Свет, излучаемый атомами, проходя через призму спектрографа, преломляется и разлагается на компоненты. В результате наблюдается так называемый «линейчатый» спектр. Линейчатый спектр каждого элемента – это паспорт данного элемента. У каждого элемента есть свой набор «характеристических» линий (линии наиболее вероятных переходов), что является качественной характеристикой.

В эмиссионной пламенной фотометрии используется свойство легко возбуждаемых в пламени газовой горелки элементов (щелочные, щелочно-земельные и некоторые переходные металлы) давать окрашенное пламя, т. е. возможность получать характеристические линии в видимой части света (380–760 нм). Интенсивность излучения, как правило, прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента.

Методы, основанные на поглощении лучистой энергии, получили название абсорбционных. Различают молекулярно-абсорбционный и атомно-абсорбционный анализ. Качественный и количественный анализ проводят по спектрам поглощения – зависимости величины светопоглощения от характеристики падающего света, например от длины волны.

## 10.2.1. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия

Молекулярно-абсорбционная спектроскопия основана на поглощении света молекулами.

*Абсорбционный метод* основан на измерении ослабления мощности (интенсивности) потока излучения при прохождении его через поглощающую среду. При прохождении монохроматического (одной длины волны) излучения через раствор поток излучения ослабляется в связи с поглощением энергии света частицами данного вещества. На рис. 10.4 представлен процесс ослабления излучения  $I_0$  при прохождении света через раствор с концентрацией поглощающего вещества  $c$  и толщиной слоя  $l$ . Интенсивность прошедшего света  $I < I_0$ .

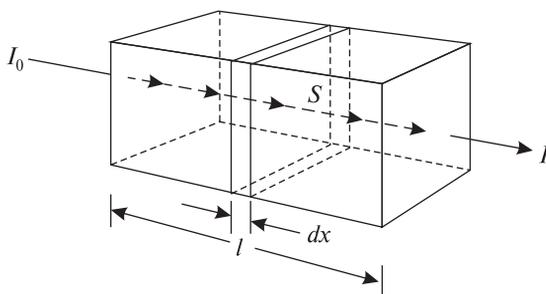


Рис. 10.4. Ослабление излучения  $I_0$  раствором с концентрацией  $c$  поглощающего вещества и толщиной слоя  $l$ :  $I < I_0$

Понижение интенсивности излучения подчиняется объединенному закону Бугера – Ламберта – Бера, согласно которому интенсивность излучения при прохождении через вещество уменьшается в степенной зависимости от концентрации ( $c$ , моль/л) и величины слоя вещества ( $l$ , см):

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon lc}, \quad (10.7)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего излучения;  $I$  – интенсивность прошедшего излучения;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения, характерный для данного вещества, зависящий от длины волны, температуры, давления.

Величину  $\lg I_0/I = \varepsilon lc = D$  называют *оптической плотностью* или *абсорбцией*.

Очевидно, оптическая плотность возрастает пропорционально концентрации поглощающего вещества и толщине слоя, через который проходит поток:

$$D = \varepsilon lc. \quad (10.8)$$

Уравнение (10.8) также называют законом Бугера – Ламберта – Бера.

Величина  $T = \frac{I}{I_0}$  называется *пропусканием*, которое характеризует часть падающего излучения, прошедшего через раствор, выраженную в процентах. Оптическая плотность и пропускание связаны соотношением

$$D = -\lg T. \quad (10.9)$$

Величина  $\varepsilon = D/lc$  (л/моль · см), называемая молярным коэффициентом поглощения (молярным коэффициентом экстинкции), является постоянной для растворов данного вещества при определенной длине волны и не зависит от концентрации раствора. Численное значение его равно оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л при величине слоя поглощения 1 см.

Молекулы веществ способны поглощать свет различных спектральных областей: ультрафиолетовой (УФ) – 200–400 нм; видимой – 400–800 нм и инфракрасной (ИК) – 800–50 000 нм. Наиболее широкое распространение получил метод, основанный на изучении поглощения в видимой области спектра в интервале длин волн от 400 до 750 нм – фотометрия, а также метод, основанный на поглощении излучения в различных частях инфракрасной области электромагнитного спектра – ИК-спектрометрия. В основном в молекулярно-абсорбционной спектрометрии исследуют аналитические сигналы в области от 200 до 800 нм, вызванные электронными переходами внешних валентных электронов, а также поглощение излучения в ИК- и микроволновой областях, связанное с изменением вращения и колебания молекул.

В зависимости от области оптического диапазона, способа измерения и монохроматичности используемого света различают следующие методы молекулярного абсорбционного анализа:

а) *фотокolorиметрический метод* (основан на поглощении полихроматического излучения, т. е. пучка лучей с близкими длинами волны в видимой области спектра). В видимой области спектра свет поглощают только окрашенные растворы, поэтому фотокolorиметрию используют в основном для анализа окрашенных растворов. Если анализируемое вещество не имеет интенсивной окраски, его предварительно переводят в окрашенное соединение – проводят фотометрическую реакцию.

Фотоколориметрический анализ включает в себя три метода:

– *визуальную колориметрию* (основана на сравнении окраски анализируемых и стандартных растворов визуальным способом); визуальный способ фиксирования интенсивности окраски раствора в настоящее время практически полностью вытеснен фотоэлектрическим, однако простота визуального способа позволяет выполнять экспресс-анализ, а также проводить определения в полевых условиях;

– *фотоколориметрию* (основана на измерении интенсивности света, прошедшего через окрашенный раствор, фотоэлектрическим способом с помощью фотоколориметров);

– *спектрофотометрию* (основана на измерении интенсивности строго монохроматического света, прошедшего через раствор, фотоэлектрическим способом);

б) *ИК-спектроскопию* (основана на поглощении света веществом в ИК-области);

в) *УФ-спектроскопию* (основана на поглощении света в ультрафиолетовой области спектра).

### **Фотоколориметрия и спектрофотометрия**

Фотометрические методы определения концентрации веществ в растворах основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартными и исследуемыми растворами. Степень поглощения света фотометрируемым раствором измеряют с помощью фотоэлектродетекторов и спектрофотометров. Измерение оптической плотности производят по отношению к раствору сравнения. В качестве раствора сравнения чаще всего используют растворитель.

Независимо от области спектра приборы для измерения пропускания или поглощения света раствором состоят из следующих пяти основных узлов: источника излучения; монохроматора – устройства, которое позволяет выделить ограниченную область длин волн; кювет с исследуемым раствором и раствором сравнения (приборы комплектуются набором кювет с  $l = 10-0,1$  см); преобразователя, который превращает энергию излучения в электрический сигнал (фотоэлемент); индикатора сигнала (регистрирующее устройство).

Приборы, применяемые для измерения поглощения растворов, можно классифицировать следующим образом по способу монохроматизации лучевого потока:

– приборы с призмным или решетчатым монохроматором, которые позволяют достигнуть высокой степени монохроматизации рабочего излучения, называемые спектрофотометрами;

– приборы, в которых монохроматизация достигается с помощью светофильтров, называемые фотоэлектроколориметрами.



**Монохроматичным** называют электромагнитное излучение, обладающее малым разбросом длин волн, в идеале – излучение одной длины волны.

Фотоколориметрическое определение оптической плотности проводят с использованием специальных приборов – фотоколориметров. Монохроматорами в этих приборах чаще всего служат стеклянные светофильтры, которые позволяют выделять световой поток меньшей степени монохроматичности, чем при спектрофотометрических измерениях.

Фотоколориметрическому анализу можно подвергать только окрашенные растворы. При выполнении данного анализа используют стеклянные кюветы.

Спектрофотометры предназначены для измерения пропускания или оптической плотности в диапазоне 190–1100 нм. Источником УФ-излучения служат водородная или дейтериевая лампа. Данные источники излучают сплошной спектр в интервале 180–375 нм.

Для измерения оптической плотности или пропускания в УФ-области спектра требуются кюветы из кварцевого стекла, так как обычное стекло сильно поглощает это излучение.

Источником видимого излучения служит лампа накаливания с вольфрамовой нитью, излучающая сплошной спектр в области 315–1100 нм.

В спектрофотометрах в качестве устройства для выделения части излучения применяют монохроматоры двух типов: призму и дифракционную решетку, которые позволяют непрерывно менять длину волны и проводить измерения со светом высокой степени монохроматичности. Спектрофотометрические измерения проводят в видимой и УФ-областях спектрального диапазона.

Для работы в УФ-области используют кварцевые кюветы, а для работы в видимой области – кюветы из пластмассы или стекла. Грани кювет, через которые проходит световой поток, называют рабочими гранями. На них указывается длина кюветы и наносится отметка уровня жидкости. При выполнении фотоколориметрического и спектрофотометрического анализа кюветы следует держать за боковые грани, через которые не будет проходить световой поток. Также важное значение при выполнении фотоколориметрического и спектрофотометрического анализа имеет выбор оптимальной длины волны света  $\lambda$ . Оптимальной длиной волны света является та длина  $\lambda_{\max}$ , при которой наблюдается

максимальное светопоглощение  $D_{\max}$ . При этом величина коэффициента поглощения будет наибольшей, поэтому возможны определения при низких концентрациях.

При проведении фотометрического анализа предварительно изучают спектральную характеристику раствора, т. е. получают спектр поглощения (рис. 10.5); по максимуму светопоглощения выбирают оптимальную длину волны и светофильтр. Окраска светофильтра должна дополнять окраску анализируемого раствора до белой.

