Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

**«Московский Государственный медико-стоматологический университет им. а.и. Евдокимова»**

министерства здравоохранения российской федерации

**Кафедра общей и биоорганической химии**

**М.И. Антонова, М. Б. Гокжаев, А. А. Прокопов, В. Д. Скопинцев**

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ

Учебное пособие по химии для самостоятельной работы

студентов медицинских вузов

МОСКВА 2016

Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

**«Московский Государственный медико-стоматологический университет им. а.и. Евдокимова»**

министерства здравоохранения российской федерации

**Кафедра общей и биоорганической химии**

**М.И. Антонова, М. Б. Гокжаев, А. А. Прокопов, В. Д. Скопинцев**

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ

Учебное пособие по химии для самостоятельной работы

студентов медицинских вузов

Рекомендуется для студентов, обучающихся по специальностям 31.05.03 Стоматология и 31.05.01 Лечебное дело

МОСКВА 2016

ББК 24.1 я 73

O-28

УДК 546 (075.8)

Рецензенты: зав. кафедрой общей химии 1 МГМУ им. И.М. Сеченова, академик РАО, д.ф.н., д.п.н., профессор В.А. Попков,

зав. кафедрой фармакологии МГМСУ им. А.И. Евдокимова,

д.м.н., профессор А.Г. Муляр

М.И. Антонова, М.Б. Гокжаев, А.А. Прокопов, В.Д Скопинцев. Химические и физико-химические методы в медицине. Учебное пособие. М., МГМСУ, 2016, 148 с.

Под редакцией профессора А.А. Прокопова

Настоящее учебное пособие состоит из двух глав. В первой главе рассматриваются химические методы количественного анализа, такие как метод нейтрализации, оксидиметрии, комплексонометрии, а также методы осаждения. Вторая глава посвящена инструментальным (физико-химическим) методам и включает в себя электрохимические (потенциометрия, кондуктометрия), хроматографические и спектральные методы. В каждом разделе пособия изложение теоретического материала сопровождается разбором типовых задач. В конце каждой темы приводятся вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов.

Настоящее пособие рекомендуется использовать студентам стоматологических, лечебных и педиатрических факультетов медицинских вузов Российской Федерации для подготовки к занятиям по общей химии.

**ББК 24.1 я 73**

© МГМСУ, 2016.

© М.И. Антонова, М.Б. Гокжаев, А.А. Прокопов, В.Д Скопинцев 2016.

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |
| --- | --- |
| Введение | 1 |
| ЧАСТЬ 1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ | 3 |
| 1.1. Объёмный анализ | 3 |
| 1.1.1. Кислотно-основное титрование | 6 |
| 1.1.2. Оксидиметрия | 22 |
| Примеры решения задач | 29 |
| Вопросы для самоконтроля | 39 |
| Варианты задач для самостоятельного решения | 43 |
| 1.1.3. Комплексонометрия | 52 |
| 1.1.4. Методы осаждения | 55 |
| Примеры решения задач | 58 |
| Вопросы для самоконтроля | 61 |
| Задачи для самостоятельного решения | 62 |
| ЧАСТЬ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ | 65 |
| 2.1. Электрохимические методы анализа | 65 |
| 2.1.1. Потенциометрия | 66 |
| Примеры решения задач | 82 |
| Вопросы для самоконтроля | 84 |
| Задачи для самостоятельного решения | 85 |
| 2.1.2. Кондуктометрия | 88 |
| Примеры решения задач | 94 |
| Вопросы для самоконтроля | 98 |
| Задачи для самостоятельного решения | 99 |
| 2.2. Хроматографические методы анализа | 101 |
| Примеры решения задач | 116 |
| Вопросы для самоконтроля | 120 |
| Задачи для самостоятельного решения | 121 |
| 2.3. Спектральные методы анализа | 124 |
| 2.3.1. Эмиссионный анализ | 126 |
| 2.3.2. Абсорбционный анализ | 129 |
| 2.3.2.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия | 131 |
| 2.3.2.2. Молекулярно-абсорбционная спектрофотометрия | 132 |
| Примеры решения задач | 139 |
| Вопросы для самоконтроля | 142 |
| Задачи для самостоятельного решения | 143 |
| Литература | 148 |

**Введение**

При подготовке врачей большое внимание уделяется изучению различных разделов химии. Химия как основа всех биологических процессов входит в число наук, составляющих фундамент медицины.

Химические методы исследования и анализа применяются в диагностике заболеваний и профилактических обследованиях. Химический синтез является основой изготовления большинства лекарств. Разнообразные новые материалы широко используются в медицинском оборудовании и при изготовлении искусственных органов.

Физико-химические методы исследования − это название большого числа способов количественного и качественного определения веществ, которые предполагают, как правило, применение различных, часто довольно сложных, измерительных приборов. За рубежом распространён термин “инструментальные методы анализа”. В основе физико-химичес-ких методов лежат законы физики и физической химии, а аппаратурное оформление основано на применении современных достижений оптики и электроники.

Непрерывно открываются новые свойства веществ, которые могут привести к созданию новых методов. Поэтому важно знать фундаментальные свойства и общие закономерности, на которых основано развитие тех или иных родственных методов, уметь выбрать метод, наиболее подходящий в данных обстоятельствах, дающий наибольшую и достоверную информацию. Надо отметить, что не существует универсального метода, пригодного на все случаи жизни. В последние годы получило развитие совместное использование двух или более методов.

Методы анализа, основанные на наблюдении и измерении физических свойств анализируемой системы (интенсивность окраски, электропроводность, потенциал электрода и т.п.), происходящих в результате определённых химических реакций, называют физико-химическими методами.

Общее число физико-химических методов анализа составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение среди них имеют:

1) спектральные методы;

2) электрохимические методы;

3) хроматографические методы.

Наиболее обширной по числу методов и важной по практическому значению является группа спектральных методов анализа, которая включает в себя методы эмиссионной атомной спектроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии, электронной и инфракрасной спектроскопии, спектрофотометрии и другие методы, основанные на измерении различных эффектов при взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

Группа электрохимических методов анализа, основанная на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включает методы кондуктометрии, потенциометриии вольтамперометрии.

В группу хроматографических методов входят методы газовой и газожидкостной, жидкостной, распределительной, тонкослойной, ионообменной и других видов хроматографии.

Возрастающая абсолютная чувствительность методов позволяет анализировать содержимое отдельных клеток. Значение рН в клетках определяют давно, теперь можно анализировать целый ряд компонентов клетки, используя, например, капиллярный электрофорез или масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой. Примером может служить определение кадмия и цинка в микронавеске ткани, извлекаемой биопсией из простаты (изменение содержания этих элементов позволяет лучше понять механизм канцерогенеза).

Если стоит задача найти трансгенный протеин, то можно использовать хроматомасс-спектрометрию, капилярный электрофорез или жидкостную хроматографию. Последняя, например, была применена для обнаружения пимозина, продуцируемого генетически модифицированными организмами.

Повышение концентрации глюкозы в крови диабетиков может быть обнаружено не только непосредственно биотестами (некоторые из которых требуют лишь несколько микролитров крови), но и косвенно − по повышенному содержанию ацетона в выдыхаемом воздухе. Неинвазивный метод определения гематокрита (отношение объёма эритроцитов к объёму плазмы) основан на использовании инфракрасной спектрометрии и приёмов хемометрики.

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

**Часть 1. Химические методы исследований**

**1.1. Объёмный анализ**

Количественный анализ представляет собой совокупность химических, физических, физико-химических методов анализа, позволяющих с требуемой точностью определять содержание отдельных составных частей в образце анализируемого вещества или их концентрации в растворе.

В настоящее время методы количественного анализа находят широкое применение в медицине и смежных с ней областях, а именно:

− при клиническом исследовании биологических жидкостей (крови, мочи, слюны, спинномозговой жидкости, жёлчи), проводимом в целях постановки диагноза и назначения курса лечения;

− при разработке, производстве и тестировании всех без исключения лекарственных средств;

− при оценке экологической обстановки: санитарно-гигиенического обследования загрязнённости воздуха, состояния водоёмов, присутствия химических веществ в почве и продуктах питания и т. д.

Количественный анализ включает в себя **весовой и объёмный методы.**

**Весовой (гравиметрический) метод анализа** основан на измерении массы малорастворимого вещества, образовавшегося при взаимодействии раствора анализируемого вещества с раствором реагента-осадителя. Для этого выделяют полученный осадок из раствора, высушивают, прокаливают и взвешивают на аналитических весах. Весовой метод отличается высокой точностью, однако на проведение анализа затрачивается много времени, поэтому в настоящее время гравиметрия используется только в качестве арбитражного метода.

Наибольшее распространение в практике количественного анализа получил **объёмный метод.**

**Объёмный (титриметрический) метод анализа**

Основу метода составляет измерение объёма титранта (раствора реагента с точно известной концентрацией), затраченного на реакцию с известным объёмом анализируемого раствора (или известной навески определяемого вещества) до момента окончания реакции между ними (до наступления точки эквивалентности).

Процесс постепенного добавления титранта к анализируемой пробе называется **титрованием,** а момент завершения реакции − **точкой эквивалентности.** При титровании к пробе анализируемого раствора, объём которого точно измерен с помощью пипетки, небольшими порциями (по каплям) прибавляют раствор титранта из бюретки до тех пор, пока не закончится реакция. Момент завершения реакции фиксируется с помощью веществ-индикаторов или по инструментально фиксируемому изменению свойств раствора (рН, электропроводность, электрохимический потенциал и др.). В точке эквивалентности измеряют объём затраченного на реакцию титранта.

Вещества, используемые в объёмном анализе для приготовления титрантов, должны отвечать ряду требований:

1) вещество должно быть химически чистым;

2) состав его должен точно соответствовать формуле;

3) вещество должно быть устойчивым при хранении в твёрдом виде и в растворе;

4) желательно, чтобы вещество имело возможно бóльшую моляр-ную массу.

Таким требованиям удовлетворяют: Na2B4O7⋅10H2O (бура), Na2C2O4, Na2СO3⋅10H2O, H2C2O4⋅2H2O и др. Такие вещества называют **стандартными веществами**, а их растворы −**стандартными растворами.**

Если вещества не удовлетворяют перечисленным выше требованиям (например, HCl, H2SO4, NaOH и др.), то их растворы (**рабочие растворы**) готовят с приблизительно требуемой концентрацией, а затем проводят их **стандартизацию,** т.е. определение точной концентрации титрованием стандартным раствором.

По способу выполнения различают:

− **прямое титрование,** когда анализируемое вещество непосредственно титруют раствором титранта;

− **обратное титрование,** когда к анализируемому раствору добавляют точное количество раствора с известной концентрацией в избытке, а затем избыток оттитровывают другим соответствующим титрантом;

− **вытеснительное титрование (титрование заместителя),** когда к анализируемому веществу добавляют избыток раствора с известной концентрацией, при этом содержащееся в растворе вещество реагирует с анализируемым веществом с образованием продукта (заместителя), который далее титруют другим соответствующим титрантом.

Обратное титрование и титрование заместителя применяют в тех случаях, когда реакции анализируемого вещества протекают медленно или когда затруднена фиксация точки эквивалентности.

Основой расчётов в объёмном анализе является **закон эквивалентов:**

***число моль эквивалентов всех веществ, участвующих в реакции, одинаково****.*

Условимся в дальнейшем любое анализируемое вещество обозначать *х*, а любой титрант Т. Тогда закон эквивалентов запишется:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Равенство числа моль эквивалентов веществ можно также представить в виде:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Число моль эквивалентов можно выразить и через различные виды концентраций вещества в растворе:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Таким образом, для определения содержания анализируемого вещества в растворе необходимо экспериментально установить объём раствора титранта, который будет затрачен на взаимодействие с пробой анализируемого вещества.

В зависимости от типа используемой при титровании реакции различают методы объёмного анализа:

1) нейтрализации (кислотно-основного титрования);

2) осаждения;

3) оксидиметрии;

4) комплексонометрии.

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

1) вещества должны реагировать в строго определённых количественных соотношениях (в соответствии со стехиометрией уравнения);

2) реакции должны протекать быстро и практически до конца;

3) точка эквивалентности должна фиксироваться быстро и точно;

4) титрование не должно сопровождаться побочными реакциями, искажающими результаты анализа.

Для измерения объёмов растворов используют пипетки, бюретки, мерные цилиндры и мерные колбы. Пипетками отбирают определённый объём (пробу или аликвоту) титруемого раствора с точностью до 0,05 мл. Объём израсходованного титранта измеряют с помощью бюретки с точностью до 0,01 мл. Мерными цилиндрами приблизительно отмеряют объёмы вспомогательных растворов с погрешностью 1-2 мл. При приготовлении растворов с точной концентрацией используют мерные колбы определённого объёма. Во всех случаях отсчёт проводят по нижнему краю мениска жидкости для бесцветных растворов и по верхнему краю для окрашенных растворов, причем во избежание ошибки глаза наблюдателя должны находиться на уровне мениска.

**1.1.1. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)**

Основу метода составляет реакция нейтрализации:

H++ OH− = H2O.