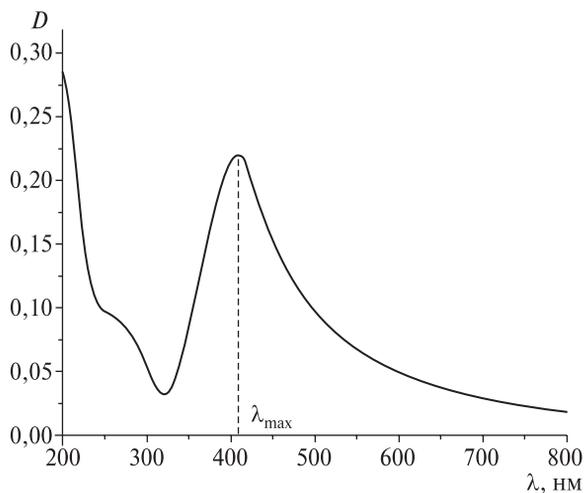


Рис. 10.5. Спектр поглощения

Как известно, ощущение цвета возникает в результате воздействия на зрительный нерв электромагнитного излучения с длинами волн 380–760 нм (так называемая видимая часть спектра). Суммарное действие электромагнитных излучений во всем указанном интервале вызывает ощущение белого цвета. При отсутствии в видимой части спектра определенного интервала длин волн возникнет ощущение цветности. Если вещество поглощает лучи какого-либо цвета (назовем его спектральным), оно окрашивается в так называемый дополнительный цвет. Именно он возникает в зрительном аппарате, если из белого луча изымается спектральный цвет. Например, если вещество поглощает свет с длиной волны 590 нм (желтый), то оно окрашено в синий цвет (425 нм).

В соответствии с вышесказанным цвет светофильтра должен являться дополнительным по отношению к окраске раствора (табл. 10.1).

Соотношение окраски растворов и характеристики светофильтров

Окраска раствора	Поглощаемая длина волны, нм	Цвет светофильтра	Длина волны пропускаемого света, нм
Зеленовато-желтая	400	Фиолетовый	400–430
Желтая	425	Синий	420–450
Оранжевая	450	Зеленовато-синий	430–460
Красная	490	Синевато-зеленый	460–500
Пурпурная	510	Зеленый	490–530
Фиолетовая	530	Зеленовато-желтый	520–550
Синяя	590	Желтый	590
Сине-зеленая	640	Красный	600–650

Для выбора длины волны или светофильтра следует использовать самый концентрированный из градуировочных растворов и раствор сравнения, который содержит все компоненты пробы, кроме определяемого. Выбирают две одинаковые кюветы: длиной 0,5 или 1,0 см. Одну кювету заполняют раствором сравнения, а другую – раствором определяемого компонента. С помощью спектрофотометра или фотокolorиметра измеряют оптическую плотность раствора при различных длинах волн, начиная с 350 нм и заканчивая 700 нм. Если в фотокolorиметре используются светофильтры, то необходимо последовательно измерить оптическую плотность раствора со всеми светофильтрами. По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от длины волны, называемый спектром поглощения (см. рис. 10.5). Для дальнейших измерений выбирают ту длину волны (и соответствующий светофильтр), при которой оптическая плотность максимальна.

#### Методы количественного определения веществ

В основе количественного определения лежит закон Бугера – Ламберта – Бера, который устанавливает прямо пропорциональную зависимость между оптической плотностью и концентрацией вещества в исследуемом растворе (10.8). С помощью фотометрии можно проводить анализ как индивидуальных веществ, так и их смесей.

Графически зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества, если выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера, выражается прямой. Теоретически график должен представлять со-

бой прямую линию, выходящую из начала координат, тангенс угла наклона которой к оси концентрации равен  $\varepsilon$  (рис. 10.6, 1). Однако чаще график имеет вид, как на рис. 10.6, 2.  $D_0$  называется холостым определением или холостым опытом. Основными причинами его возникновения являются:

1) наличие примесей определяемого вещества в растворителях и реактивах;

2) наличие окрашенных примесей в реагентах;

3) поглощение света (частичное) самим реагентом.

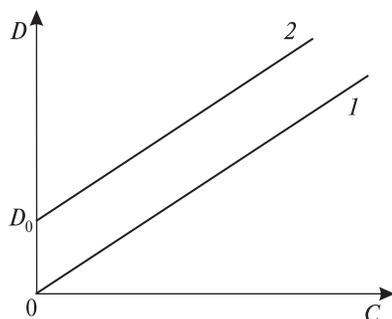


Рис. 10.6. Зависимость оптической плотности от концентрации:  
1 – теоретическая; 2 – при наличии поглощающих примесей

Последний случай объясняется близостью спектров поглощения реагента и образующегося соединения и наиболее часто встречается в фотометрии водных растворов. В таких случаях говорят о низкой контрастности фотометрической реакции.

Для устранения ошибок холостого опыта как непостоянной величины используют следующий прием: в качестве раствора сравнения используют не чистый растворитель, а растворитель с реагентом, но без пробы анализируемого вещества. В этом случае раствор сравнения слегка окрашен и, как правило, имеет оптическую плотность, равную  $D_0$ .

Часто градуировочный график отклоняется от прямой линии в области высоких концентраций. Это ухудшает точность определения. Причиной таких отклонений может служить протекание фотометрических реакций не до конца.

Возможности современных измерительных приборов таковы, что позволяют измерять величину  $D$  от 0,02 до 3,0. Однако для получения удовлетворительных по точности результатов значения измеряемой оптической плотности должны находиться в пределах  $0,05 < D < 1,0$ .

Для определения концентрации анализируемого вещества наиболее часто используют следующие методы: метод молярного коэффициента светопоглощения (измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле (10.8), используя полученное значение оптической плотности и значение молярного коэффициента поглощения), метод градуировочного графика и метод стандартного раствора (метод сравнения).

#### *Метод градуировочного графика*

Записывают спектр поглощения раствора вещества и находят длину волны, соответствующую максимуму поглощения. Затем готовят серию стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряют их оптическую плотность при выбранной длине волны ( $\lambda_{\max}$ ) и толщине слоя. Необходимо, чтобы выбранный интервал концентрации соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов.

Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация. В случае подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера и при измерении оптической плотности относительно растворителя график представляет собой прямую, проходящую через начало координат.

Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора  $D_x$  и по графику находят концентрацию  $c_x$  вещества в растворе. Более точные результаты получают при построении графика методом наименьших квадратов.

#### *Метод стандартного раствора (метод сравнения)*

В этом методе сравнивают поглощение исследуемого раствора и стандартного  $D_{\text{ст}}$  с известной концентрацией  $c_{\text{ст}}$ . Расчет концентрации исследуемого раствора  $c_x$  проводят по формуле (10.10), исходя из закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$c_x = \frac{D_x c_{\text{ст}}}{D_{\text{ст}}}. \quad (10.10)$$

Измерения проводят с несколькими стандартными растворами, близкими по концентрации к исследуемому, и усредняют  $c_x$ . Этот способ требует строгого подчинения поглощения закону Бугера – Ламберта – Бера.

Как указывалось выше, фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве *аддитивности оптической плотности*:

$$D_{\text{см}} = D_1 + D_2 + \dots + D_n, \quad (10.11)$$

или

$$D_{\text{см}} = l(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n), \quad (10.12)$$

где  $D_{\text{см}}$  — оптическая плотность смеси;  $D_1, \varepsilon_1, c_1$  — соответственно оптическая плотность, молярный коэффициент светопоглощения и концентрация первого компонента смеси;  $D_2, \varepsilon_2, c_2$  — те же величины для второго компонента смеси и т. д.

Расчет концентрации веществ, находящихся в смеси, может быть выполнен либо графическим, либо аналитическим методом.

## 10.2.2. Пламенный эмиссионный анализ

Методы анализа, основанные на измерении какого-либо излучения определяемого вещества, носят названия *эмиссионных*. Эта группа методов основана на измерении длины волны испускаемого излучения и его интенсивности.

*Метод атомно-эмиссионной спектроскопии* основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов. В качестве источника атомизации используют: пламя, электрическую дугу, индуктивно связанную плазму. Пламя — самый низкотемпературный источник атомизации и возбуждения. Достижимые в пламени температуры оптимальны для определения лишь наиболее легко атомизируемых и возбуждаемых элементов — щелочных и щелочно-земельных металлов. Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных — до  $10^{-7}$  масс. %.

Выбор необходимой температуры пламени зависит от индивидуальных свойств определяемых веществ.

*Пламенный эмиссионный анализ* — это часть эмиссионного спектрального анализа, в котором в качестве источника возбуждения используется пламя.

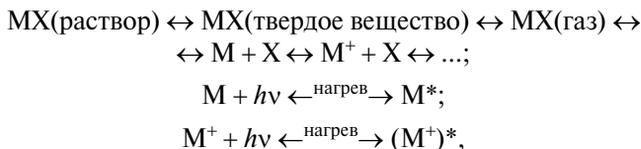


Пламенный вариант метода основан на том, что определяемое вещество в виде аэрозоля вместе с используемым растворителем попадает в пламя газовой горелки. В пламени с анализируемым веществом протекает целый ряд реакций и возникает излучение, которое характерно только для исследуемого вещества и является в данном случае аналитическим сигналом.

Для получения спектров испускания элементов, содержащихся в образце, анализируемый раствор вводят в пламя, где происходит испарение раствора, атомизация вещества, возбуждение атомов и переход их

в основное энергетическое состояние, сопровождающееся испусканием квантов света.

Когда анализируемое вещество МХ в виде аэрозоля попадает в пламя, оно претерпевает следующие превращения:



где  $\text{M}^*$  – возбужденное состояние определяемого элемента М.

На первой стадии происходит испарение используемого растворителя и образуются молекулярные формы ранее растворенных веществ в кристаллическом состоянии. Затем идет процесс распада молекул анализируемых веществ. При достаточно низких температурах происходит распад молекул на атомы, при более высоких температурах может происходить процесс ионизации образовавшихся атомов, а при очень высоких температурах могут образовываться голые ядра и электронный газ.

На стадии атомизации атомарные частицы за счет столкновения друг с другом либо за счет поглощения квантов излучения возбуждаются.

*Возбуждение* – это переход некоторых электронов атома на более высокие энергетические уровни. В возбужденном состоянии атомы живут недолго ( $10^{-5}$ – $10^{-8}$  сек), потом они возвращаются в исходное состояние, испуская при этом квант энергии. Этот квант энергии, испускаемой возбужденным атомом, и есть измеряемый аналитический сигнал, величина которого прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента (при определенных условиях).

Излучение пламени поступает в монохроматор, где оно разлагается на отдельные спектральные линии. При упрощенном применении метода светофильтром выделяется определенная линия. Интенсивность выбранных линий, которые являются характеристическими для определяемого элемента, регистрируется с помощью фотоэлемента или фотумножителя, соединенного с измерительным прибором. Качественный анализ проводится по положению линий в спектре, а интенсивность спектральной линии характеризует количество вещества.

При определенных условиях интенсивность излучения прямо пропорциональна числу возбужденных частиц, а значит, и концентрации определяемого элемента в пробе. Поэтому между интенсивностью испускания и концентрацией определяемого элемента существует прямо пропорциональная зависимость

$$I = aC. \quad (10.13)$$

Таким образом, интенсивность эмиссионной спектральной линии может быть использована в качестве аналитического сигнала для определения концентрации элемента. Коэффициент  $a$  в уравнении (10.13) является сугубо эмпирической величиной, зависящей от условий процесса.

**Количественный анализ** в пламенной фотометрии основывается на измерении зависимости интенсивности излучения от концентрации ионов металла в растворе. При стабильной работе прибора зависимость между концентрацией вещества в пробе и величиной отсчета (сила тока) на приборе имеет линейную природу.

В пламенной фотометрии применяют два типа приборов:

- пламенные фотометры;
- пламенные спектрофотометры.

В первых приборах спектральная линия выделяется с помощью светофильтра. На фотометрах определяют небольшое количество элементов (калий, натрий, литий, кальций и другие щелочные и щелочно-земельные металлы). Фотометры имеют маленькую разделительную способность и разрешают анализировать простые по составу вещества.

В пламенных спектрофотометрах выделенный свет раскладывается с помощью призмы или дифракционной решетки. В спектре выделяют необходимую спектральную линию (с помощью щели). Спектрофотометры дают возможность анализировать большое число элементов, имеют высокую чувствительность и селективность.

*Методика анализа состоит в следующем:*

- подготовка образца к анализу (растворение);
- введение раствора в пламя;
- выделение аналитической спектральной линии атомов анализируемого элемента;
- измерение интенсивности спектральной линии;
- расчет концентрации вещества в пробе.

Концентрации веществ в растворе определяют:

- способом градуировочного графика;
- методом добавок;
- метода сравнения (а иногда методом ограниченных растворов).

Чаще всего используется метод градуировочного графика. Градуировочный график строится по серии стандартных растворов в координатах: сила тока ( $I$ , мкА) – концентрация ( $C$ , мкг/мл).

Метод пламенной фотометрии с успехом применяется для определения  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  в биологических жидкостях и субстратах, в фармацевтических препаратах.

# 11 ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методы аналитической химии можно условно разделить на методы пробоподготовки, разделения и концентрирования, обнаружения и количественного определения веществ. В качественном и количественном анализе часто используются одни и те же методы, поэтому их можно рассматривать как методы определения. При этом один и тот же метод может применяться как для обнаружения, так и для количественного определения веществ (например, голубая флуоресценция хинина). Известны методы анализа, включающие в себя методы разделения и определения. Такие методы называются гибридными.



*Гибридными методами* анализа называют методы химического анализа, основанные на сочетании разделения и концентрирования веществ, с одной стороны, и их определения – с другой. Такое объединение может быть настолько полным, что фактически появляется новый метод, который одновременно является и методом разделения, и методом определения.

К гибридным методам анализа относятся, например, газовая хроматография, жидкостная хроматография, ионная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, в которых разделенные на хроматографической колонке компоненты определяют с помощью различных детекторов, а также методы, включающие экстракционное разделение ионов металлов с последующим анализом экстракта различными инструментальными методами (фотометрический, атомно-абсорбционный, полярографический и др.).

## 11.1. Хроматографические методы анализа

В 1903 г. русский ботаник М. С. Цвет предложил новый метод разделения сложных смесей веществ, названный им хроматографией (от греческого слова «хроматос» – цвет). М. С. Цвет сформулировал ряд подходов в хроматографии, заложил основы многоступенчатого сорбционного разделения сложных смесей, развил фронтальный вариант хроматографии, показал сложный характер взаимодействия в системе сорбат –

сорбент — растворитель. Однако предложенный им метод был забыт и практически не развивался до 30–40-х гг.

В 1927 г. Бранд применил колонку, наполненную цеолитом (ионообменником) для определения сульфат-ионов.

В 1938 г. Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер разработали новый вид хроматографии, названный тонкослойной хроматографией. Ими были разделены алкалоиды, экстрагированные из лекарственных растений, на оксиде алюминия, нанесенном на стекло.

Бурное развитие хроматографии начинается с работ А. Мартина и Р. Синджа, предложивших в 1941 г. метод распределительной хроматографии. Ученые использовали модель теоретических тарелок. А. Мартин и Р. Синдж позже стали лауреатами Нобелевской премии за развитие хроматографии.

В 1952 г. А. Мартин и Л. Джеймс получили первые результаты в области газо-жидкостной хроматографии.

За короткое время были усовершенствованы конструкции системы ввода проб, созданы чувствительные детекторы. Метод газовой хроматографии — первый хроматографический метод, получивший инструментальное обеспечение.

1956 год — создание капиллярной газовой хроматографии. В настоящее время сочетается с масс-спектрометром в качестве детектора.

С 1970-х гг. начинает бурно развиваться жидкостная хроматография. В настоящее время хроматография — один из наиболее распространенных и универсальных методов разделения, часто не имеющий себе равных по эффективности.

**В основе хроматографии** лежит процесс распределения вещества между двумя фазами. Однако это распределение — динамический процесс. Хроматография — метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении их между двумя несмешивающимися фазами — подвижной и неподвижной. При контакте с поверхностью неподвижной фазы компоненты смеси распределяются между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с их свойствами (сорбируемость, растворимость и др.). Устанавливается динамическое равновесие (процессы распределения повторяются многократно), вследствие чего молекулы разделяемой смеси часть времени находятся в неподвижной, а часть — в подвижной фазе. Вдоль хроматографической системы движутся только те молекулы, которые находятся в подвижной фазе. Разные вещества обладают различным сродством к подвижной и неподвижной фазам. Вещество, сильнее взаимодействующее с неподвижной

фазой, будет медленнее двигаться через хроматографическую систему по сравнению с веществом, слабее взаимодействующим с этой фазой.

Для разделения разных молекул неподвижная фаза должна обладать хотя бы одним из четырех основных свойств:

- физически сорбировать вещества, находящиеся в подвижной фазе;
- химически сорбировать вещества, находящиеся в подвижной фазе;
- растворять разделяемые вещества;
- иметь пористую структуру и поэтому удерживать одни вещества и не задерживать другие в зависимости от размеров или формы их молекул.

**Признаки хроматографии (общие для всех видов):**

- вдоль колонки многократно повторяется акт процесса (адсорбция-десорбция, ионный обмен, распределение);
- все процессы протекают в динамических условиях (т. е. одна фаза должна перемещаться относительно другой).



**Сорбция** – это поглощение вещества (сорбата) твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Различают *адсорбцию* – концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (адсорбента) и *абсорбцию* – поглощение вещества или газовой смеси объемом твердого тела или жидкости.

Если неподвижной фазой является жидкость и анализируемое вещество способно в ней растворяться, то оно распределяется между подвижной и неподвижной фазами. Такая хроматографическая система является *распределительной*. В том случае, когда неподвижная фаза – твердое вещество, способное адсорбировать определяемое вещество, хроматографию называют *адсорбционной*.



**Элюентом** называют подвижную фазу, которую пропускают через хроматографическую колонку.

**Элюат** – раствор, выходящий из хроматографической колонки.

Существует ряд классификаций хроматографических методов по различным признакам. Рассмотрим некоторые из них.

- По *элементарному акту* (механизму распределения) различают:
- адсорбционную (элементарный акт сорбция-десорбция вещества на неподвижной фазе);
  - распределительную (элементарный акт – переход вещества между подвижной и неподвижной фазами за счет растворимости);

– ионообменную (элементарный акт – ионный обмен между подвижной и неподвижной фазами);

– аффинную (элементарный акт – комплексообразование; основана на специфическом взаимодействии компонентов с аффинным лигандом);

– осадочную (элементарный акт – растворение – образование осадка; разделение основано на различной растворимости осадков в подвижной фазе) хроматографию.

В зависимости от агрегатного состояния фаз различают следующие виды хроматографии (табл. 11.1).

*Таблица 11.1*

**Классификация хроматографических методов  
в зависимости от агрегатного состояния фаз**

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Вид хроматографии
Твердая	Жидкая	Жидкостно-адсорбционная (жидкостно-твердофазная)
	Газ	Газо-адсорбционная (газо-твердофазная)
Жидкая	Жидкая	Жидкостно-жидкостная
	Газ	Газо-жидкостная

В зависимости от способа размещения неподвижной фазы различают колоночную и тонкослойную хроматографию.