Этим методом определяют кислоты, основания и некоторые гидролизующиеся соли. В качестве титрантов используют растворы сильных кислот и сильных оснований. Прямым титрованием определяют кислоты и основания с константами диссоциации выше 10−8, а также некоторые соли, образованные слабыми кислотами или основаниями. Титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований по отдельным ступеням возможно, если константы диссоциации по различным ступеням отличаются не менее чем на 4 порядка.

На практике метод используется для определения содержания веществ, имеющих в растворе кислую или щелочную реакцию, в частности:

− для анализа желудочного сока (определение общей и свободной соляной кислоты), буферной ёмкости крови, спинномозговой жидкости;

− при анализе лекарственных препаратов, относящихся к классам органических кислот (ацетилсалициловая, бензойная, никотиновая и др.) или оснований (водный раствор аммиака);

− в санитарно-гигиенической оценке воды, определении содер-жания аммиака в питьевой и сточной воде и т. д.

В зависимости от природы титранта различают **ацидиметрию −**титрование растворами кислот и **алкалиметрию −**титрование растворами щелочей.

Ацидиметрически определяют концентрации или массы оснований (KOH, NH3⋅H2O) и солей, имеющих вследствие гидролиза щелочную реакцию среды (Na2CO3, NaHCO3); алкалиметрически **−** концентрации или массы кислот (HCl, H2SO4) и солей, имеющих вследствие гидролиза кислую реакцию среды (NH4Cl).

В ацидиметрии титрантом чаще является HCl с С(НС1) в интервале от 0,05 до 0,2 моль/л. Приготовить раствор HCl по точной массе исходного вещества весьма затруднительно из-за высокой летучести кислоты, поэтому титрант готовят путем приблизительного разбавления концентрированного раствора HCl с последующей его стандартизацией, которую проводят следующим образом:

1) готовят первичный стандарт из точной навески Na2B4O7⋅10H2O или Na2СO3⋅10H2O;

2) проводят реакции между стандартным раствором и раствором HCl:

Na2B4O7 + 2HCl + 5H2O = 4H3BO3 + 2NaCl,

Na2СO3 + 2HCl = 2NaCl + H2O + CO2;

3) по уравнению (1) рассчитывают точную концентрацию раствора HCl.

В алкалиметрии в качестве титрантов обычно используют растворы NaOH и KОН. Их также нельзя приготовить по точной массе (навеске) вещества, так как щёлочи взаимодействуют с СО2 и загрязнены примесями карбонатов. В данном случае титрант готовят путем разбавления концентрированного (~ 50%) раствора щёлочи. Такой способ позволяет избавиться от примесей K2СО3 и Na2CO3, так как они малорастворимы в концентрированных растворах щелочей и удаляются из раствора в виде осадка. После разбавления полученный раствор стандартизуют, используя в качестве первичного стандарта раствор Н2С2О4⋅2H2O с заданной концентрацией:

2NaOH + Н2С2О4 = Na2C2O4 + 2Н2О,

2KОН + Н2С2О4 = K2С2О4 + 2Н2О.

При кислотно-основном титровании момент окончания реакции между анализируемым веществом и титрантом обычно не сопровождается внешними признаками, поэтому для его фиксирования необходимо использовать **индикаторы**.

Индикаторы, используемые при кислотно-основном титровании, представляют собой растворы слабых органических кислот или слабых органических оснований, молекулы и ионы которых различаются по цвету.

Индикатор-кислота (условное обозначение HInd) в растворе частично диссоциирует по уравнению:

HInd ⇄ H+ + Ind−

Индикаторы бывают **двухцветными**: *лакмус* (молекулы **−**красные, ионы **−** синие), *метилоранж* (молекулы **−** красные, ионы **−** жёлтые) и **одноцветными**: *фенолфталеин* (молекулы **−** бесцветные, ионы **−** малиновые).

В зависимости от концентрации ионов Н+ в растворе диссоциация индикатора происходит в большей или меньшей степени. Так, в растворе сильной кислоты индикатор практически не диссоциирует и находится в молекулярной форме. Таким образом, окраска раствора определяется цветом молекул индикатора.

В растворе сильной щёлочи индикатор, напротив, диссоциирует практически полностью и находится в растворе в ионной форме. В данном случае окраска раствора определяется цветом ионов индикатора.

В остальных случаях в растворе присутствует смесь молекулярной и ионной форм индикатора, а окраска раствора зависит от соотношения концентраций форм индикатора.

Каждый индикатор-кислота характеризуется собственной величиной константы диссоциации :



Величины , известные для всех применяемых индикаторов, являются справочными данными. Так, для лакмуса  = 10−7, для метилоранжа  = 10−4, для фенолфталеина  = 10−9.

На основании выражения для можно заключить, что если   
 = [Н+], то [HInd] = [Ind−]. Таким образом, у индикатора, находящегося в растворе с [Н+] численно равной его , концентрация молекул и ионов индикатора одинакова, следовательно, окраска растворов кислот, оснований и солей в его присутствии будет смешанной.

Для удобства расчётов обычно используют логарифмическую форму этого выражения:

**

Действительно, *.*

Значение рН раствора, численно равное показателю индикатора, называют **точкой перехода окраски индикатора**.

**Интервалом перехода окраски индикатора** называют интервал значений рН раствора, равный  ± 1, в котором происходит заметное глазу изменение окраски индикатора. Этот интервал определяет область применения индикатора. У некоторых индикаторов интервал перехода окраски может быть шире или уже обозначенного.

Если индикатор находится в растворе с рН <  – 1, то преобладает молекулярная форма индикатора, в растворе с рН >  + 1 преобладает ионная форма.

Данные о некоторых кислотно-основных индикаторах приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства кислотно-основных индикаторов.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Название | Молекулярная форма | | Смесь  молекулярной  и анионной форм | | Анионная форма | |
| рН | окраска | рН | окраска | рН | окраска |
| метилоранж | <3,1 | розовая | 3,1-4,4 | оранжевая | >4,4 | жёлтая |
| метилрот  (метиловый красный) | < 4,4 | розовая | 4,4-6,2 | оранжевая | >6,2 | жёлтая |
| лакмус | < 4,5 | красная | 4,5-8,3 | фиолетовая | >8,3 | синяя |
| фенолфталеин | < 8,2 | бесцветная | 8,2-9,8 | бледно-розовая | >9,8 | малиновая |
| тимолфталеин | < 9,3 | бесцветная | 9,3-10,5 | бледно-голубая | >10,5 | синяя |

Поскольку целью применения индикатора является фиксирование точки эквивалентности, необходимо, чтобы индикатор изменил свою окраску в момент окончания реакции, т. е. чтобы рН раствора в точке эквивалентности совпал с интервалом перехода окраски выбранного индикатора.

Для более точного фиксирования точки эквивалентности строят так называемые кривые титрования − графики, показывающие изменение рН в процессе титрования в зависимости от объёма добавленного титранта. Характер наиболее типичных кривых титрования приведён на рис. 1−4.

Участок на кривых титрования, характеризующий резкое изменение pH вблизи от точки эквивалентности, называется **скачком титрования. Начало скачка титрования** определяется тем, что в этот момент остается недотитрованным (не вступившим в реакцию) 0,1% анализируемого вещества. **В конце скачка титрования** к анализируемому раствору добавлен 0,1% избыток титранта по сравнению с тем его количеством, которое необходимо для завершения реакции. Точка эквивалентности располагается внутри скачка титрования. Если индикатор изменит свою окраску при значении рН, входящем в скачок титрования, то ошибка определения составит менее 0,1% (точность метода).

*Любой индикатор, интервал изменения окраски которого полностью или частично входит в скачок титрования, пригоден для фиксирования точки эквивалентности*

Таким образом, для правильного выбора индикатора необходимо:

1) написать уравнение реакции, протекающей между анализируемым веществом и титрантом;

2) оценить реакцию среды (рН) в анализируемом растворе в точке эквивалентности (для определения скачка титрования);

3) выбрать индикатор, у которого область изменения окраски совпадает с рН анализируемого раствора в пределах скачка титрования.

Рассмотрим некоторые примеры кривых титрования.

**1) Титрование сильной кислоты сильным основанием**

Проведем расчёт кривой титрования 10 мл раствора соляной кислоты c С(HCl) = 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия c С(NaOH) = 0,05 моль/л.

1) В начале титрования в колбе присутствует только соляная кислота. Считая её диссоциацию полной, получаем:

[H+] = C(HCl) = 0,1 моль/л;

pH = −lg 0,1 = 1.

2) При добавлении в раствор 10 мл раствора щёлочи с С(NaOH) = 0,05 моль/л протекает реакция:

HCl + NaOH = NaCl + H2O

На взаимодействие с добавленной щёлочью будет затрачен объём анализируемого раствора:



Таким образом, объём в колбе для титрования составит 10 + 10 = 20 мл; состав раствора в колбе: останется 10 − 5 = 5 мл раствора с С(HCl) = 0,1 моль/л и полученная при реакции соль NaCl. Поскольку эта соль не гидролизуется, рН раствора определяется только остатком кислоты:



рН = −lg 0,025 ≈ 1,60.

Аналогично можно рассчитать значения рН и в других точках кривой до начала скачка.

3) Начало скачка титрования соответствует остатку 0,1% анализируемого количества кислоты, т.е.:



Соответственно прореагирует кислоты:

V(HCl)реаг = 10 − 0,01 = 9,99 мл.

На реакцию в этот момент будет затрачен объём титранта:



Объём в колбе для титрования:

V=10 + 19,98 = 29,98 мл.

Остаток кислоты определяет рН раствора:

.

рН = −lg 3,3∙10−5 ≈ 4,48.

4) В точке эквивалентности анализируемое вещество и титрант полностью прореагировали. На реакцию будет затрачен объём щелочи:



Объём в колбе для титрования составит:

V = 10 + 20 = 30 мл.

При этом в растворе находится только продукт реакции − не подвергающаяся гидролизу соль NaCl, поэтому рН титруемого раствора в этот момент 7.

5) В конце скачка титрования в колбу будет добавлен избыток 0,1% титранта, т.е.:

V(NaOH)изб = 20 ∙ 0,001 = 0,02 мл.

Объём в колбе составит:

V = 30 + 0,02 = 30,02 мл.

Величина рН при этом будет определяться добавленным избытком щелочи:

.

рОН = −lg 3,3∙10−5 ≈ 4,48;

рН = 14 − 4,48 = 9,52.

Дальнейшее добавление титранта вызовет накопление NaOH в колбе и смещение рН в щелочную область.

Общий вид кривой титрования представлен на рис. 1. Видно, что точке эквивалентности соответствует значение рН 7, а скачок рН находится в интервале от 4,48 до 9,52, включая в себя кислую, нейтральную и щелочную области.



Рис. 1. Кривая титрования сильной кислоты (НС1) сильным основанием (KOH).

Таким образом, для фиксирования точки эквивалентности могут быть использованы индикаторы, интервал перехода окраски которых находится в указанной области значений рН. Этому критерию отвечают, например, метилрот (= 5,1, интервал перехода окраски при рН от 4,4 до 6,2) и фенолфталеин (= 9, интервал от 8,2 до 9,8).

Использование индикатора с < 4 приведет к заниженным результатам титрования, а применение индикатора с  > 10 − к завышенным.

2**) Титрование слабой кислоты сильным основанием**

Рассмотрим кривую титрования 10 мл уксусной кислоты c С(СН3COOH) = 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия c С(NaOH) = 0,05 моль/л (рис. 2).

1) В начале титрования рН определяем по формуле для слабых   
кислот:

.

рН = −lg 1,34∙10−3 ≈ 2,87.

2)При титровании протекает реакция:

CH3COOH + NaOH = CH3COONa + H2O

При добавлении 10 мл раствора щёлочи c С(NaOH) = 0,05 моль/л прореагирует объём кислоты:



Таким образом, объём в колбе для титрования составит: 10 + 10 = 20 мл; состав раствора в колбе: останется 10 − 5 = 5 мл раствора CH3COOH c С(СН3COOH) = 0,1 моль/л, и полученная в результате реакции соль CH3COONa (10 мл раствора с С(СН3COONa) = 0,05 моль/л). Смесь слабой кислоты и её соли представляет собой буферный раствор, рН которого определяется константой диссоциации кислоты и соотношением концентраций компонентов:



рН = −lg 1,8∙10−5≈4,74.

3) В начале скачка титрования останется 0,1% кислоты, т.е.:

V = 10 ∙ 0,001 = 0,01мл.

Соответственно прореагирует кислоты:

V(СН3СООН)реаг = 10 − 0,01 = 9,99 мл.

На реакцию в этот момент будет затрачен объём титранта:



Объём в колбе для титрования

V = 10 + 19,98 = 29,98 мл.

При этом образуется количество соли, эквивалентное затраченному количеству щёлочи: 19,98 мл раствора с С(СН3COONa) = 0,05 моль/л.

В колбе сохраняется буферный раствор, но с новым соотношением компонентов:



рН = −lg 1,8∙10−8≈7,74.