В колоночной хроматографии неподвижную фазу помещают в хроматографическую колонку, представляющую собой трубку определенной длины и внутреннего диаметра. В тонкослойной хроматографии слой неподвижной фазы наносят на инертную подложку. Наглядно классификация хроматографических методов представлена в табл. 11.2.

*Таблица 11.2*

**Классификация хроматографических методов**

Вид	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Форма	Механизм распределения
<b>Газовая</b> Газо-адсорбционная	Газ	Твердая	Колонка	Адсорбционный
Газо-жидкостная	Газ	Жидкость	Колонка	Распределительный

Вид	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Форма	Механизм распределения
<b>Жидкостная</b> Твердо-жидкостная	Жидкость	Твердая	Колонка	Адсорбционный
Жидкостно-жидкостная	Жидкость	Жидкость	Колонка	Распределительный
Ионообменная	Жидкость твердая	Твердая	Колонка	Ионный обмен
<b>Тонкослойная</b>	Жидкость	Твердая	Тонкий слой	Адсорбционный
	Жидкость	Жидкость	Тонкий слой	Распределительный
<b>Бумажная</b>	Жидкость	Жидкость	Лист бумаги	Распределительный
<b>Ситовая (гельпроникающая)</b>	Жидкость	Жидкость	Колонка	По размерам молекул

В соответствии с режимом ввода пробы в хроматографическую колонку различают *фронтальную*, *элюентную* и *вытеснительную* хроматографию.

Если растворенную смесь непрерывно вводить в хроматографическую колонку, то в чистом виде выделить только одно, наиболее слабо сорбирующееся вещество. Этот метод называется *фронтальным* (наиболее простой вариант).

При проведении хроматографии строят выходные кривые — зависимость концентрации вещества, выходящего из колонки, от объема выходящего раствора (или времени удерживания). На рис. 11.1 представлен вид выходной кривой в случае фронтальной хроматографии. Вначале выходит растворитель, затем растворитель с менее сорбируемым компонентом, далее растворитель с двумя веществами и т. д.

Недостаток метода состоит в том, что в чистом виде выходит только одно вещество, все остальные — в виде смесей. Трудно проводить количественный анализ, так как чтобы, например, определить  $C_1$ , нужно посчитать количество компонента на всех ступенях.

Метод удобен для качественного анализа: сколько ступеней, столько компонентов. Используется редко, например для очистки от примесей (до проскока примеси).

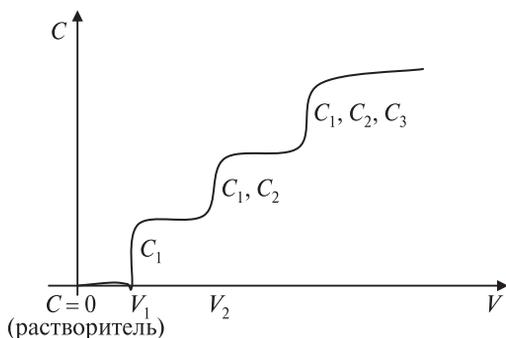


Рис. 11.1. Выходная кривая в случае фронтальной хроматографии

В *вытеснительном* методе после введения пробы и предварительного разделения слабоактивным элюентом состав элюента меняется таким образом, что он взаимодействует с неподвижной фазой сильнее каждого из компонентов анализируемой смеси. Вследствие этого новый элюент вытесняет компоненты, которые выходят из колонки в порядке возрастания взаимодействия их с неподвижной фазой. В этом методе зоны отдельных компонентов смешаны, между ними нет разрывов, чистого элюента и это — недостаток метода.

Выходная кривая представлена на рис. 11.2. Используя выходную кривую, можно количественно оценить содержание компонента по ширине столбца.

В *элюентном* режиме пробу вводят в поток подвижной фазы (элюента) или в увлажненную колонку и пропускают элюент. Состав подвижной фазы (элюента) до и после ввода остается неизменным. В процессе движения по колонке компоненты разделяются на зоны. Эти зоны поочередно выходят из колонки, разделенные зонами чистого элюента.

Выходные кривые (рис. 11.3) имеют вид пиков. Число пиков равно числу компонентов.

Наиболее распространен элюентный режим, позволяющий получать в чистом виде все компоненты пробы.

Рассмотрим выходную кривую элюентного метода. Полученные пики называют хроматографическими, и они дают информацию о качественном и количественном составе смеси. Рассмотрим основные характеристики хроматографического пика (рис. 11.4).

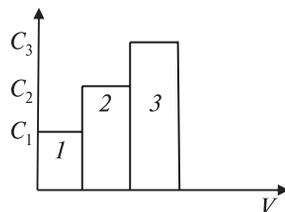


Рис. 11.2. Выходная кривая в случае вытеснительной хроматографии

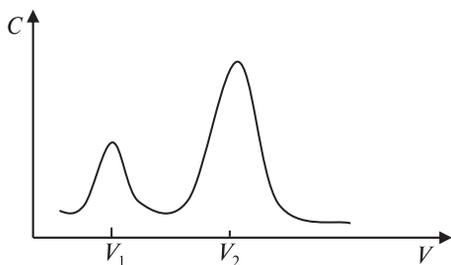


Рис. 11.3. Выходная кривая в случае элюентной хроматографии

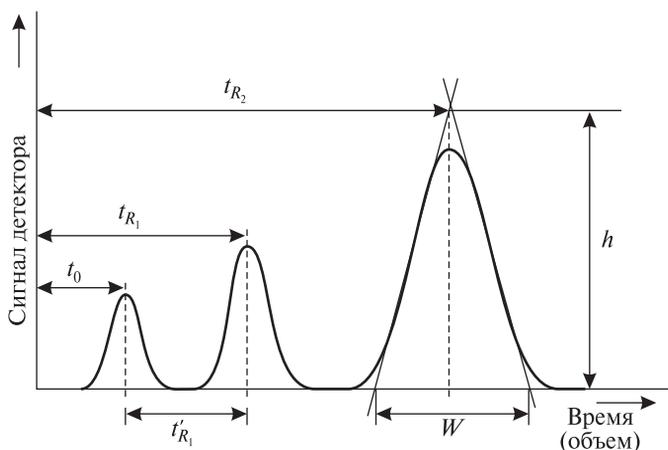


Рис. 11.4. Характеристики хроматографического пика

По оси ординат откладывается аналитический сигнал ( $A$ ) — величина физического свойства, пропорциональная концентрации. По оси абсцисс — объем элюента ( $V$ ), пропущенный через колонку, или время хроматографирования ( $t$ ).

Качественными характеристиками компонента являются:  $V_R$  — объем удерживания (объем элюента, необходимый для извлечения из колонки максимальной концентрации вещества);  $t_R$  — время удерживания (время, за которое достигается максимальная концентрация компонента);  $t_0$  — время выхода несорбируемого компонента, например растворителя. Время удерживания чаще используется при автоматической регистрации хроматограмм. Чем больше средство вещества к неподвижной

фазе, тем больше объем (время) удерживания. Эти характеристики определяются природой вещества, подвижной и неподвижной фазы, объемом и скоростью движения подвижной фазы, длиной колонки. Если использовать одну и ту же колонку (длина и природа неподвижной фазы неизменны) и не менять природу подвижной фазы и скорость ее движения через колонку, то объем и время удерживания будут определяться только природой компонента. Таким образом, определив время (объем) удерживания и сравнив его со справочными данными, можно идентифицировать компонент.

Важнейшие для количественного определения характеристики хроматографического пика:  $W$  – ширина пика и  $h$  – высота пика. Определив по хроматограмме высоту и ширину пика, можно рассчитать его площадь. Площадь пика рассчитывается как площадь треугольника:  $S = 1/2 hW$ . Для расчета массовой доли вещества делят площадь его пика на сумму площадей всех пиков на хроматограмме. Современные хроматографы управляются и контролируются компьютерами, а специальное программное обеспечение позволяет рассчитывать содержание определяемых веществ.

**Тонкослойная хроматография (ТСХ)** – вид хроматографии, в которой разделение обеспечивается движением подвижной фазы через нанесенный на подложку тонкий слой сорбента (алюмогель, силикагель, целлюлоза). Продвижение элюента обеспечивается капиллярными силами. Подвижной фазой в ТСХ всегда является жидкость. Неподвижная фаза может быть твердой (сам сорбент) и жидкой (нелетучая жидкость, нанесенная на сорбент). В первом случае тонкослойная хроматография называется адсорбционной, а во втором – распределительной.

Существует несколько вариантов ТСХ, различающихся *способом подачи растворителя*.

Наиболее распространена ТСХ с *восходящим* элюированием: элюент наливают на дно хроматографической камеры, а нижний край пластины с нанесенными пробами помещают в растворитель. Фронт растворителя при этом перемещается снизу вверх.

ТСХ с *нисходящим* элюированием применяют для анализа проб, компоненты которых очень медленно движутся по слою. Элюент в этом случае подают на пластину из специального устройства сверху (капиллярные силы работают вместе с гравитацией).

Для *горизонтального* элюирования используют пластины с незакрепленным слоем сорбента. Пластины при этом закрепляют горизонтально, а растворитель подают с помощью фитиля из мягкой ткани. Во всех случаях хроматограмма имеет вид окрашенных пятен (рис. 11.5).

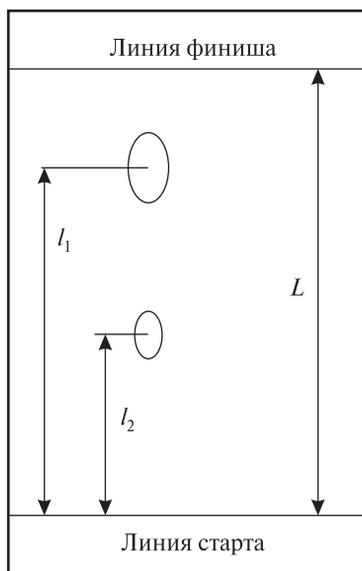


Рис. 11.5. Вид хроматограммы в случае ТСХ

Весьма эффективна хроматография с *радиальным* элюированием. Пробу наносят в центр пластины, подачу растворителя осуществляют с помощью фитиля, помещенного в ту же точку. Хроматограмма представляет собой концентрические окружности.

В зависимости от *режима подачи* элюента ТСХ бывает: непрерывного, многократного, ступенчатого, градиентного и двумерного элюирования. При непрерывном элюировании растворитель постоянно подается на пластину, которая затем высушивается. Ступенчатое элюирование проводят различными растворителями так, что новый растворитель поднимается по пластине выше уровня предыдущего. При этом методика элюирования может быть различной: сначала пластину помещают в более полярный, а затем в менее полярный растворитель, или наоборот. Это и отличает ступенчатое элюирование от градиентного, в условиях которого свойства элюента изменяют в определенном направлении. Нередко разделение компонентов смеси значительно улучшается при элюировании в двух взаимно перпендикулярных направлениях – двумерная ТСХ.

Для ТСХ промышленностью выпускаются пластины с закрепленным слоем адсорбента – силикагелем, оксидом алюминия – размерами  $5 \times 15$

и 20×20 см. Анализируемый раствор наносят на пластину с помощью микрошприца или микропипетки (1–5 мкл). Высушивают и помещают в камеру для хроматографирования – плотно закрывающийся сосуд. В камере создается атмосфера, насыщенная парами выбранного растворителя.

Для оценки степени удерживания применяют величину  $R_f$  (rate fraction) – подвижность, равную отношению длины пути вещества к длине пути, пройденного растворителем от линии старта:

$$R_f = \frac{l}{L}.$$

Если компоненты окрашены, то они четко видны на пластине после разделения. Неокрашенные соединения обнаруживают различными способами (йодная камера, опрыскивание реагентом; часто в адсорбент добавляют флуоресцирующее вещество, и при облучении такой пластины ультрафиолетовым светом она флуоресцирует, а разделенные компоненты пробы проявляются в виде темных пятен).

По величине  $R_f$  проводят качественный анализ. Она при фиксированных условиях (растворитель, адсорбент, температура, время хроматографирования) определяется только природой вещества.

Методом ТСХ возможно и количественное определение. Количественное определение проводят как непосредственно на пластине, так и после перенесения пятна с пластины. Определение концентрации непосредственно на пластине возможно следующими способами: измерение площади пятна и использование зависимости количества вещества от площади пятна; фотометрически, измеряя поглощение в отраженном свете (пятно поглощает часть света, а чистый белый слой адсорбента отражает свет).

В *бумажной хроматографии* носителем неподвижной фазы является полоска специальной хроматографической бумаги. По *механизму разделения* классическая бумажная хроматография является *распределительной*, но может быть и адсорбционной, и ионообменной. Метод основан на различии в сродстве компонентов к подвижной и неподвижной фазам. Вода, выполняющая роль неподвижной фазы, удерживается в порах специальной хроматографической бумаги, которая служит носителем, выполняет роль колонки. Подвижная фаза продвигается вдоль листа бумаги главным образом благодаря капиллярным силам. Для количественной оценки подвижности веществ в хроматографической системе используют параметр  $R_f$ , который определяется, как в ТСХ. Подвижность зависит не только от коэффициента распределения, но и от взаимодействия веществ с волокнами, условий проведения эксперимента, характеристики бумаги.

Методика бумажной хроматографии аналогична ТСХ. Также различают восходящую, нисходящую, горизонтальную, радиальную, градиентную и двумерную хроматографию.

Хроматографическая бумага должна быть чистой, однородной по плотности, структуре, ориентации волокон. Часто бумага содержит до 20 % влаги и этого достаточно, чтобы вода служила неподвижной фазой, подвижная фаза — не смешивающийся с водой растворитель. В бумажной хроматографии можно реализовать обращенно-фазовый вариант. В этом случае бумагу предварительно пропитывают гидрофобными веществами (парафин, каучук и др.) либо подвергают специальной химической обработке, устраняя гидроксильные группы целлюлозы. Подвижной фазой в таком случае служат вода и смеси воды с полярными органическими растворителями.

В заключение стоит отметить, что хроматографическим методам в настоящее время нет равных. Подавляющее большинство веществ может быть разделено и проанализировано при помощи хроматографических методов. В аналитике органических веществ, которых в сотни тысяч раз больше, чем неорганических, хроматография является ведущим методом. Хроматография используется для установления состава сложных смесей. Так, она позволяет идентифицировать и количественно определить порядка ста компонентов, обуславливающих аромат земляники или, например, провести качественный и количественный анализ гидролизата белка (определение всех аминокислот, входящих в его состав).

Современные хроматографы с высокочувствительными детекторами (устройствами, регистрирующими компоненты на выходе из колонки) имеют предел обнаружения  $10^{-10}$  % и погрешность определения 0,1–20 %.

## 11.2. Экстракция и экстракционно-фотометрический метод анализа

*Экстракция* — это процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися, чаще всего жидкими, фазами, т. е. гетерогенное равновесие. Экстракция — удобный метод выделения из смесей, разделения и концентрирования как органических, так и неорганических веществ. С ее помощью были решены важные научно-технические задачи атомной энергетики, в частности разработан способ регенерации и очистки ядерного топлива, а также способы очистки и выделения мно-

гих радиоактивных элементов, включая трансураниевые. Вслед за этим разработана эффективная технология выделения и очистки ароматических углеводородов из нефтяных фракций, основанная на применении полярных неводных растворителей.

***Достоинства экстракции:***

- селективность;
- высокая эффективность, полнота разделения и концентрирования;
- чрезвычайная простота аппаратного оформления (достаточно воронки);
- мягкость условий экстрагирования – исключение деструкции веществ (как правило, комнатная температура, атмосферное давление);
- быстрота процесса – экстракционное равновесие устанавливается за время от нескольких до десятков минут (иногда 1–2 минуты);
- возможность управлять экстракционным процессом, меняя природу растворителя, концентрацию экстрагента;
- сочетание с другими методами (экстракционно-фотометрический метод, сочетание с атомно-абсорбционным, спектральным, полярографическим и другими видами анализа).

***Недостатки экстракции:***

- токсичность и пожароопасность растворителей.

В подавляющем большинстве случаев экстракцию проводят жидкостью из жидкости. Система, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей, называется *экстракционной системой*, а сами жидкости – ее фазами.

**Экстракционные системы I типа**

В этих экстракционных системах в качестве органической фазы используются органические растворители или их смеси, а в качестве водной фазы – либо вода, либо водные растворы солей. Большое распространение таких систем обусловлено низкой стоимостью воды как растворителя, ее ограниченной смешиваемостью со многими органическими растворителями, а также тем, что в подавляющем большинстве случаев объект, который необходимо экстрагировать, либо изначально находится в водном растворе, либо переводится в растворимое состояние в процессе пробоподготовки.

В качестве органических растворителей используются:

- алифатические и нафтенновые углеводороды и их смеси: гексан – гексадекан и др., петролейный эфир, деароматизированные нефтяные фракции;
- ароматические углеводороды;

- природные и выделяемые из нефти смеси углеводородов: скипидар, бензин, лигроин, керосин, газойль, дизельное топливо и др.;
- спирты нормального и разветвленного строения;
- кетоны, простые и сложные эфиры и другие классы органических соединений.

*Требования к органическим растворителям:*

- низкая взаимная растворимость растворителей и воды. Для понижения растворимости в водную фазу добавляют высаливатели, минеральные соли: хлорид натрия, сульфат аммония или алюминия. С их помощью можно получить экстракционные системы с участием растворителей, смешивающихся с водой, например ацетона и этанола;
- малая упругость пара при комнатной температуре. Температура кипения выше 50 °С (иначе потеря растворителя и невозможность зафиксировать концентрацию вещества в этом растворителе);
- плотности растворителя и воды должны заметно отличаться (различие в плотностях способствует быстрому расслаиванию фаз);
- нетоксичность;
- пожаробезопасность;
- высокая экстракционная способность растворителя.

**Экстракционные системы II типа**

В этих системах в качестве неполярной фазы используется алифатический углеводород, второй же фазой служит либо полярный органический растворитель, либо его водный раствор, либо раствор галогенида цинка в полярном органическом растворителе. Как правило, в качестве алифатического углеводорода чаще всего применяют легко кипящие углеводороды (гексан, гептан, октан, циклогексан, петролейный эфир).

В качестве полярных растворителей используют метанол, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, этиленгликоль и его моноэфиры, диэтиленгликоль, сульфолан, а также их смеси с водой (5–40 % об. воды). Вода вводится в целях регулирования взаимной растворимости компонентов фаз, а также управления эффективностью и селективностью экстракционного процесса.

В экстракции принято несколько классификаций. В данном пособии будет рассмотрена только классификация по механизму основного процесса.

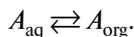
По механизму основного процесса различают:

- *экстракцию молекулярных форм, или физическое распределение;*
- *экстракцию ионных ассоциатов, или экстракцию солей* (в данном пособии не рассматривается).