4) В точке эквивалентности на полную реакцию с анализируемой кислотой будет затрачен объём щелочи:



Объём в колбе для титрования составит:

V = 10 + 20 = 30 мл.

При этом в растворе будет присутствовать только продукт реакции – ацетат натрия в количестве, эквивалентном затраченному количеству титранта (20 мл раствора с С(NaOH) = 0,05 моль/л). Однако раствор будет разбавлен до объёма 30 мл, поэтому концентрация соли составит:



Эта соль подвергается гидролизу по аниону, который приводит к подщелачиванию раствора:



рОН = −lg 4,28∙10−6 ≈ 5,37;

рН = 14 − 5,37 = 8,63.

5) В конце скачка титрования в колбу будет добавлен избыток 0,1% титранта, т.е.:

V(NaOH)изб = 20 ∙ 0,001 = 0,02 мл.

Объём в колбе составит:

V = 30 + 0,02 = 30,02 мл.

При этом избыток щёлочи подавит гидролиз ацетата натрия, и величина рН будет определяться добавленным избытком щёлочи:



рОН = −lg 3,3∙10−5 ≈ 4,48;

рН = 14 − 4,48 = 9,52.

Общий вид кривой титрования представлен на рис. 2. Видно, что при титровании слабой кислоты сильным основанием скачок рН существенно меньше и смещён в щелочную сторону; точке эквивалентности соответствует значение рН около 9, а скачок рН находится в интервале от 7,7 до 9,5, т.е. полностью располагается в слабощелочной среде. Чем слабее анализируемая кислота, тем меньше скачок титрования и тем в большей степени он смещён в щелочную область.



Рис. 2. Кривая титрования слабой кислоты (СН3СООН) сильным основанием (NaOH).

Для фиксирования точки эквивалентности могут быть использованы индикаторы, интервалы перехода окраски располагается в слабощелочной области, например, фенолфталеин ( = 8,5, интервал от 8,2 до 9,8) или тимолфталеин ( = 9,6, интервал от 9,3 до 10,5). Использование индикатора метилоранж ( = 4) приведет к заниженным результатам титрования, а применение индикатора индигокармин   
( = 13) − к завышенным.

Аналогичный вид имеют и кривые титрования растворов солей, имеющих кислую реакцию среды (например, NH4Cl) сильными основаниями.

**3) Титрование сильного основания сильной кислотой**

Рассмотрим кривую титрования 10 мл раствора гидроксида калия c С(KОН) = 0,1 моль/л раствором соляной кислоты с С(HCl) = 0,05 моль/л (рис. 3).

1) В начале титрования в колбе присутствует только анализируемая щёлочь. Считая ее диссоциацию полной, получаем:

[ОH−] = C(KОН) = 0,1 моль/л;

pОH = −lg 0,1 = 1;

рН = 14 − 1 = 13.

2) При добавлении в раствор 10 мл раствора кислоты с С(HCl) = 0,05 моль/л протекает реакция:

HCl + KOH = KCl + H2O

На взаимодействие с добавленной кислотой будет затрачен объём анализируемого раствора:



Таким образом, объём в колбе для титрования составит 10 + 10 = 20 мл; состав раствора в колбе: останется 10 − 5 = 5 мл раствора KOH c С(KОН) = 0,1 моль/л и полученная при реакции соль KCl. Поскольку эта соль не гидролизуется, рН раствора определяется только остатком щёлочи:

.

pОH = −lg 0,025 ≈ 1,60;

рН = 14 − 1,60 = 12,40.

Аналогично можно рассчитать значения рН и в других точках кривой до начала скачка.

3) Начало скачка титрования соответствует остатку 0,1% анализируемого количества щёлочи, т.е.:

V(KОН)ост = 10 ∙ 0,001 = 0,01 мл.

Соответственно прореагирует щёлочи:

V(HCl)реаг = 10 − 0,01 = 9,99 мл.

На реакцию в этот момент будет затрачен объём титранта:



Объём в колбе для титрования:

V = 10 + 19,98 = 29,98 мл.

Остаток щёлочи определяет рН раствора:



рОН = −lg 3,3∙10−5≈4,48;

рН = 14 − 4,48 = 9,52.

4) В точке эквивалентности анализируемое вещество и титрант полностью прореагировали. На реакцию будет затрачен объём кислоты:



Объём в колбе для титрования составит:

V = 10 + 20 = 30 мл.

При этом в растворе находится только продукт реакции − не подвергающаяся гидролизу соль KCl, поэтому рН 7.

5) В конце скачка титрования в колбу будет добавлен избыток 0,1% титранта, т.е.:

V(HCl)изб = 20 ∙ 0,001 = 0,02 мл.

Объём в колбе составит:

V = 30 + 0,02 = 30,02 мл.

Величина рН при этом будет определяться добавленным избытком кислоты:



рН = −lg 3,3∙10−5≈4,48.

Дальнейшее добавление титранта вызовет накопление HCl в колбе и смещение рН в кислую сторону.

Общий вид кривой титрования представлен на рис. 3. Видно, что точке эквивалентности соответствует значение рН 7, а скачок рН находится в интервале от 9,52 до 4,48, включая в себя щелочную, нейтральную и кислую области.

Таким образом, для фиксирования точки эквивалентности могут быть использованы индикаторы, интервал перехода окраски которых находится в указанной области значений рН. Этому критерию отвечают, например, метилрот ( = 5,1, интервал перехода окраски при рН от 4,4 до 6,2) и фенолфталеин ( = 8,5, интервал от 8,2 до 9,8). Использование индикатора с  > 10 приведет к заниженным результатам титрования, а применение индикатора с  < 4 − к завышенным.



Рис. 3. Кривая титрования сильного основания (NaOH) сильной кислотой (HCl).

**4) Титрование слабого основания сильной кислотой**

Рассмотрим кривую титрования 10 мл раствора аммиака c  
С(NH3⋅H2O) = 0,1 моль/л раствором соляной кислоты c С(HCl) =  
= 0,05 моль/л (рис. 4).

1) В начале титрования рН определяем по формуле для слабых оснований:

;

рОН = −lg1,34∙10−3≈2,87;

рН = 14 −2,87 = 11,13.

2) При титровании протекает реакция

NH3⋅H2O + HCl = NH4Cl + H2O

При добавлении 10 мл раствора кислоты с С(HCl) = 0,05 моль/л прореагирует объём щелочи:



Таким образом, объём в колбе для титрования составит: 10 + 10 = 20 мл; состав раствора в колбе: останется 10 − 5 = 5 мл раствора аммиака с С(NH3⋅H2O) = 0,1 моль/ли полученная при реакции соль хлорид аммония (10 мл раствора с С(NH4Сl) = 0,05 моль/л). Смесь слабой кислоты и её соли представляет собой буферный раствор, рН которого определяется константой диссоциации основания и соотношением концентраций компонентов:

;

рОН = −lg1,8∙10−5≈ 4,74;

рН = 14 −4,74 = 9,26.

3) В начале скачка титрования останется 0,1% аммиака, т.е.:

V = 10 ∙ 0,001 = 0,01мл.

Соответственно прореагирует аммиака:

V(NH3∙H2O)реаг = 10 − 0,01 = 9,99 мл.

На реакцию в этот момент будет затрачен объём титранта:



Объём в колбе для титрования

V = 10 + 19,98 = 29,98 мл.

При этом образуется количество соли, эквивалентное затраченному количеству кислоты: (19,98 мл раствора с С(NH4Сl) = 0,05 моль/л).  
В колбе сохраняется буферный раствор, но с иным соотношением компонентов:



рОН = −lg1,8∙10−8≈7,74;

рН = 14 −7,74 = 6,26.

4) В точке эквивалентности на полную реакцию с анализируемым аммиаком будет затрачен объём соляной кислоты:



Объём в колбе для титрования составит:

V = 10 + 20 = 30 мл.

При этом в растворе будет присутствовать только продукт реакции – хлорид аммония в количестве, эквивалентном затраченному количеству титранта (20 мл раствора с С(HCl) = 0,05 моль/л). Однако раствор будет разбавлен до объёма 30 мл, поэтому концентрация соли составит:

.

Эта соль подвергается гидролизу по катиону, который приводит к подкислению раствора:

рН = −lg4,28∙10−6 ≈ 5,37;

5) В конце скачка титрования в колбу будет добавлен избыток 0,1% титранта, т.е.:

V(HCl)изб = 20∙0,001 = 0,02 мл.

Объём раствора в колбе составит:

V = 30 + 0,02 = 30,02 мл.

При этом избыток щёлочи подавит гидролиз хлорида аммония, и величина рН будет определяться добавленным избытком кислоты:

рН = −lg 3,3∙10−5 ≈ 4,48.

Общий вид кривой титрования представлен на рис. 4. Видно, что при титровании слабого основания сильной кислотой скачок рН существенно меньше и смещён в кислую сторону; точке эквивалентности соответствует значение рН около 5, а скачок рН находится в интервале от 6,3 до 4,5, т.е. полностью располагается в слабокислой среде. Чем слабее анализируемое основание, тем меньше скачок титрования и тем в большей степени он смещён в кислую область.

Для фиксирования точки эквивалентности могут быть использованы индикаторы, интервалы перехода окраски которых располагаются в слабокислой области, например, метилоранж( = 3,7, интервал рН от 3,1 до 4,4) или метилрот ( = 5,5, интервал рН от 4,4 до 6,2). Использование индикатора фенолфталеина (= 8,5, интервал от 8,2 до 9,8) приведет к заниженным результатам титрования, а применение индикатора тимоловый синий (= 1,7, интервал от 1,2 до 2,8) − к завышенным.

Аналогичный вид имеют и кривые титрования растворов солей, имеющих щелочную реакцию среды (например, СН3СООK, Na2CO3) сильными кислотами.



Рис. 4. Кривая титрования слабого основания (NH3∙H2O) сильной кислотой (HCl).

**1.1.2. Оксидиметрия**

**В оксидиметрическом титровании** используются окислительно-восстановительные реакции, т.е. реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов.

**Степенью окисления** элемента называется условный заряд, который возник бы на атоме, если бы обобществлённые пары электронов полностью перешли к более электроотрицательному атому.

Для вычисления степени окисления элемента в соединении следует исходить из следующих положений:

1) степень окисления элемента в простых веществах принимается равной нулю;

2) алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю;

3) постоянную степень окисления в соединениях имеют элементы, указанные в таблице:

|  |  |
| --- | --- |
| Элемент | Степень окисления |
| Н | +1  В гидридах металлов: −1 (СаН2) |
| О | −2  В пероксидах: −1 (Н2О2) |
| Щелочные металлы:  Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, | +1 |
| Щелочноземельные металлы:  Ca, Sr, Ba, Ra | +2 |
| Mg, Be, Zn, Cd | +2 |
| Al, Ga | +3 |
| F | −1 |

**Окислителями** называются вещества, атомы, молекулы или ионы которых способны присоединять электроны. Окислитель, присоединяя электроны, **восстанавливается**.

**Восстановителями** называются вещества, атомы, молекулы или ионы которых способны отдавать электроны. Восстановитель, отдавая электроны, **окисляется**.

Таким образом, процесс окисления заключается в отдаче электронов, восстановления − в присоединении электронов. Оба процесса (полуреакции) − окисления и восстановления −протекают одновременно. При этом общее число электронов, отданных восстановителем, равно общему числу электронов, принятых окислителем.

Перечислим некоторые наиболее важные окислители и восстановители.

**I. Окислители.**

1) типичные неметаллы: F2, Cl2, Вr2, I2, О2;

2) кислородсодержащие кислоты и их соли, образованные метал-лами с максимальной или высокой степенью окисления: KMnО4, K2СrО4, K2Сr2О7; концентрированная H2SО4; НNO3 и нитраты, кисло-родсодержащие кислоты галогенов (НClО, НClО3, НClО4, НВrО3, НIO3) и их соли;

3) ионы водорода (Н) в растворах кислот при их взаимодействии с металлами, стоящими в ряду напряжений металлов до водорода;

4) ионы металлов, находящихся в высшей степени окисления (Cu2+, Hg2+, Fe3+, Sn4+ и др.).

**II. Восстановители.**

1) простые вещества:

а) активные металлы (щелочные и щелочноземельные металлы, цинк, алюминий, железо и др.),

б) неметаллы (Н2, С, Р, Si и др.);

2) бескислородные кислоты: HCl, HBr, HI, H2S и их соли (восста-новительные функции выполняют анионы);

3) анионы водорода (Н−) в гидридах щелочных и щелочно-земельных металлов;

4) ионы металлов в низшей степени окисления: Sn2+, Fe2+, Cu+, Hg22+ и др.

У веществ, содержащих элементы в промежуточной степени окисления (I2, Н2О2, HNO2, нитриты и др.) проявляется **окислительно-восстановительная двойственность.** Например:

0

−1

5H2O2 + 2KMnO4 + 3H2SO4 = 2MnSO4 + K2SO4 + 8H2O + 5O2

В данном случае H2O2 является восстановителем.

−1

−2

5H2O2 + I2 = 2HIO3 + 4H2O

Здесь H2O2 − окислитель.

Оксидиметрию используют в клинических и биологических исследованиях для определения содержания ферментов каталазы и пероксидазы, аскорбиновой кислоты, сахара в крови, мочевой кислоты в моче и т. д. В санитарно-гигиенических исследованиях при помощи оксидиметрии определяют содержание активного хлора в питьевой воде, растворённого кислорода и органических примесей в воде природных водоёмов и т. д.

В зависимости от применяемых титрантов различают **перманганатометрию** (титрант − перманганат калия), **йодометрию** (титранты − йод и тиосульфат натрия), **йодатометрию** (титрант − йодат калия), **нитритометрию** (титрант − нитрит натрия), **цериметрию** (титрант − сульфат церия IV), **дихроматометрию** (титрант − дихромат калия) и др. Особенно широко в медицине и биологии применяют перманганатометрию и йодометрию.

В оксидиметрии можно использовать *прямое титрование, обратное титрование, титрование заместителя, а также косвенный метод.*

**Прямое титрование** используют для определения анализируемых веществ в случаях, когда реакция протекает быстро и количественно, например, для перманганатометрического или дихроматометрического определения Fe2+:

5Fe2+ + MnO4− + 8H+ = 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2O

6Fe2+ + Cr2O72− +14H+ = 6Fe3+ + 2Cr3+ + 7H2O

**Обратное титрование** используют, если аналитическая реакция протекает медленно и требует избытка реагента или нагревания. Так, например, определяют сульфиды в йодометрии, действуя избытком реагента, а затем оттитровывая непрореагировавший остаток:

S2− + I2(избыток) = 2I− + S

I2(остаток) + 2S2O32− = S4O62− + 2I−

**Титрование заместителя** используется, например, при йодометрическом определении окислителей. Например, можно обработать навеску дихромата калия произвольным, но избыточным количеством йодида калия, который окисляется с образованием эквивалентного количества йода, после чего выделившийся йод (заместитель) оттитровывают тиосульфатом натрия:

Cr2O72−+ 6I− +14H+ = 2Cr3+ + 3I2 + 7H2O

I2 + 2S2O32− = S4O62− + 2I−

С помощью **косвенного метода** можно определять вещества, не обладающие окислительными или восстановительными свойствами. Например, перманганатометрическое определение иона кальция основано на образовании осадка малорастворимого оксалата кальция (при действии избытка раствора оксалата), который затем растворяют в серной или соляной кислоте и титруют образующуюся щавелевую кислоту раствором перманганата калия:

Са2+ + С2О42−(избыток) = СаС2О4

СаС2О4 + 2Н+ = Са2+ + Н2С2О4

5Н2С2О4 + 2MnO4− + 6H+ = 10CO2 + 2Mn2+ + 8H2O

Для фиксирования точки эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании используют резкое скачкообразное изменение редокс-потенциала вблизи точки эквивалентности (см. Пособие по общей химии, ч. 4, М., МГМСУ, 2011). Оценить изменение редокс-потенциала можно либо инструментально, либо с помощью **редокс-индикаторов**, которые имеют различную окраску окисленной и восстановленной форм (например, дифениламин, окисленная форма которого имеет фиолетовую окраску, а восстановленная бесцветна, или метиленовый голубой, окисленная форма которого имеет синий цвет, а восстановленная бесцветна). Кроме того, нередко применяются специфические индикаторы, дающие цветную реакцию на одного из участников реакции (например, крахмал на йод).

Одним из наиболее часто применяемых методов оксидиметрического титрования является **перманганатометрия**.

Данный метод основан на окислительной активности перманганата калия KМnО4 (стандартный редокс-потенциал равен +1,51 В при рН 0).  
В ходе прямого перманганатометрического титрования KМnО4, восстанавливаясь, окисляет многие восстановители.

Характер восстановления перманганат-иона зависит от среды:

|  |  |
| --- | --- |
| среда | полуреакция |
| кислая | MnO4− + 8H+ + 5ē  Mn2+ (почти бесцветный) + 4H2O; |
| нейтральная | MnO4− + 2H2O + 3ē  MnO2 (бурый осадок) + 4OH−; |
| щелочная | MnO4− + 1ē  MnO42− (зелёный) |

Перманганатометрическое титрование почти всегда проводят в кислой среде. Такой выбор обусловлен двумя причинами: во-первых, в кислой среде окислительная активность перманганата калия максимальна; во-вторых, образующиеся в результате реакции ионы Mn2+ практически бесцветны и, таким образом, заметно отличаются от ионов MnO4−, окрашенных в фиолетовый цвет. Последнее свойство позволяет использовать перманганат-ион не только в качестве реагента, но и в качестве индикатора. Действительно, первая избыточная (после достижения точки эквивалентности) капля титранта окрашивает титруемый раствор в розовый цвет, что и является сигналом для прекращения титрования. Использовать реакции перманганат-иона в нейтральной или щелочной среде можно только при инструментальном методе фиксирования точки эквивалентности.

В то же время этим методом можно определять и окислители, добавляя к ним известный избыток раствора восстановителя, например оксалата натрия Na2C2O4 или сульфата железа (II) FeSO4, а затем титруя не вступивший в реакцию остаток (обратное перманганатометрическое титрование).

Раствор перманганата калия не готовят по точной навеске, а стандартизируют, титруя рабочим раствором перманганата стандартный раствор оксалата натрия или щавелевой кислоты.

Еще один распространённый метод − **йодометрия.**

Йодометрия основана на реакциях:

2I− – 2ē  I2,

I2 + 2ē  2I−.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы I2/2I−() занимает промежуточное положение между потенциалами сильных окислителей и сильных восстановителей. Поэтому метод йодометрии применяется при определении как окислителей, так и восстановителей.

1. Определение восстановителей.

При определении сильных восстановителей (сульфидов, сульфитов, тиосульфатов) титрантом является жёлто-коричневый раствор йода, который в результате реакции I2 + 2ē  2I− восстанавливается до бесцветных йодид-анионов. В качестве индикатора используется раствор крахмала. Амилаза, входящая в состав крахмала, образует с йодом адсорбционное соединение синего цвета. Признак окончания реакции (точка эквивалентности) – появление синей окраски при добавлении одной капли раствора йода сверх эквивалентного количества. Например:

SO32− + I2 + H2O = SO42− + 2I−

H2S + I2 = 2H+ + 2I− + S

2. Определение окислителей.

Йодометрию можно использовать и для определения концентраций окислителей, таких как перманганаты, хроматы, дихроматы, хлор и бром в свободном состоянии и др. В данном случае используется реакция 2I− – 2  I2. Раствор окислителя обрабатывают избытком йодида калия в кислой среде, а затем оттитровывают выделившийся при этом в эквивалентном количестве свободный йод стандартным раствором Na2S2O3 (приём косвенного титрования). Индикатором является раствор крахмала. Точка эквивалентности фиксируется по исчезновению синей окраски. Например:

Cr2O72− + 6I− + 14H+ = 3I2 + 2Cr3+ + 7H2O

I2 + 2S2O32−=S4O62− + 2I−

Нередко для определения веществ используют **дихроматометрию.** Дихромат калия можно приготовить по точной навеске. Его растворы устойчивы и не меняют своей концентрации в течение длительного времени под влиянием окружающей среды. Однако скорость реакций с участием дихромата невелика. Заметно повышается она в кислой среде, так как редокс-потенциал системы Cr2O72−/2Cr3+ возрастает при увеличении кислотности среды:

Cr2O72− + 6I− + 14H+ = 3I2 + 2Cr3+ + 7H2O

В кислой среде дихромат-ион проявляет свойства сильного окислителя (стандартный редокс-потенциал равен +1,36 В, т.е. он более сильный окислитель, чем йод, но более слабый, чем перманганат-ион). Прямую дихроматометрию применяют для определения катионов железа (II) и органических веществ в почвах и воде.

Дихромат-ион можно использовать и для определения окислителей, например, нитратов, пероксида водорода, катионов железа (III). В этом случае применяют обратное титрование. Например, для определения нитратов прибавляют избыток раствора восстановителя − соли железа (II), а после завершения реакции остаток катионов железа оттитровывают раствором дихромата калия:

3Fe2+(избыток) + NO3− + 4H+ = 3Fe3+ + NO + 2H2O

6Fe2+(остаток) + Cr2O72− + 14H+ = 6Fe3+ + 2Cr3+ + 7H2O

Для фиксирования точки эквивалентности в дихроматометрии используют редокс-индикатор дифениламин.

Расчёты в оксидиметрии основаны на применении закона эквивалентов.

*В окислительно-восстановительной реакции химический эквивалент определяется как реальная или условная частица вещества, которая эквивалентна одному электрону.*

Фактор эквивалентности  в окислительно-восстановительных реакциях определяется числом электронов, принятых или отданных одним атомом, ионом или молекулой окислителя или восстановителя.

Для KМnО4 факторы эквивалентности  в кислой, нейтральной и щелочной средах соответственно равны ,  и 1.

Таким образом, молярные массы эквивалентов KМnО4 в различных средах составляют:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| среда | кислая | нейтральная | щелочная |
| M(KMnO4), г/моль |  |  | 158 |

Ниже приведены полуреакции окисления некоторых восстановителей, используемых в оксидиметрии, и расчёт их молярных масс эквивалента:

Fe2+ – 1ē  Fe3+,

;

H2O2 – 2ē  O2+ 2H+,

;

Н2C2O4 – 2ē  2CO2 + 2H+,

;

C2O42− – 2ē  2CO2,

;

2S2O32− – 2ē  S4O62−,

здесь на один ион тиосульфата приходится один отданный электрон, поэтому:

.

**Примеры решения задач**

**Задача №1**

Найти точку перехода и интервал изменения окраски индикатора HInd с = 10–4.

**Решение.**

1) = –lg = −lg10–4 = 4;

2) точка перехода окраски определяется как: рН =  = 4;

3) интервал перехода окраски рассчитывается как: рН = ± 1 и для данного индикатора составит от 3 до 5 (окраска смешанная).

**Задача №2**

Определить, какую окраску будет иметь индикатор HInd с = 10–7 в растворах с рН = 0, 3, 5, 7, 10, 13, если его молекулы красные, а ионы синие.

**Решение.**

1) = –lg = –lg10–7 = 7;

2) точка перехода окраски: рН =  = 7;

3) интервал перехода окраски: рН =  ± 1, т.е. от 6 до 8;

4) таким образом, в растворах с рН < 6 преобладает молекулярная форма индикатора и растворы с рН = 0, 3, 5 будут окрашены в красный цвет;

5) в растворах с рН > 8 преобладает ионная форма индикатора, следовательно, растворы с рН = 10, 13 окрасятся в синий цвет, растворы с рН = 7 окрасится в фиолетовый цвет.

Эту задачу, начиная с п. 4 удобно решать графически:



**Задача №3**

Определить, какие из перечисленных растворов окрасятся при добавлении к ним индикатора HInd с = 9, если молекулы его бесцветные, а ионы жёлтые.

|  |  |
| --- | --- |
| а) раствор NaCl; | в) раствор с рН = 3; |
| б) раствор с [Н+] = 10–12 моль/л; | г) раствор с рН = 13 |

**Решение.**

1) точка перехода окраски: рН = 9;

2) интервал перехода окраски: рН = 8 – 10;

3) найдем рН исследуемых растворов:

а) соль NaCl не гидролизуется, следовательно, рН = 7,

б) pH= –lg[H+] = –lg10–12= 12,

в) рН = 3,

г) рН = 13;

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

бесцветная

жёлтая

pH

смешанная

4) из рисунка видно, что растворы с рН = 3, 7 останутся бес-цветными, а с рН = 12, 13 окрасятся в жёлтый цвет.

**Задача №4**

К неизвестному раствору добавили индикатор HInd ( = 10–4, молекулы – красные, ионы – жёлтые). Раствор окрасился в жёлтый цвет. Свидетельствует ли этот факт о том, что раствор имеет щелочную реакцию среды?

**Решение.**

1) = 4;

2) точка перехода окраски: рН = 4;

3) интервал перехода: рН = 3 – 5;

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

красная

жёлтая

pH

смешанная

4) из рисунка видно, что данный индикатор будет иметь жёлтую окраску в любом растворе с рН > 5, т.е., в растворах со слабокислой, нейтральной и щелочной реакцией.

**Задача №5**

Какое вещество следует взять для стандартизации раствора KОН? Какой из индикаторов с = 10–4 или с  = 10–9 следует применить при титровании раствора стандарта?

**Решение.**

1) раствор KОН стандартизируют раствором щавелевой кислоты, который готовят по точной навеске Н2С2О4∙2H2O;

2) при титровании протекает реакция:

Н2С2О4 + 2KОН = K2C2O4 + 2Н2О

3) из уравнения видно, что в точке эквивалентности в растворе находится только соль K2С2О4, гидролиз которой приводит к появлению слабощелочной реакции среды, следовательно, в точке эквивалентности рН > 7.