## Экстракция молекулярных форм, или физическое распределение

**Физическое распределение** — простейший случай, когда распределяющееся вещество находится в виде молекул в обеих фазах системы.

Если водный раствор неэлектролита  $A$  встряхнуть с органическим растворителем, то вещество  $A$  распределяется между органической и водной фазами и устанавливается следующее равновесие:



Равновесие распределения будет описываться соответствующей константой распределения  $P_A^0$ , представляющей собой отношение активностей вещества  $A$  в фазах системы:

$$P_A^0 = \frac{a_{\text{орг}}}{a_{\text{водн}}}, \quad (10.14)$$

где  $P_A^0$  — термодинамическая константа распределения вещества между водной и органической фазами, зависящая только от температуры и не зависящая от соотношения объемов фаз;  $a_{\text{орг}}$  и  $a_{\text{водн}}$  — активности вещества  $A$  в органической и водной фазах соответственно. Уравнение (10.14) носит название закона Нернста (не путать с уравнением Нернста!).

На практике при расчете констант распределения обычно используют не отношение активностей вещества в фазах системы, а отношение его равновесных концентраций ( $[A]$ , моль/л). Это обусловлено тем, что расчет концентрационных коэффициентов активности в водной и особенно в органической фазах часто невозможен или требует постановки специальных экспериментов. Поэтому рассчитанная по уравнению (10.15) константа распределения является концентрационной и в общем случае зависит от концентраций распределяемого вещества  $A$  в обеих фазах:

$$P_A = \frac{[A]_{\text{орг.}}}{[A]_{\text{водн}}}. \quad (10.15)$$

**Отношение концентрации вещества в органической фазе к его концентрации в водной фазе есть величина постоянная при данной температуре.** Этот закон установил эмпирически Бертелло в 1872 г. Затем он был сформулирован Нернстом и носит его имя.

Константа распределения является важной физико-химической характеристикой. Значения констант распределения веществ в различных экстракционных системах приводятся в справочной литературе.

### Движущие силы экстракции

За счет чего извлекаются молекулярные формы и каковы движущие силы экстракционного процесса?

Известно, что одни вещества экстрагируются из водных растворов, а другие — нет. Так, бензол, масла и вещества с большим углеводородным радикалом хорошо извлекаются из воды, глицерин и сахар практически не извлекаются.

Само существование экстракционных систем, а также экстракция веществ из полярной фазы в менее полярную во многом объясняется *теорией сольвофобного взаимодействия*.

Известно, что вода является сильно ассоциированной жидкостью с пространственной структурой, образованной водородными связями, в которой каждая молекула воды координируется с четырьмя другими молекулами. При этом образуется тетраэдрическая структура, в которой все соседние молекулы связаны между собой.

Теперь рассмотрим процесс переноса молекулы вещества из газовой в водную фазу. Для этого сначала необходимо создать полость, т. е. разорвать часть связей между молекулами воды. Естественно, что эта работа по образованию полости требует затраты энергии. Далее в эту образовавшуюся полость помещаем молекулу вещества. Она образует новые связи с окружающими молекулами воды, и энергия выделяется, причем ее величина будет сильно зависеть от природы вещества.

В случае неполярного вещества энергия взаимодействия с молекулами воды будет гораздо меньше, чем в случае полярного. Для самых неполярных веществ — алифатических углеводородов — энергия взаимодействия будет меньше, чем затраты на образование полости. Суммарный процесс будет энергетически невыгоден. Для малополярных веществ, например ароматических углеводородов, эти затраты могут окупаться, но энергии взаимодействия самих молекул растворяемых веществ все равно значительно превосходят энергии гидратации. Ароматические углеводороды плохо растворяются в воде и легко расслаиваются с водными растворами.

В общем случае имеется тенденция неполярных и малополярных веществ в водных растворах к самоассоциации, которая называется *гидрофобным взаимодействием*. Тенденцию к самоассоциации и образованию собственной фазы имеют и вещества с полярной функциональной группой, содержащие большие углеводородные радикалы. Известно, что низшие спирты легко смешиваются с водой, в то время как бутанол и более высокомолекулярные образуют с ней устойчивые экстракционные системы. Следствием гидрофобного взаимодействия является расслаивание воды со множеством органических жидкостей, мицеллообразование в водных растворах и экстракция веществ из водных растворов.

Гидрофобное взаимодействие — частный случай *сольвофобного взаимодействия*, которое проявляется во всех полярных жидкостях и обусловлено наличием у них пространственной структуры. Оно является также и предельным его случаем, так как до сих пор не найдено органической жидкости, превосходящей воду по величине сольвофобного эффекта. В связи с этим и неудивительно, что вода образует наибольшее число экстракционных систем по сравнению с другими полярными растворителями.

Если в воду помещается полярная молекула, то оказывается, что энергия взаимодействия этой молекулы с водным окружением с большим избытком компенсирует энергию на образование полости. Поэтому полярной молекуле более выгодно находиться в водной фазе, чем в органической.

Таким образом, структура растворителя нередко вносит определяющий вклад в процессы экстракции и растворения гидрофобных веществ.

Следовательно, основными движущими силами экстракции вещества из среды полярного растворителя в неполярный или менее полярный являются:

- сольвофобное взаимодействие, обусловленное наличием пространственной структуры у полярного растворителя;
- сольватационные взаимодействия вещества с менее полярной фазой, включающие целый набор как специфических, так и неспецифических взаимодействий.

Сольватационные взаимодействия в более полярной фазе, наоборот, препятствуют протеканию экстракционного процесса.

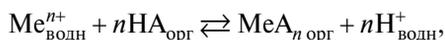
Выше говорилось о том, что экстракция — удобный метод выделения, разделения и концентрирования веществ, но кроме этого, экстракция прекрасно сочетается с количественными методами анализа, например фотометрическим.

**Экстракционно-фотометрический метод** основан на сочетании экстракции определяемого вещества и его последующего фотометрирования. Этот метод применяют при анализе сложных смесей, когда нужно определить малые количества одних веществ в присутствии больших количеств других веществ, а также в тех случаях, когда непосредственное определение элемента в смеси связано с большими трудностями.

При экстракции малых количеств примесей происходит не только их выделение, но и концентрирование, поэтому экстракционно-фотометрический метод приобретает особо важное значение в связи с определением малых количеств примесей в веществах высокой степени чистоты.

Экстракционно-фотометрический метод анализа является высокочувствительным и перспективным.

Для знакомства с экстракционно-фотометрическим методом анализа полезно кратко рассмотреть экстракцию хелатных комплексов металлов. Речь пойдет об экстракции координационно насыщенных хелатов (нейтральных внутрикомплексных соединений), в которых координационные вакансии металла заняты лигандами. Понятие хелатов дано в п. 5.1. Хелатные комплексы с ионами металлов образуют такие известные из качественного анализа органические реагенты, как дитизон, оксихинолин, диметилглиоксим, дифенилкарбазид и др.). Хелатные комплексы металлов часто гораздо лучше растворимы в органических растворителях, чем в воде, а значит, они могут быть извлечены из водного раствора малоактивными растворителями, например хлороформом, четыреххлористым углеродом. Так, при встряхивании водного раствора, содержащего ионы металла, с раствором хелатообразующего реагента НА (в данном случае обладающего кислотными свойствами) в органическом растворителе устанавливается следующее равновесие:



т. е. ионы металла взаимодействуют с реагентом с образованием хелатного комплекса  $\text{MeA}_n$ , и благодаря лучшей его растворимости в органическом растворителе комплекс переходит в органическую фазу.

Важнейшим достоинством хелатных комплексов металлов с органическими растворителями является их интенсивная окраска. Понятно, что окраска органической фазы будет тем интенсивней, чем выше концентрация комплекса, а она в свою очередь тем выше, чем больше ионов металла содержится в водном растворе.

Рассмотрим методику экстракционно-фотометрического метода на упрощенном примере определения цинка в сточных водах. Пусть имеется раствор, содержащий ионы цинка в концентрации  $10^{-6}$  моль/л и ионы натрия, калия, магния, кальция, алюминия, висмута, свинца в 100 раз в более высоких концентрациях. Для определения цинка готовят серию стандартных водных растворов соли цинка (концентрации известны) с  $\text{pH} = 6,5-7,5$ . В специальных пробирках или делительных воронках встряхивают 20 мл раствора, содержащего цинк, и 2 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Эту же операцию проводят и с исследуемым раствором, концентрацию цинка в котором нужно определить. В результате взаимодействия ионов цинка с дитизоном образуется комплекс, окрашенный в интенсивно красный цвет ( $\epsilon = 88\,000$ ). Комплекс распределяется между водной и органической фазами. После разделе-

ния фаз отделяют органическую фазу и измеряют его оптическую плотность при длине волны 535 нм. По данным оптической плотности, полученным для стандартных растворов, строят градуировочный график (зависимость оптической плотности органической фазы от концентрации цинка в водном растворе) и, используя значения оптической плотности для исследуемого раствора, находят по градуировочному графику концентрацию ионов цинка в исследуемом растворе.

В рассмотренном примере видно, что экстракционно-фотометрический метод позволяет выделить определяемый элемент (отделили ионы цинка от других ионов в растворе), сконцентрировать его примерно в 10 раз (из 20 мл водного раствора цинк перешел в 2 мл органического раствора) и количественно определить содержание в растворе.