4) характеристика индикаторов:

(I) = 4, точка перехода окраски: рН = 4,

интервал перехода окраски: рН = 3 – 5.

(II) = 9, точка перехода окраски: рН = 9,

интервал перехода окраски: рН = 8 – 10.

Таким образом, интервал перехода окраски индикатора с  = 10–9 позволяет зафиксировать точку эквивалентности реакции, протекающей при стандартизации.

**Задача №6**

Требуется установить концентрацию раствора NH4C1. Обосновать выбор титранта и индикатора для титрования.

**Решение.**

1) в результате гидролиза раствор NH4C1 имеет рН < 7, следова-тельно, титрантом должна быть щёлочь. Основными титрантами в алкалиметрии являются KОН и NaOH;

2) при титровании произойдет реакция:

NH4C1 + KОН = NH3∙Н2О + KС1

3) в точке эквивалентности продуктами реакции являются соль KС1, не подвергающаяся гидролизу, и слабое основание NH3∙Н2О, поэтому в точке эквивалентности рН > 7, следовательно, для ее фиксирования требуется индикатор с  > 7, т.е. с интервалом изменения окраски в щелочной среде.

**Метод нейтрализации**

**Задача №7**

На титрование 20 мл раствора HCl с C(HCl) = 0,1 моль/л затрачено 10 мл раствора NaOH. Вычислить C(NaOH) в растворе.

**Решение.**

Согласно закону эквивалентов (формула 3):



следовательно:



**Задача №8**

На титрование раствора CH3COOH израсходовано 15,2 мл раствора NaOH c C(NaOH) = 0,05 моль/л. Вычислить массу CH3COOH в растворе.

**Решение.**

Согласно закону эквивалентов (4):



следовательно:



**Задача №9**

Рассчитать, какой объём раствора H2SO4 c молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л потребуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,4 г NaOH.

**Решение.**





**Задача №10**

Имеется раствор Na2CO3 объёмом 200 мл. На титрование 10 мл этого раствора было израсходовано 15,3 мл раствора HCl с   
C(HCl) = 0,1 моль/л. Найти массу соды в исходном растворе.

**Решение.**

По результатам титрования найдем C(Na2CO3):

,



Рассчитаем Т(Na2CO3):



Найдем m(Na2CO3) во всем объёме раствора:



**Задача №11**

Вычислить ω(Na2CO3) в техническом образце, если на титрование навески технической соды массой 0,212 г было израсходовано 20 мл раствора HCl с C(HCl) = 0,1 моль/л.

**Решение.**

Найдем массу чистогоNa2CO3:





Рассчитаем ω(Na2CO3):



**Задача №12**

Из 0,126 г технического кристаллогидрата щавелевой кислоты (Н2С2О4⋅2Н2О) приготовили 200 мл раствора**.** На титрование 10 мл полученного раствора израсходовали 8 мл раствора NaOH с C(NaOH) = 0,01 моль/л. Найти массовую долю ω(Н2С2О4⋅2Н2О) в техническом образце.

**Решение.**

По результатам титрования найдем С(Н2С2О4):





Рассчитаем Т(Н2С2О4):



Вычислим массу чистого Н2С2О4⋅2Н2О:



Рассчитаем ω(Н2С2О4⋅2Н2О) в техническом образце:



**Задача №13**

Рассчитать, какой объём раствора H2SO4 с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/л необходимо затратить, чтобы оттитровать 20 мл раствора NaOH с T(NaOH) = 0,0004 г/мл.

**Решение.**

Рассчитаем С(NaOH):







**Метод оксидиметрии**

**Задача №14**

Рассчитать молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия для использования его в качестве титранта в кислой среде, если 0,79 г соли растворено в мерной колбе на 200 мл.

**Решение.**

Для вычислений используются формулы:

****где M(KMnO4) = 31,6 г/моль − молярная масса эквивалента окислителя в кислой среде.



**Задача №15**

На титрование раствора соли Мора в кислой среде было израсходовано 10 мл раствора KMnO4 с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Определить массу ионов Fe2+ в растворе.

**Решение.**

Соль Мора представляет собой кристаллогидрат двойной соли: (NH4)2SO4⋅FeSO4⋅6Н2О. Несложно видеть, что объектом перманганатометрического титрования в соли Мора является ион Fe2+, который в процессе титрования окисляется до иона Fe3+:

Fe2+ − ē  Fe3+

Из уравнения полуреакции видно, z(Fe2+) = 1.

Запишем выражение закона эквивалентов (формула 4):

.

Получим:



**Задача №16**

Образец загрязнённого примесями оксалата натрия массой 0,5 г растворили в колбе на 500 мл. Пробу раствора объёмом 10 мл оттитровали в кислой среде 12 мл раствора KMnO4 с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/мл. Определить содержание чистого оксалата натрия в образце.

**Решение.**

В процессе титрования оксалат-ион окисляется до CO2:

C2O42−− 2ē  2CO2

Отсюда видно, что z(C2O42−) = 2 и следовательно:



Найдем массу чистого Na2C2O4 в титруемой пробе:



Отсюда:



В 500 мл раствора Na2C2O4 содержится:



Таким образом:



**Задача №17**

К 0,15 г технического образца, содержащего дихромат калия, добавлены избыток раствора йодида калия и серная кислота. На титрование выделившегося йода потребовалось 22,85 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Определить массовую долю дихромата калия в техническом образце.

**Решение.**

Согласно закону эквивалентов (1):

n(K2Сr2О7) = n(I2) = n(Na2S2О3).

На основании формулы (4) можно записать:



В реакции восстановления дихромат-иона участвуют шесть электронов:

Сr2О + 14Н + 6ē  2Cr + 7H2O,

поэтому:

.

Таким образом:



Отсюда:



**Задача №18**

Вычислить массу пероксида водорода в 400 мл раствора, если на титрование 5 мл этого раствора в кислой среде было затрачено 11 мл раствора перманганата калия, титр которого равен 0,00158 г/мл.

**Решение.**

Найдем :



В соответствии с законом эквивалентов (3):

.

В реакции окисления H2O2 участвуют 2 электрона:

H2O2 – 2ē  O2 + 2H+,

поэтому:

.

Найдем массу H2O2 в титруемой пробе:



Полученная масса H2O2содержится в 5 мл раствора, а в 400 мл содержится:



**Вопросы для самоконтроля**

1. Какие методы включает в себя количественный анализ?

2. Что лежит в основе титриметрического метода анализа? Что такое титрант? Что такое точка эквивалентности?

3. Какие методы, в зависимости от типа используемой реакции, включает в себя объёмный анализ?

4. Какие требования предъявляются к реакциям, используемым в объёмном анализе?

5. Сформулируйте закон эквивалентов. Какие уравнения, отра-жающие этот закон, вам известны? Допустимо ли комбинирование этих уравнений?

6. Какие способы выражения концентрации растворов исполь-зуются в объёмном анализе? Как они связаны между собой?

7. Концентрации каких веществ определяют методом нейтра-лизации?

8. Что такое индикатор? Какие соединения могут быть исполь-зованы в качестве индикатора?

9. Что такое точка перехода и интервал перехода окраски индикатора?

10. Как выглядят кривые титрования:

а) сильной кислоты сильным основанием;

б) слабой кислоты сильным основанием;

в) слабого основания сильной кислой?

11. Что такое скачок pH?

12. Каким правилом следует руководствоваться при выборе индикатора?

13. Какие реакции лежат в основе метода оксидиметрии?

14. Что такое окислитель? Что такое восстановитель?

15. Как определяется фактор эквивалентности в окислительно-восстановительных реакциях?

16. Что является титрантом в методе перманганатометрии? Что является индикатором? В какой среде проводят титрование?

17. Что является титрантом в методе йодометрии (прямом и косвенном)? Что является индикатором?

18. Найти точку перехода и интервал изменения окраски индикатора HInd с  = 10–9. Следует ли применять этот индикатор при титровании 10 мл раствора хлорида аммония с С(NH4Cl) = 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия с С(NaOH) = 0,2 моль/л? Ответ подтвердите расчётом рН в точке эквивалентности.

19. Найти точку перехода и интервал изменения окраски индикатора HInd с  = 10–5.Следует ли применять этот индикатор при титровании 5 мл раствора соляной кислоты с С(HCl) = 0,05 моль/л раствором гидроксида натрия с С(NaOH) = 0,1 моль/л? Ответ подтвердите расчётом рН в начале и конце скачка титрования.

20. Найти точку перехода и интервал изменения окраски инди-катора HInd с  = 10–5. Следует ли применять этот индикатор при титровании 10 мл раствора соды с С(Na2CO3) = 0,1 моль/л соляной кислотой с С(HCl) = 0,1 моль/л? Ответ подтвердите расчётом рН в точке эквивалентности.

21. Какую окраску будет иметь индикатор HInd с  = 10–9 в растворах с рН = 1, 5, 7, 9, 11, 13, если его молекулы бесцветные, а ионы малиновые?

22. Какую окраску будет иметь индикатор HInd с  = 10–7 в растворах с рН = 2, 4, 7, 10, 12, если его молекулы красные, а ионы синие?

23. Какую окраску будет иметь индикатор HInd с  = 10–5 в растворах с рН = 3, 5, 9, 11, 13, если его молекулы красные, а ионы жёлтые?

24. Что следует использовать в качестве титранта и в качестве индикатора при количественном определении содержания азотной кислоты в растворе?

25. Что следует использовать в качестве титранта и в качестве индикатора при количественном определении содержания аммиака в водном растворе?

26. Что следует использовать в качестве титранта и в качестве индикатора при количественном определении содержания ионов Fe2+ в водном растворе?

27. Можно ли использовать метод прямой перманганатометрии для определения содержания Fe2(SO4)3 в водном растворе?

28. Можно ли использовать метод нейтрализации для определения содержания Ba(NO3)2 в водном растворе?

29. К неизвестному раствору добавили индикатор HInd ( = 10–9, ионы – малиновые, молекулы – бесцветные). Раствор не окрасился. Свидетельствует ли этот факт о том, что раствор имеет кислую реакцию среды?

30. По кривой титрования определить, следует ли при титровании раствора Na2CO3 соляной кислотой использовать индикатор тимоловый синий с  = 1,7? Рассчитайте рН скачка титрования 10 мл раствора карбоната натрия с С(Na2CO3) = 0,05 моль/л соляной кислотой с С(НСl) = 0,1 моль/л.

31. По кривой титрования определить, следует ли при титровании раствора уксусной кислоты гидроксидом калия использовать индикатор индигокармин с  = 13? Рассчитайте рН скачка титрования 10 мл раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/л раствором гидроксида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/л.

32. В каком диапазоне значений рН индикатор HInd с  = 10–5 приобретёт розовую окраску, если его молекулы красные, а ионы жёлтые?

33. В каком диапазоне значений рН индикатор HInd с  = 10–7 приобретет жёлтую окраску, если его молекулы жёлтые, а ионы синие?

34. В каком диапазоне значений рН индикатор HInd с  = 10–9 будет окрашен, если его молекулы бесцветные, а ионы малиновые?

35. В каком диапазоне значений рН индикатор HInd с  = 10–6 приобретёт синюю окраску, если его молекулы красные, а ионы синие?

36. Что называется степенью окисления? Определить степень окисления:

а) серы в соединениях: SO2, H2S, Na2SO3, S8, Fe2(SO4)3;

б) хрома в соединениях: H2CrO4, CrCl2, Cr2O3, Na3[Cr(OH)6], (NH4)2Cr2O7;

в) азота в соединениях: Ba(NO3)2, NH3, N2, KNO2, N2O4.

37. Как называется частица, содержащая элемент, степень окис-ления которого возрастает (уменьшается) в ходе реакции?

38. В результате какого процесса изменяется степень окисления элемента?

39. Чем окислительно-восстановительные реакции отличаются от реакций обменного типа?

40. Какие из перечисленных веществ и за счёт каких элементов проявляют окислительные свойства, а какие – восстановительные: AgNO3, H2S, SO2, F2, CO, Zn, HMnO4, Ca(ClO)2, H3SbO3. Есть ли среди приведенных веществ такие, которые обладают окислительно-восстановительной двойственностью?

41. Как методом полуреакций определить коэффициенты в урав-нении окислительно-восстановительной реакции?

42. Что такое оксидиметрия и для чего она используется?

43. Написать химические формулы веществ, растворы которых используются в качестве титрантов, при разных видах оксидиметрии.

44. Как вычисляется молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя)?

45. Чему равны молярные массы эквивалентов веществ, исполь-зуемых в качестве титрантов в методах перманганатометрии и йодометрии?

46. Как фиксируется точка эквивалентности при выполнении перманганатометрии и йодометрии в кислой среде?

47. Закончить следующие окислительно-восстановительные реак-ции и уравнять методом электронно-ионного баланса; определить фактор эквивалентности для окислителя и восстановителя:

1) KMnO4 + H2O2 + H2SO4  O2 + …

2) KMnO4 + KNO2 + KOH  KNO3 + ...

3) KMnO4 + KNO2 + H2O  KNO3 + KOH + …

4) K2Cr2O7 + HBr  Br2 + ...