Рассмотренные выше хроматографический и экстракционно-фотометрический методы, как уже говорилось, являются примерами гибридных методов анализа. Гибридные методы анализа в настоящее время широко используются на практике, и области их применения постоянно расширяются.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## Таблично-справочный материал

Таблица П1

Значения  $t$  при различной доверительной вероятности

Число степеней свободы $f$	Численные значения коэффициента $t$		
	$P = 90 \%$	$P = 95 \%$	$P = 99 \%$
1	6,31	12,7	63,66
2	2,92	4,30	9,93
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,02	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,90	2,37	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17
20	1,73	2,09	2,85
40	1,68	2,02	2,70
60	1,67	2,00	2,66
$\infty$	1,64	1,96	2,58

Таблица П2

Критические значения  $Q$ -критерия

$n$	Численные значения $Q_{\text{крит}}$		
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
4	0,76	0,83	0,93
5	0,64	0,71	0,82
6	0,56	0,63	0,74
7	0,51	0,57	0,68
8	0,47	0,53	0,63
9	0,44	0,49	0,60
10	0,41	0,47	0,57

Таблица ПЗ

Значения  $F$ -критерия для уровня значимости  $\alpha = 0,05$ 

$f_1$	$f_2$										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88	245,95
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,43
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,70
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,86
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,62
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,94
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,51
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,22
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,01
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,85
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,72
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,62
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,53
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,46
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,40
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,35
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,31
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,27
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,23
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,20

Таблица П4

Константы ионизации ( $K_a$ ) некоторых кислот при 25 °С

Кислота	Формула	$K_{a1}^0$	$K_{a2}^0$	$K_{a3}^0$
Азотистая	$\text{HNO}_2$	$5,62 \cdot 10^{-4}$		
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$		
Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$5,37 \cdot 10^{-10}$	$<10^{-14}$	
Дихлоруксусная	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	$4,47 \cdot 10^{-2}$		

Окончание табл. П4

Кислота	Формула	$K_{a1}^0$	$K_{a2}^0$	$K_{a3}^0$
Лимонная	$C_6H_8O_7$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,38 \cdot 10^{-4}$		
Монохлоруксусная	$CH_2ClCOOH$	$1,38 \cdot 10^{-3}$		
Муравьиная	$HCOOH$	$1,78 \cdot 10^{-4}$		
Мышьяковая	$H_3AsO_4$	$5,50 \cdot 10^{-3}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$5,13 \cdot 10^{-12}$
Пероксид водорода	$H_2O_2$	$2,40 \cdot 10^{-12}$		
Салициловая	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-14}$	
Сернистая	$H_2SO_3$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	
Сероводородная	$H_2S$	$8,91 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-19}$	
Трихлоруксусная	$CCl_3COOH$	$2,2 \cdot 10^{-1}$		
Угольная	$H_2CO_3$	$4,47 \cdot 10^{-7}$	$4,90 \cdot 10^{-11}$	
Уксусная	$CH_3COOH$	$1,75 \cdot 10^{-5}$		
Фенол	$C_6H_5OH$	$1,02 \cdot 10^{-10}$		
Фосфорная	$H_3PO_4$	$6,92 \cdot 10^{-3}$	$6,17 \cdot 10^{-8}$	$4,79 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	$HF$	$6,31 \cdot 10^{-4}$		
Хлорноватистая	$HClO$	$3,98 \cdot 10^{-8}$		
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$5,62 \cdot 10^{-2}$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	

Таблица П5

Константы ионизации ( $K_b$ ) некоторых оснований при 25 °С

Основание	Формула	$K_b^0$
Аммиак	$NH_3$	$1,78 \cdot 10^{-5}$
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$7,41 \cdot 10^{-10}$
Гидразин	$N_2H_4$	$1,26 \cdot 10^{-6}$
Гидроксиламин	$NH_2OH$	$8,71 \cdot 10^{-9}$
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	$5,37 \cdot 10^{-4}$
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	$6,16 \cdot 10^{-14}$
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	$6,92 \cdot 10^{-4}$
Метиламин	$CH_3NH_2$	$4,57 \cdot 10^{-4}$

Основание	Формула	$K_b^0$
Пиридин	$C_6H_5N$	$1,70 \cdot 10^{-9}$
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$6,31 \cdot 10^{-5}$
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	$5,62 \cdot 10^{-4}$
Этаноламин	$H_2NCH_2CH_2OH$	$3,16 \cdot 10^{-5}$
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2$	$4,47 \cdot 10^{-4}$

Таблица П6

Произведение растворимости ( $K_s$ ) некоторых электролитов при 25 °С

Вещество	$K_s^0$	Вещество	$K_s^0$	Вещество	$K_s^0$
AgBr	$5,35 \cdot 10^{-13}$	CoCO <sub>3</sub>	$2,8 \cdot 10^{-10}$	MgCO <sub>3</sub>	$6,82 \cdot 10^{-6}$
AgCN	$5,97 \cdot 10^{-17}$	CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$6,3 \cdot 10^{-8}$	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$4,83 \cdot 10^{-6}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,46 \cdot 10^{-12}$	Co(OH) <sub>2</sub>	$5,92 \cdot 10^{-15}$	MgF <sub>2</sub>	$5,16 \cdot 10^{-11}$
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,40 \cdot 10^{-12}$	CoS	$1,8 \cdot 10^{-20}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5,61 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$	Cr(OH) <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-30}$	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,04 \cdot 10^{-24}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,12 \cdot 10^{-12}$	CuBr	$6,27 \cdot 10^{-9}$	MnCO <sub>3</sub>	$2,24 \cdot 10^{-11}$
AgI	$8,52 \cdot 10^{-17}$	CuCN	$3,47 \cdot 10^{-20}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2,3 \cdot 10^{-13}$
Ag <sub>2</sub> O(Ag <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> )	$2,0 \cdot 10^{-8}$	CuCO <sub>3</sub>	$2,5 \cdot 10^{-10}$	MnS	$1,1 \cdot 10^{-13}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$8,89 \cdot 10^{-17}$	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4,43 \cdot 10^{-10}$	Ni(CN) <sub>2</sub>	$3,0 \cdot 10^{-23}$
AgSCN	$1,03 \cdot 10^{-12}$	CuCl	$1,72 \cdot 10^{-7}$	NiCO <sub>3</sub>	$1,42 \cdot 10^{-7}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,20 \cdot 10^{-5}$	CuI	$1,27 \cdot 10^{-12}$	Ni(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$4,71 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$5,7 \cdot 10^{-32}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$5,6 \cdot 10^{-20}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$5,48 \cdot 10^{-16}$
AlPO <sub>4</sub>	$5,75 \cdot 10^{-19}$	Cu <sub>2</sub> S	$2,3 \cdot 10^{-48}$	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$4,74 \cdot 10^{-32}$
Ba(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$2,43 \cdot 10^{-4}$	CuS	$1,4 \cdot 10^{-36}$	NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$
BaCO <sub>3</sub>	$2,58 \cdot 10^{-9}$	CuSCN	$1,77 \cdot 10^{-13}$	PbBr <sub>2</sub>	$6,60 \cdot 10^{-6}$
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-7}$	FeCO <sub>3</sub>	$3,13 \cdot 10^{-11}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,40 \cdot 10^{-14}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,17 \cdot 10^{-10}$	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,1 \cdot 10^{-7}$	PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$7,3 \cdot 10^{-11}$
Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	$2,55 \cdot 10^{-4}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,87 \cdot 10^{-17}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,70 \cdot 10^{-5}$
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2,79 \cdot 10^{-39}$	PbCrO <sub>4</sub>	$7,4 \cdot 10^{-15}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,08 \cdot 10^{-10}$	FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	$9,91 \cdot 10^{-16}$	PbF <sub>2</sub>	$3,3 \cdot 10^{-8}$

Вещество	$K_s^0$	Вещество	$K_s^0$	Вещество	$K_s^0$
$\text{BiPO}_4$	$1,3 \cdot 10^{-23}$	$\text{FeS}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$\text{PbI}_2$	$9,8 \cdot 10^{-9}$
$\text{BiI}_3$	$7,71 \cdot 10^{-19}$	$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$6,40 \cdot 10^{-23}$	$\text{Pb(OH)}_2$	$1,43 \cdot 10^{-20}$
$\text{CaCO}_3$	$3,36 \cdot 10^{-9}$	$\text{HgBr}_2$	$6,2 \cdot 10^{-20}$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$7,9 \cdot 10^{-43}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2,32 \cdot 10^{-9}$	$\text{Hg}_2\text{CO}_3$	$3,6 \cdot 10^{-17}$	$\text{PbS}$	$8,7 \cdot 10^{-29}$
$\text{CaCrO}_4$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1,75 \cdot 10^{-13}$	$\text{PbSO}_4$	$2,53 \cdot 10^{-8}$
$\text{CaF}_2$	$3,45 \cdot 10^{-11}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1,43 \cdot 10^{-18}$	$\text{Sc(OH)}_3$	$2,22 \cdot 10^{-31}$
$\text{CaHPO}_4$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$\text{Hg}_2\text{F}_2$	$3,10 \cdot 10^{-6}$	$\text{Sn(OH)}_2$	$5,45 \cdot 10^{-27}$
$\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{Hg}_2\text{I}_2$	$5,2 \cdot 10^{-29}$	$\text{SnS}$	$3,0 \cdot 10^{-28}$
$\text{Ca(OH)}_2$	$5,02 \cdot 10^{-6}$	$\text{HgI}_2$	$2,9 \cdot 10^{-29}$	$\text{SrCO}_3$	$5,60 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,07 \cdot 10^{-33}$	$\text{HgO}$	$3,3 \cdot 10^{-26}$	$\text{SrF}_2$	$4,33 \cdot 10^{-9}$
$\text{CaSO}_4$	$4,93 \cdot 10^{-5}$	$\text{HgS}_{(\text{кyб})}$	$1,4 \cdot 10^{-45}$	$\text{ZnCO}_3$	$1,46 \cdot 10^{-10}$
$\text{CdCO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$\text{Zn(OH)}_2$	$3 \cdot 10^{-17}$
$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$\text{KClO}_4$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
$\text{Cd(OH)}_2$	$7,2 \cdot 10^{-15}$	$\text{KIO}_4$	$3,71 \cdot 10^{-4}$	$\text{ZnS}_{(\text{рекc})}$	$7,9 \cdot 10^{-24}$
$\text{CdS}$	$6,5 \cdot 10^{-28}$	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	$7,48 \cdot 10^{-6}$	$\text{ZnS}_{(\text{кyб})}$	$1,2 \cdot 10^{-25}$