5) KСrO2 + Н2О2 + KОН  K2CrO4 + ...

6) As2S3 + HNO3  H3AsO4 + H2SO4+ ...

7) HCl + PbO2  Cl2 + ...

8) Cl2 + KOH(гор.)  KClO3 + ...

9) Na2SO3 + Br2 + NaOH  Na2SO4 + …

10) KClO3 + KCrO2 + KOH  KCl + …

11) K2Cr2O7 + Н2S + H2SO4  S + ...

12) PbS + НNО3  PbSО4 + NО2 + ...

13) Na2SO3 + Br2 + NaOH  Na2SO4+ ...

14) Cu + НNО3(РАЗБ.)  NO + …

15) Zn + НNО3(РАЗБ.)  N2 + …

**Варианты задач для самостоятельного решения**

**Вариант №1**

1. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента НСlО4 в растворе, если на титрование 10 мл этого раствора затрачено 16,3 мл раствора гидроксида калия с С(KОН) = 0,045 моль/л.

2. На титрование 5 мл раствора гидроксида бария израсходовано 13 мл раствора соляной кислоты с С(НСl) = 0,095 моль/л. Вычислить титр и массу Ba(OH)2 в растворе.

3. Вычислить объём раствора оксалата аммония с  
С((NН4)2С2О4) = 0,02 моль/л, который при титровании в кислой среде восстанавливает перманганат калия массой 0,004 г.

4. Рассчитать массовую долю йода в образце массой 0,1 г, который прореагировал с 18,7 мл раствора тиосульфата натрия, если Т(Na2S2O3) = 0,00395 г/мл.

**Вариант №2**

1. На титрование раствора азотной кислоты израсходовано10,6 мл раствора гидроксида натрия с С(NaOH) = 0,05 моль/л. Вычислить массу кислоты в растворе.

2. Рассчитать массовую долю примесей в образце гидроксида кальция, 0,8 г которого было растворено в мерной колбе объёмом 250 мл, а на титрование 10 мл приготовленного раствора затрачено 8 мл раствора соляной кислоты с Т(НСl) = 0,00365 г/мл.

3. Определить молярную концентрацию эквивалента перманганата калия, если на титрование 10 мл этого раствора в кислой среде потребовалось 14,4 мл раствора соли Мора ((NH4)2SO4·FеSО4·6H2O) с титром 0,00392 г/мл.

4. Найти объём раствора йодида калия с С(KI) = 0,015 моль/л, который потребуется для титрования в кислой среде 5 мл раствора дихромата калия с С(K2Сr2О7) = 0,039 моль/л.

**Вариант №3**

1. На титрование раствора, содержащего 0,136 г карбоната натрия, требуется 14,5 мл раствора серной кислоты. Рассчитать титр и массу Н2SO4 в растворе.

2. Рассчитать массу гидроксида натрия в растворе, если на титрование этого раствора затрачено 12,6 мл раствора серной кислоты с   
С(Н2SO4) = 0,025 моль/л.

3. Образец загрязнённого неактивными примесями дигидрата щавелевой кислоты массой 0,13 г растворён в мерной колбе объёмом 100 мл. На титрование 10 мл полученного раствора в кислой среде затрачено 24,7 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,008 моль/л. Рассчитать массовую долю Н2С2О4⋅2Н2О в образце.

4. К раствору, содержащему 0,049 г дихромата калия, добавили раствор серной кислоты и избыток раствора йодида калия. Выделившийся йод оттитровали раствором тиосульфата натрия с  
С(Na2S2O3) = 0,11 моль/л. Определить объём затраченного раствора тиосульфата натрия.

**Вариант №4**

1. В мерной колбе объёмом 150 мл растворено 0,69 г карбоната калия. На титрование 10 мл полученного раствора израсходовано 16,7 мл раствора соляной кислоты. Определить С(НСl) и Т(НCl).

2. 9,8 г раствора азотной кислоты поместили в мерную колбу и разбавили водой до объёма 500 мл. На титрование 15 мл полученного раствора израсходовано 12 мл раствора гидроксида калия с  
С(KOH) = 0,14 моль/л. Определить массовую долю HNO3 в исходном концентрированном растворе.

3. Вычислить объём раствора оксалата калия, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,014 моль/л, затраченного на титрование в кислой среде 10 мл раствора перманганата калия с  
С(KМnО4) = 0,02 моль/л.

4. Определить молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия в растворе, если на титрование 15 мл этого раствора затрачено 10,8 мл раствора йода с Т(I2) = 0,00254 г/мл.

**Вариант №5**

1. В мерной колбе объёмом 300 мл растворено 0,45 г образца гидроксида натрия, содержащего инертные примеси. На титрование 10 мл приготовленного раствора затрачено 8,2 мл раствора щавелевой кислоты с С(Н2С2О4) = 0,042 моль/л. Вычислить массовую долю примесей в образце.

2. На титрование 10 мл раствора серной кислоты израсходовано 12,5 мл раствора гидроксида калия с Т(KОН) = 0,0056 г/мл. Рассчитать Т(H2SO4).

3. Кристаллический йод массой 0,0254 г при титровании прореагировал с 8,5 мл раствора Na2S2O3. Определить молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия.

4. Вычислить объём раствора нитрата железа (II) с титром 0,0018 г/мл, который при титровании в кислой среде прореагирует с 2 мл раствора перманганата калия, если С(KМnО4) = 0,08моль/л.

**Вариант №6**

1. На титрование раствора гидрокарбоната калия с молярной концентрацией эквивалента 0,025 моль/л израсходовано 9,6 мл раствора соляной кислоты с С(НСl) = 0,03 моль/л. Вычислить объём использованного раствора гидрокарбоната калия.

2. Рассчитать массу азотной кислоты, если для её нейтрализации потребовалось 16 мл раствора гидроксида бария с титром 0,00171 г/мл.

3. 0,478 г раствора пероксида водорода поместили в мерную колбу и разбавили водой до объёма 150 мл. На титрование 15 мл полученного раствора затрачено 11,7 мл раствора перманганата калия с С(KМnО4) = 0,08 моль/л. Определить массовую долю пероксида водорода в исходном растворе.

4. К 10 мл раствора дихромата калия добавлен раствор серной кислоты и избыток раствора йодида калия. Выделившийся йод был оттитрован 20,9 мл раствора тиосульфата натрия с С(Na2S2O3) = 0,15 моль/л. Определить молярную концентрацию K2Cr2O7 в исходном растворе.

**Вариант №7**

1. Навеску хлорида аммония растворили в мерной колбе объёмом 200 мл. На титрование 10 мл этого раствора потребовалось 6,3 мл раствора гидроксида натрия с С(NaOH) = 0,1 моль/л. Рассчитать массу хлорида аммония.

2. На титрование раствора, содержащего 0,45 гNa2B4O7, затрачено 24,1 мл раствора серной кислоты. Вычислить С(Н2SO4) и T(Н2SO4).

3. Определить объём раствора перманганата калия, титр которого равен 0,000948 г/мл, необходимого для титрования в кислой среде 5 мл раствора сульфата железа (II) с С(FeSO4) = 0,067 моль/л.

4. К 0,29 г загрязнённого образца, содержащего дихромат аммония, добавлен раствор серной кислоты и избыток раствора йодида калия. На титрование выделившегося йода было затрачено 12,8 мл раствора тиосульфата натрия с Т(Na2S2O3) = 0,079 г/мл. Найти массовую долю примесей в образце.

**Вариант №8**

1. На титрование 5 мл раствора карбоната калия израсходовано 13 мл раствора соляной кислоты с С(HCl) = 0,095 моль/л. Вычислить С(K2СО3), Т(K2СО3) и m(K2СО3) в растворе.

2. Определить массовую долю гидроксида стронция в 0,6 г образца, растворенного в мерной колбе объёмом 150 мл, если на титрование15 мл приготовленного раствора затрачено 8,8 мл раствора азотной кислоты с Т(НNО3) = 0,0063 г/мл.

3. К раствору, содержащему 0,098 г дихромата калия, добавлена серная кислота и избыток раствора йодида калия. Выделившийся йод оттитрован 5 мл раствора Na2S2O3. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия.

4. Рассчитать объём раствора щавелевой кислоты с   
С(Н2С2О4) = 0,24 моль/л, необходимый для титрования в кислой среде 10 мл раствора перманганата калия с С(KМnО4)= 0,17 моль/л.

**Вариант №9**

1. Навеску Na2B4O7⋅10Н2О растворили в мерной колбе объёмом 500 мл. На титрование 10 мл полученного раствора было затрачено 8,9 мл раствора серной кислоты с С(H2SO4) = 0,12 моль/л. Найти массу кристаллогидрата.

2. На титрование 10 мл раствора гидроксида калия израсходовано 14,5 мл раствора соляной кислоты с Т(HCl) = 0,00073г/мл. Вычислить  
С(KОН) и m(KОН) в растворе.

3. Рассчитать массовую долю примесей в образце, если на титрование 0,1 г образца, содержащего тиосульфат калия, затрачено 27,1 мл раствора йода с С(I2) = 0,015 моль/л.

4. Определить объём раствора перманганата калия с  
С(KМnО4) = 0,014 моль/л, который потребуется на титрование 10 мл раствора оксалата натрия с T(Na2C2O4) = 0,00134 г/мл в кислой среде.

**Вариант №10**

1. На титрование 10 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,125 моль/л потребовалось 11,5 мл раствора гидроксида натрия. Вычислить С(NaOH) и Т(NаОН).

2. Рассчитать массу навески гидрокарбоната калия, если известно, что на титрование его раствора до CO2 затрачено 14,3 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л.

3. Образец дигидрата щавелевой кислоты массой 1,6 г, содержащий примеси, растворили в мерной колбе объёмом 500 мл. На титрование 10 мл полученного раствора в кислой среде было затрачено 9,7 мл раствора перманганата калия с Т(KМnО4) = 0,00158 г/мл. Найти массовую долю примесей в образце.

4. Определить объём раствора тиосульфата натрия с Т(Na2S2O3) = 0,00948 г/мл, затраченный на титрование 10 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л.

**Вариант №11**

1. Рассчитать массу образца, содержащего 90% гидроксида кальция, если на его титрование расходуется 20 мл раствора соляной кислоты с Т(HCl) = 0,0073 г/мл.

2. На титрование 10 мл раствора тетрабората натрия с  
С(Na2B4O7) = 0,049 моль/л затрачено 9,3 мл раствора соляной кислоты. Вычислить молярную концентрацию эквивалента НCl.

3. Найти массу йода в растворе объёмом 350 мл, если на титрование 15 мл этого раствора затрачено 12,7 мл раствора тиосульфата натрия, титр которого равен 0,00316 г/мл.

4. Вычислить объём раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,012 моль/л, который при титровании в кислой среде окисляет 0,0134 г оксалата аммония.

**Вариант №12**

1. Рассчитать объём раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,31 моль/л, необходимый для нейтрализации 10 мл раствора гидроксида лития с Т(LiОН) = 0,0048 г/мл.

2. Вычислить массовую долю Na2B4O7⋅10Н2О в техническом препарате массой 0,875 г, если на титрование его раствора потребовалось 20,4 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,212 моль/л.

3. На титрование 15 мл раствора оксалата калия в кислой среде израсходовано 7,8 мл раствора перманганата калия с титром равным 0,00316 г/мл. Определить молярную концентрацию эквивалента оксалата калия в растворе.

4. Найти массу тиосульфата натрия, необходимую для восстановления йода, образовавшегося при взаимодействии 0,11 г дихромата натрия с избытком йодида натрия в кислой среде.

**Вариант №13**

1. На титрование раствора хлорной кислоты израсходовано 13,3 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,035 моль/л. Вычислить массу НClО4 в растворе.

2. В мерной колбе объёмом 150 мл растворили 0,19 г образца карбоната калия. На титрование 10 мл полученного раствора израсходовано 5,7 мл раствора серной кислоты с титром 0,00098 г/мл. Определить массовую долю примесей в исходном образце.

3. При титровании в кислой среде 5 мл раствора хлорида железа (II) израсходовано 11,6 мл раствора перманганата калия с С(KМnО4) = 0,1 моль/л. Вычислить С(FeCl2).

4. Рассчитать, какой объём раствора йодида калия с молярной концентрацией эквивалента 0,31 моль/л потребуется для восстановления в кислой среде 0,13 г дихромата аммония.

**Вариант №14**

1. На титрование раствора, содержащего 0,53 г Na2CO3·10H2O, израсходовано 12,5 мл раствора серной кислоты. Вычислить Т(H2SO4).

2. Имеется раствор гидроксида калия объёмом 500 мл. На титрование 10 мл этого раствора было израсходовано 9,2 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Определить массу KOH в исходном растворе.

3. Вычислить объём раствора щавелевой кислоты с титром, равным 0,018 г/мл, затраченный на титрование в кислой среде раствора перманганата калия, в котором содержится 0,14 г соли.

4. На титрование 25 мл раствора йода с Т(I2) = 0,000254 г/мл израсходовано 8,5 мл раствора Na2S2O3. Определить молярную концентрацию эквивалента тиосульфата натрия.