Таблица П7

Общие константы образования ( $\beta_n$ ) некоторых комплексов

Комплекс	$\beta_n^0$	Комплекс	$\beta_n^0$
Аммиакаты			
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,7 \cdot 10^7$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,07 \cdot 10^{12}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,6 \cdot 10^6$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,0 \cdot 10^8$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^5$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,2 \cdot 10^9$
Галогенидные комплексы			
$[\text{AgBr}_2]^-$	$2,2 \cdot 10^7$	$[\text{BiCl}_6]^{3-}$	$2,6 \cdot 10^6$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,1 \cdot 10^5$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$5,7 \cdot 10^{20}$
$[\text{AgI}_2]^-$	$5,5 \cdot 10^{11}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
$[\text{CuBr}_2]^-$	$7,7 \cdot 10^5$	$[\text{HgBr}_2]$	$2,1 \cdot 10^{17}$
$[\text{CuCl}_2]^-$	$3,1 \cdot 10^5$	$[\text{HgCl}_2]$	$1,7 \cdot 10^{13}$

Комплекс	$\beta_n^0$	Комплекс	$\beta_n^0$
$[\text{CuI}_2]^-$	$6,2 \cdot 10^8$	$[\text{HgI}_2]$	$6,6 \cdot 10^{23}$
Гидроксокомплексы			
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1,0 \cdot 10^{33}$	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$7,7 \cdot 10^{29}$
$[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,7 \cdot 10^{18}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$	$2,5 \cdot 10^{34}$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{16}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{17}$
Цианидные комплексы			
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{21}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{42}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{24}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{41}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{35}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{31}$
Тиоцианатные комплексы			
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$1,7 \cdot 10^8$	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	$1,7 \cdot 10^3$
$[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$3,3 \cdot 10^6$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{21}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$	$3,4 \cdot 10^4$	$[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^3$
Комплексы с ЭДТА			
$\text{AlY}^-$	$1,3 \cdot 10^{16}$	$\text{HgY}^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{21}$
$\text{BaY}^{2-}$	$6,0 \cdot 10^7$	$\text{MgY}^{2-}$	$1,3 \cdot 10^9$
$\text{CaY}^{2-}$	$3,9 \cdot 10^{10}$	$\text{MnY}^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{13}$
$\text{CdY}^{2-}$	$2,9 \cdot 10^{16}$	$\text{NiY}^{2-}$	$4,2 \cdot 10^{18}$
$\text{CuY}^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{18}$	$\text{PbY}^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{13}$
$\text{FeY}^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	$\text{ZnY}^{2-}$	$2,5 \cdot 10^{16}$

Таблица П8

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ( $E^0$ )  
некоторых полуреакций**

Полуреакция	$E^0$ , В	Полуреакция	$E^0$ , В
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,7996	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,850
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,0713	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,792
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,2223	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{AgCN} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0,017	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,545

Полуреакция	$E^0$ , В	Полуреакция	$E^0$ , В
$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,1522	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
$\text{Al}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2,31	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,912	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,308	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,0873	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,423	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,695
$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,77	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,1262
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,95	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,142
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,345	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,1375
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,473	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7618
$\text{Fe}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,249

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия. Количественный химический анализ : учеб. пособие / В. Ф. Юстратова [и др.] ; под ред. В. Ф. Юстратовой. – 2-е изд., перераб. и доп. – Кемерово, 2005.

Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа : тексты лекций для биологических специальностей вузов / В. Г. Свириденко [и др.]. – Гомель, 2004.

*Васильев, В. П.* Аналитическая химия : в 2 ч. / В. П. Васильев. – М., 1989.

*Гулевич, А. Л.* Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ : учеб. пособие / А. Л. Гулевич, С. М. Лешев, Е. М. Рахманько. – Минск, 2009.

*Дорохова, Е. Н.* Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М., 2001.

*Жебентяев, А. К.* Аналитическая химия. Химические методы анализа / А. К. Жебентяев, И. Е. Жерносек, А. И. Талуть. – М., 2011.

Основы аналитической химии : в 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. – М., 2010.

*Пилипенко, А. Т.* Аналитическая химия : в 2 кн. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М., 1990.

Физико-химические методы анализа : в 2 ч. : учеб. пособие / И. Н. Дмитриевич [и др.] ; СПбГТУРП. – СПб., 2014. Ч. II : Оптические методы анализа.

Физико-химические методы и приборы экоаналитических исследований : учеб.-метод. пособие / Р. Ф. Юльметова [и др.]. – СПб., 2016.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>1. ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, МЕТОДЫ, ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ</b> .....	4
1.1. Предмет аналитической химии .....	4
1.2. Принцип, метод и методика анализа .....	4
1.3. Структура и методы аналитической химии .....	5
1.4. Аналитические реакции: чувствительность, селективность, способы проведения .....	8
1.5. Значение аналитической химии .....	12
<b>2. РАВНОВЕСИЯ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ</b> .....	14
2.1. Закон действия масс .....	14
2.2. Активность и коэффициенты активности .....	16
2.3. Виды констант химического равновесия, используемых в аналитической химии.....	21
2.3.1. Термодинамическая константа.....	21
2.3.2. Реальная константа .....	22
2.3.3. Условная концентрационная константа .....	22
2.4. Примеры расчета коэффициентов активности и реальной константы равновесия .....	23
<b>3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ</b> .....	27
3.1. Теории кислот и оснований .....	27
3.1.1. Ионная теория кислот и оснований (Аррениуса — Оствальда).....	27
3.1.2. Теория Льюиса.....	28
3.1.3. Теория Усановича .....	28
3.1.4. Теория Бренстеда — Лоури .....	29
3.2. Влияние растворителя на кислотно-основные свойства. Автопротолиз растворителя.....	31
3.3. Классификация кислот и оснований по силе .....	35
3.4. Расчет pH водных растворов различных протолитов .....	36
3.4.1. Растворы сильных кислот и оснований .....	37
3.4.2. Растворы слабых кислот и оснований .....	39
3.4.3. Растворы гидролизующихся солей .....	44
3.5. Буферные растворы.....	45
<b>4. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ (РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ОСАДОК — РАСТВОР)</b> .....	49
4.1. Произведение растворимости .....	49
4.2. Растворимость и факторы, на нее влияющие .....	51
4.3. Расчет условий начала и полноты осаждения.....	58
<b>5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ</b> .....	61
5.1. Понятие комплексного соединения .....	61

5.2. Равновесия в растворах комплексных соединений.....	63
5.3. Области применения комплексных соединений и реакций комплексообразования в аналитической химии .....	67
<b>6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ .....</b>	<b>69</b>
6.1. Понятие окислительно-восстановительных реакций .....	69
6.2. Электродный потенциал .....	69
6.3. Уравнение Нернста .....	74
6.4. Применение окислительно-восстановительных реакций в аналитической химии.....	75
<b>7. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА .....</b>	<b>76</b>
<b>8. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....</b>	<b>84</b>
8.1. Понятие о титриметрических методах. Требования, предъявляемые к реакциям, классификация титриметрических методов .....	84
8.2. Расчет результатов .....	89
8.3. Кривые титрования и общая характеристика титриметрического метода .....	90
8.4. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации) .....	91
8.4.1. Кислотно-основные индикаторы.....	92
8.4.2. Кривые титрования.....	98
8.5. Окислительно-восстановительное титрование .....	104
8.5.1. Способы фиксирования точки эквивалентности. Окислительно-восстановительные индикаторы .....	105
8.5.2. Перманганатометрическое титрование .....	108
8.5.3. Бихроматометрическое титрование .....	109
8.5.4. Йодометрическое титрование .....	110
8.5.5. Кривые титрования.....	112
8.6. Методы комплексообразования в титриметрии.....	115
<b>9. ПОГРЕШНОСТИ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА .....</b>	<b>121</b>
9.1. Аналитический сигнал. Методы расчета концентрации вещества по величине аналитического сигнала .....	121
9.2. Погрешности измерений.....	124
9.3. Статистическая обработка результатов.....	125
9.4. Приближенные вычисления и значащие цифры .....	133
<b>10. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....</b>	<b>135</b>
10.1. Электрохимические методы анализа. Потенциометрия .....	136
10.2. Спектроскопические (оптические) методы анализа .....	142
10.2.1. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия .....	145
10.2.2. Пламенный эмиссионный анализ.....	153
<b>11. ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....</b>	<b>156</b>
11.1. Хроматографические методы анализа.....	156
11.2. Экстракция и экстракционно-фотометрический метод анализа .....	166
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>174</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>181</b>

**Учебное издание**

**Мельситова Инна Владимировна**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Учебное пособие**

Ответственный за выпуск *Е. А. Логвинович*

Художник обложки *Т. Ю. Таран*

Технический редактор *В. П. Явуз*

Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*

Корректор *Е. И. Бондаренко*

Подписано в печать 29.09.2021. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,69.  
Уч.-изд. л. 10,1. Тираж 105 экз. Заказ 295.

Белорусский государственный университет.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.  
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.  
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.