**Вариант №15**

1. В мерной колбе объёмом 250 мл растворено 0,55 г образца гидроксида калия, содержащего примеси. На титрование 5 мл приготовленного раствора затрачено 9,4 мл раствора щавелевой кислоты с Т(Н2С2О4) = 0,0009г/мл. Вычислить массовую долю примесей в образце.

2. Рассчитать, какой объём раствора гидроксида бария с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль/л требуется для титрования раствора нитрата аммония, содержащего 0,32 г соли.

3. Найти массу оксалата натрия в растворе, если на его титрование в кислой среде потребовалось 20 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,14 моль/л.

4. К 0,1 г образца дихромата калия, содержащего примеси, добавили раствор серной кислоты и избыток раствора йодида калия. На титрование выделившегося йода затрачено 13,4 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 14 моль/л. Рассчитать массовую долю дихромата калия в образце.

**Вариант №16**

1. 2,5 г раствора азотной кислоты поместили в мерную колбу и разбавили водой до объёма 400мл. На титрование 5 мл полученного раствора израсходовали 17,6 мл раствора гидроксида натрия с Т(NaOH) = 0,0008 г/мл. Определить массовую долю HNO3 в исходном концентрированном растворе.

2. На титрование 10 мл раствора гидроксида лития израсходовано 22,9 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,09 моль/л. Вычислить m(LiОН) в растворе.

3. К 25 мл раствора дихромата калия добавлен раствор серной кис-лоты и избыток раствора йодида калия. Выделившийся йод оттитровали 20,9 мл раствора тиосульфата натрия с С(Na2S2O3) = 0,015 моль/л. Определить титр дихромата калия в исходном растворе.

4. Рассчитать, какой объём раствора перманганата калия с Т(KМnО4) = 0,00395 г/мл потребуется для окисления в кислой среде сульфата железа (II) массой 0,152 г.

**Вариант №17**

1. На титрование раствора ацетата калия израсходовано 17,7 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Вычислить массу СН3СООK в растворе.

2. Образец технического гидроксида натрия массой 6,5 г растворён в мерной колбе объёмом 750 мл. На титрование 10 мл полученного раствора израсходовано 9,4 мл раствора щавелевой кислоты с Т(H2С2О4) = 0,0096 г/мл. Определить массовую долю гидроксида натрия в образце.

3. Рассчитать, какой объём раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,03 моль/л прореагирует с 0,079 г тиосульфата натрия.

4. Рассчитать С(H2O2), если на титрование в кислой среде 15 мл раствора пероксида водорода потребовалось 11,2 мл раствора перманганата калия с С(KМnО4) = 0,064 моль/л.

**Вариант №18**

1. В мерной колбе объёмом 200 мл растворено 0,169 г гидрокарбоната калия. На титрование 10 мл полученного раствора израсходовано12,5 мл раствора серной кислоты. Определить молярную концентрацию эквивалента и титр раствора Н2SO4.

2. Вычислить, какой объём раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,18 моль/л потребуется для нейтрализации 25 мл раствора серной кислоты с титром 0,00294 г/мл.

3. Раствор, содержащий ионы Fe, был оттитрован в кислой среде 15,4 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,094 моль/л. Рассчитать массу ионов железа в растворе.

4. Образец технического дихромата калия массой 1,56 г растворён в мерной колбе объёмом 100 мл. К 10 мл приготовленного раствора добавлена серная кислота и избыток йодида калия. На титрование выделившегося йода затрачено 19,7 мл раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л. Определить массовую долю примесей в образце.

**Вариант №19**

1. Навеску Na2B4O7 растворили в мерной колбе объёмом 250 мл. На титрование 10 мл полученного раствора было затрачено 12,3 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,012 моль/л. Вычислить массу Na2B4O7.

2. На титрование 10 мл раствора гидроксида бария израсходовано 13,6 мл раствора азотной кислоты с Т(НNО3) = 0,00126 г/мл. Определить молярную концентрацию эквивалента Ba(OH)2в растворе.

3. Найти массовую долю тиосульфата калия в образце, если на титрование раствора, содержащего 0,156 г образца, затрачено 21,1 мл раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,035 моль/л.

4. Определить объём раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,016 моль/л, который потребуется на титрование в кислой среде 10 мл раствора соли Мора ((NH4)2SO4·FеSО4·6H2O), титр которого равен 0,00784 г/мл.

**Вариант №20**

1. На титрование 10 мл раствора щавелевой кислоты с молярной концентрацией эквивалента0,15 моль/л потребовалось 12,4 мл раствора гидроксида лития. Вычислить С(LiОН) и Т(LiОН).

2. Рассчитать навескуNa2СО3·10H2O, если известно, что на титрование её раствора до углекислого газа затрачено 24,3 мл раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/л.

3. 2,782 г раствора пероксида водорода поместили в мерную колбу и разбавили водой до объёма 1000 мл. На титрование в кислой среде 10 мл приготовленного раствора израсходовано 11,2 мл раствора перманганата калия с Т(KМnО4) = 0,00158 г/мл. Определить массовую долю H2O2 в исходном концентрированном растворе.

4. Определить объём раствора дихромата калия с титром, равным 0,00294 г/мл, который был затрачен на окисление в кислой среде йодида калия массой 0,16 г.

**1.1.3. Комплексонометрия**

Метод объёмного анализа, в котором в качестве титрантов используют растворы комплексонов, называется **комплексонометрией**. Метод применяют для определения концентрации ионов металлов в растворах, в том числе в биологических жидкостях, сточных водах и т.д.

В качестве титранта чаще всего используется трилон Б (комплексон III, Na2H2Tr) − динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. Трилон Б образует прочные, растворимые в воде комплексы с катионами металлов, так как кроме двух ковалентных связей (при замещении ионов водорода в −СООН группах) образуются две дополнительные координационные связи с участием неподелённых пар электронов атомов азота:



где Me − Mg2+, Ca2+, Sr2+, Ba2+, Mn2+, Fe2+, Cu2+, Zn2+, Pb2+ и др.

Образующиеся комплексы трилона Б с катионами металлов − комплексонаты − весьма прочны, но при этом хорошо растворимы в воде.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) − четырёхосновная кислота. Формы, в которых она присутствует в растворе, определяются его кислотностью. В сильнокислой среде (рН 2-4) основной формой существования ЭДТА в растворе является анион H2Tr2−, в средах, близких к нейтральной (рН 5-8) образуется смесь H2Tr2− и HTr3−, а в сильнощелочной среде (рН > 9) преобладает анион Tr4−.

*Трилоном Б можно титровать все 2,3,4-зарядные катионы металлов. При этом вне зависимости от заряда определяемого катиона трилон Б и Меn+ реагируют в молярном соотношении 1:1.* ***Поэтому в комплексонометрии масса одного моля эквивалента металла всегда равна молярной массе металла.***

Комплексонометрию используют для определения содержания многозарядных катионов в растворе. В частности, её применяют для определения общей жёсткости воды. Жёсткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция и магния − гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов и др. Различают временную жёсткость, вызванную наличием гидрокарбонатов, и постоянную, причиной возникновения которой является, в основном, присутствие хлоридов и сульфатов. Общая жёсткость воды складывается из временной и постоянной жёсткости и выражается суммарной молярной концентрацией эквивалента катионов Ca2+ и Mg2+ (ммоль/л). Использование жёсткой воды приводит к образованию накипи в котлах и отопительных приборах, повышает расход моющих средств. Верхний предел жёсткости воды в системах водоснабжения составляет 7 ммоль/л.

Точку эквивалентности в методе комплексонометрии фиксируют при помощи металлоиндикаторов (эриохром чёрный Т, мурексид и др.). Металлоиндикаторы представляют собой однозамещённые соли слабых многоосновных органических кислот.

Так, **эриохром чёрный Т** имеет структуру:



которую условно можно представить как NaH2Ind.

Кислотность этого соединения обусловлена наличием фенольных групп, величины  которых равны 7,7 и 9,5. В водных растворах этот индикатор может находится в виде трёх форм, соотношение которых зависит от pH среды. Это находит отражение в изменении окраски раствора:

Н2Ind− ⇄ Н + HInd2− ⇄ 2Н + Ind3−.

красный синий жёлто-оранжевый

(рН < 7) (pH = 7÷11) (pH > 11)

Отличительной особенностью металлоиндикаторов является их способность образовывать с определяемыми ионами металлов малопрочные, растворимые в воде комплексы, окраска которых отличается от цвета самого индикатора. Так, при добавлении эриохрома черного Т к водопроводной воде при рН 7÷11 образуется красный комплекс индикатора с ионами Са2+ и Mg2+:

HInd2−(cиний) + Ca2+ ⇄ [CaInd]−(красный) + H+

HInd2−(cиний) + Mg2+ ⇄ [MgInd]−(красный) + H+

Освобождающиеся при этом ионы H+ нейтрализуются аммиачным буфером, и в системе поддерживается pH на уровне 7÷11.

Полученные при этом комплексы характеризуются меньшей прочностью по сравнению с внутрикомплексными соединениями, образующимися в процессе титрования. Действительно, [MgInd]− и [MgTr]2− равны соответственно 2,8·10−5 и 5·10−8. Поэтому при добавлении трилона Б конкуренцию за ионы Ме2+ выигрывает комплексон, образующий более прочный комплекс:

Ме2+ + H2Tr2−  [MeTr]2− + 2H+

В точке эквивалентности ярко окрашенный комплекс металла с индикатором полностью разрушается, и индикатор выделяется в индивидуальной форме:

[МеInd]− + H2Tr2−  [MeTr]2− + HInd2− + H+,

цвет которой определяется рН раствора.

Таким образом, если применять индикатор эриохром чёрный Т, то точку эквивалентности фиксируют по переходу окраски раствора из красной в синюю.

Можно определять комплексонометрическим методом магний и кальций по отдельности при их совместном присутствии. Для этого сначала определяют общее содержание кальция и магния, титруя трилоном Б при рН 10 в присутствии эриохрома. Затем в отдельной пробе концентрированной щёлочью доводят рН до 12; при этом малорастворимый гидроксид магния удаляется из раствора в виде осадка, а оставшийся кальций титруют трилоном Б в присутствии мурексида до перехода розовой окраски комплекса с мурексидом в фиолетовую окраску, соответствующую свободному индикатору.

Молярное содержание ионов магния определяют как разность между общим содержанием катионов и молярной концентрацией ионов кальция.

Применение обратного, вытеснительного и косвенного титрования расширяет возможности комплексонометрии. В тех случаях, когда реакция с комплексоном проходит медленно и требует нагревания, используют обратное титрование; например, реакцию с катионами алюминия проводят в избытке трилона Б, а непрореагировавший избыток трилона Б титруют хлоридом цинка, который реагирует с комплексоном быстро. Для определения катионов, не взаимодействующих с металл-индикаторами, применяют титрование заместителя: к анализируемому раствору прибавляют в избытке точный объём стандартного раствора комплексоната другого металла, образующего менее устойчивые комплексные соединения, чем определяемый катион; при этом вытесняются в эквивалентном количестве катионы, которые оттитровывают стандартным раствором трилона Б в присутствии металлоиндикатора. Концентрацию ионов, не взаимодействующих с комплексонами, устанавливают косвенным методом; например, при определении анионов их сначала осаждают стандартным раствором подходящего катиона, избыток которого оттитровывают раствором трилона Б.

В классе комплексонов ведутся активные поиски новых лекарственных и диагностических средств. Установлена их способность проникать сквозь клеточные мембраны, проявлять функции биокатализаторов, имитировать функции некоторых ферментов и т.п. На основе комплексонов изготовлены регуляторы минерального обмена, бактерицидные и антивирусные препараты, противоаллергенные вещества, диагностические препараты и т.п. Простой перечень используемых препаратов составил бы солидный список (см. препараты группы комплексонов в справочниках для врачей). Можно назвать, например, ксидифон ‑ дикалийдинатриевую соль оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Этот препарат прошёл клинические испытания и разрешён к применению при лечении мочекаменной болезни, отложения солей, заболеваниях почек, спазмах гладких мышц и т.д.

**1.1.4. Методы осаждения**

Методы осаждения − объёмные методы количественного анализа, основанные на использовании химических реакций осаждения, т. е. таких химических процессов, протекающих в растворах, при которых одно из образующихся веществ выпадает в осадок. Сущность методов осаждения заключается в определении по результатам титрования соответствия объёмов исследуемого и рабочего растворов, содержащих эквивалентные количества реагирующих веществ. По данным титрования рассчитывают концентрацию или титр исследуемого раствора, а также массу вещества в данном объёме раствора и его содержание в растворе или анализируемом образце.

Точку эквивалентности в методах осаждения определяют либо по появлению в растворе избытка реактива, который фиксируется специфическими индикаторами, либо по изменениям физико-химических свойств раствора − электропроводности, поглощения и отражения света и другими способами.

Наиболее широко применяются аргентометрия − титрование веществ раствором нитрата серебра AgNO3 и роданометрия − титрование оставшегося после взаимодействия с веществом избытка раствора нитрата серебра раствором тиоцианата (роданида) аммонияNH4SCN. Роданометрия фактически представляет собой обратное титрование и является разновидностью аргентометрии.

В методах осаждения используют стандартные рабочие растворы нитрата серебра и тиоцианатааммония.

Для индикации точки эквивалентности в аргентометрии применяют ряд индикаторов.

а) В методе Мора индикатором является хромат калия, который с нитратом серебра образует осадок хромата серебра кирпично-красного цвета:

K2CrО4 + 2AgNO3  Ag2CrО4↓ + 2KNO3

Хромат калия применяют при титровании хлоридов и бромидов растворами AgNO3 и при титровании солей серебра растворами NaCl или KС1. При титровании хлоридов и бромидов растворами нитрата серебра образуется белый осадок AgCl или желтовато-белый осадок AgBr. При полном осаждении хлоридов или бромидов в растворе появляется избыток нитрата серебра, взаимодействующий с хроматом калия с образованием кирпично-красного осадка Ag2CrО4, и осадки AgCl и AgBr окрашиваются в розовый цвет. В присутствии хлоридов и бромидов осадок Ag2CrO4 не образуется, так как его растворимость (10−4 моль/л) значительно больше растворимости AgCl (1,2·10−5моль/л) и AgBr (7,9·10−7 моль/л).

б) В методе Фольгарда индикатором служат железо-аммонийные квасцы NH4Fe(SО4)2·12Н2О, которые образуют с тиоцианатом калия или аммония тиоцианат железа красного цвета:

NH4Fe(SO4)2 + 3NH4SCN  2(NH4)2SO4+ Fe(SCN)3.

При титровании раствора нитрата серебра раствором тиоцианатааммония сначала образуется белый осадок тиоцианата серебра, при полном осаждении Ag+ в растворе появляется избыток NH4SCN, взаимодействующий с железо-аммонийными квасцами.

в) В методе Фаянса применяются адсорбционные индикаторы − флуоресцеин и эозин. Их действие основано на том, что в точке эквивалентности они адсорбируются на осадке, образующемся в процессе титрования, и тем самым изменяют его окраску.

Аргентометрию применяют для анализа хлоридов, бромидов и йодидов щелочных и щелочноземельных металлов. При взаимодействии с ними нитрат серебра образует осадки AgCl, AgBr, AgI. Кроме того, аргентометрия применяется для анализа солей цианистоводородной (синильной) и тиоциановой (роданистоводородной) кислот, так как AgCN и AgSCN также плохо растворимы в воде. Метод используется в анализе таких лекарственных препаратов, как эфедрин, бромизовал, карбромал, бромкамфора, барбитураты и др.

**Примеры решения задач**

**Задача №1**

Пробу водопроводной воды объёмом 100 мл оттитровали трилоном Б в среде аммиачного буфера в присутствии индикатора эриохрома чёрного. На реакцию затрачено 8 мл раствора трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,1 моль/л. Найти общую жёсткость водопроводной воды.

**Решение.**

В среде аммиачного буфера трилон Б реагирует одновременно с катионами кальция и магния в молярном соотношении 1:1. Общую жёсткость воды (ОЖВ) рассчитывают по формуле:



**Задача №2**

Рассчитать массу алюминия в мерной колбе на 100 мл, если к 10 мл раствора хлорида алюминия, отобранным из этой колбы, сначала прибавили 25 мл раствора трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,05 моль/ли 10 мл ацетатного буферного раствора, затем нагрели полученный раствор до 800С, а после завершения реакции оттитровали избыток комплексона, причём на титрование пошло 8,76 мл раствора хлорида цинка с С(ZnCl2) = 0,05 моль/л.

**Решение.**

Количество добавленного трилона Б:

n(Na2H2Tr) = C(Na2H2Tr)∙V(Na2H2Tr) = 25∙0,05 = 1,25 ммоль.

Количество оттитрованного трилона Б:

n(Na2H2Tr) = n(ZnCl2) = C(ZnCl2)∙V(ZnCl2) = 8,76∙0,05 =

= 0,438 ммоль.

Количество прореагировавшего алюминия:

n(Al3+) = n(реаг. Na2H2Tr) = 1,25−0,438 =0,812 ммоль.

Масса алюминия в пробе:

m(Al3+) = n(Al3+)∙M(Al3+) = 0,812∙27 = 21,924 мг.

Масса алюминия в мерной колбе:



**Задача №3**

Вычислить массы магния и кальция, которые содержатся в мерной колбе на 100 мл, если при титровании 10 мл этого раствора раствором трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,05 моль/л в присутствии аммиачного буферного раствора затрачено 19,12 мл раствора трилона Б, а на титрование аналогичной пробы с мурексидом после добавления раствора гидроксида натрия с С(NaОH) = 2,0 моль/л потребовалось 7,89 мл раствора трилона Б такой же концентрации.

**Решение.**

В среде аммиачного буфера определяется общее количество магния и кальция, а в сильнощелочной среде − только кальций.

n(Mg2+,Ca2+) = n(тр.Б) = С∙V = 19,12∙0,05 = 0,956 ммоль;

n(Ca2+) = 7,89∙0,05 = 0,3945 ммоль;

n(Mg2+) = 0,956 − 0,3945 = 0,5615 ммоль.

Определяем массу магния в пробе и в мерной колбе:

n(Mg2+) =n∙M = 0,5615∙24 = 13,476 мг;



**Задача №4**

При аргентометрическом определении хлорид-ионов на титрование 10 мл раствора хлорида натрия затрачено 8 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента, титр раствора хлорида натрия и массу хлорида натрия в растворе.

**Решение.**

Согласно закону эквивалентов:



С учетом фактора эквивалентности хлорида натрия 1/z = 1 титр его раствора составляет:



Далее рассчитываем массу хлорида натрия в растворе:

m(NaCl) = T ∙ V = 0,00234 ∙ 10 = 0,0234 г = 23,4 мг.

**Вопросы для самоконтроля**

1. Какую окраску имеет эриохром в различных средах? Как окрашены комплексы металлов с эриохромом?

2. В каких средах проводят комплексонометрическое определение катионов железа (III) и меди (II)?

3. Как окрашены комплексонаты металлов и комплексы металлов с индикаторами?

4. Чем объясняется повышенная прочность комплексонатов металлов? Чем объясняется их хорошая растворимость в воде?

5. Объясните принцип действия металл-индикаторов при комплексонометрическом титровании.

6. Как проводятся расчёты в комплексонометрии?

7. Можно ли использовать комплексонометрический метод для определения анионов? Какой метод титрования в этом случае следует использовать?

8. Какова роль аммиачного буферного раствора при комплексонометрическом определении кальция и магния при совместном присутствии?

9. Аквакомплексы алюминия реагируют с комплексоном только при нагревании, ионы цинка − при обычной температуре. Какой метод титрования следует применить для определения содержания катионов алюминия в растворе?

10. Какие реакции используют в методах осаждения?

11. Какие рабочие растворы применяют в методах осаждения?

12. Какие индикаторы применяют в методах осаждения?

13. Почему при титровании NaCl раствором AgNO3 в присутствии K2CrO4 осадок AgCl осаждается первым, а AgCrO4 − вторым?

14. Почему метод Мора используют только в нейтральной или слабощелочной среде?

15. В какой среде нельзя использовать метод Фольгарда?

16. Чем обусловлено использование трилона Б в качестве антидота при отравлениях тяжелыми металлами?

17. Какое соединение, Hg-ЭДТА или Са-ЭДТА, является более прочным, если константа нестойкости Hg-ЭДТА равна 10−20, а константа нестойкости Са-ЭДТА составляет 10−18.

18. Привести структурную формулу внутрикомплексного соединения Hg2+ с трилоном Б. Чем обусловлена его высокая прочность? В какой форме комплексонат ртути присутствует в подкисленном растворе соли ртути?

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Рассчитать массу магния, содержащуюся в мерной колбе на 100 мл, если на титрование 10 мл раствора сульфата магния, отобранного из этой колбы, затрачено 10,25 мл раствора трилона Б с С(Na2H2Tr) = = 0,05 моль/л.

2. Рассчитать массу алюминия в мерной колбе на 100 мл, если к 10 мл раствора хлорида алюминия, отобранного из этого колбы, сначала прибавили 25 мл раствора трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,05 моль/ли 10 мл ацетатного буферного раствора, нагрели полученный раствор до 80°С, а после завершения реакции оттитровали избыток комплексона, причём на титрование было затрачено 8,36 мл раствора хлорида цинка с  
С(ZnCl2) = 0,05 моль/л.

3. Вычислить массы магния и кальция, которые содержатся в мерной колбе на 100 мл, если при титровании 10 мл этого раствора раствором трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,05 моль/л в присутствии аммиачного буферного раствора затрачено 18,28 мл раствора трилона Б, а на титрование аналогичной пробы с мурексидом после добавления раствора гидроксида натрия с С(NaОH) = 2 моль/л потребовалось 7,89 мл раствора трилона Б такой же концентрации.

4. Рассчитайте массу меди, содержащейся в мерной колбе на 100 мл, если на титрование 10 мл этого раствора затрачено 10,25 мл раствора трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,045 моль/л.

5. Рассчитать массу алюминия в мерной колбе на 200 мл, если к 10 мл раствора хлорида алюминия, отобранного из этого колбы, сначала прибавили 25 мл раствора трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,05 моль/ли 10 мл ацетатного буферного раствора, нагрели полученный раствор до 800С, а после завершения реакции оттитровали избыток комплексона, причём на титрование было затрачено 10,16 мл раствора хлорида цинка с  
С(ZnCl2) = 0,1 моль/л.

6. Вычислить массы магния и кальция, которые содержатся в мерной колбе на 200 мл, если при титровании 10 мл этого раствора раствором трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,05 моль/л в присутствии аммиачного буферного раствора пошло 16,87 мл раствора трилона Б, а на титрование аналогичной пробы с мурексидом после добавления раствора гидроксида натрия с С(NaОH) = 2 моль/л затрачено 7,89 мл раствора трилона Б такой же концентрации.

7. Рассчитать массу хлорида алюминия в мерной колбе на 50 мл, если к 10 мл этого раствора хлорида алюминия сначала прибавили 25 мл раствора трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,05 моль/ли 10 мл ацетатного буферного раствора, нагрели полученный раствор до 80°С, а после завершения реакции оттитровали избыток комплексона, причём на титрование было затрачено 7,16 мл раствора хлорида цинка с С(ZnCl2) = 0,1 моль/л.

8. Вычислить массы сульфата магния и нитрата кальция, которые содержатся в мерной колбе на 50 мл, если при титровании 10 мл этого раствора раствором трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,05 моль/л в присутствии аммиачного буферного раствора затрачено 14,41 мл раствора трилона Б, а на титрование аналогичной пробы с мурексидом после добавления раствора гидроксида натрия с С(NaОH) = 2 моль/л потребовалось 5,09 мл раствора трилона Б такой же концентрации.

9. Рассчитать общую жёсткость воды, если на титрование 50 мл воды было затрачено 2,1 мл трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,05 моль/л.

10. Рассчитать концентрацию ионов Mg2+ в воде, если при титровании 100 мл воды трилоном Б при рН 9,7 с хромогеном чёрным до синей окраски затрачено 19,20 мл раствора трилона Б с С(Na2H2Tr) = 0,1 моль/л.

11. Рассчитать концентрацию циркония в растворе, если при титровании 20 мл этого раствора трилоном Б с хромогеном чёрным до синей окраски затрачено 10,15 мл раствора трилона Б с   
С(Na2H2Tr) = 0,1 моль/л.

12. Найти массу чистого NaCl в навеске 0,3010 г, если на титрование растворённой навески затрачено 15,6 мл раствора AgNO3 с  
С(AgNO3) = 0,11 моль/л.

13. При аргентометрическом определении хлорид-ионов на титрование 20 мл раствора хлорида натрия затрачено 18 мл раствора нитрата серебра с С(AgNO3) = 0,0456 моль/л. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента, титр раствора хлорида натрия и массу хлорида натрия в растворе.

14. Раствор нитрата серебра объёмом 20 мл оттитровали стандартным раствором тиоцианата аммония c С(NH4SCN) = 0,05 моль/л в присутствии индикатора − железоаммонийных квасцов − до появления розовой окраски раствора. На титрование израсходовано 21,45 мл титранта. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента, титр и массу серебра (I) в анализируемом растворе.

15. При аргентометрическом определении содержания эфедрина гидрохлорида в 5%-ном растворе препарата отобрали 2 мл исходного раствора, прибавили 10 мл воды, несколько капель уксусной кислоты и индикатор бромфеноловый синий. Полученный зеленовато-жёлтый раствор, содержащий хлорид-ионы, оттитровали стандартным раствором нитрата серебра с С(AgNO3) = 0,05 моль/л до перехода окраски раствора в фиолетовую. На титрование затрачено 4,86 мл раствора нитрата серебра. Рассчитать массу эфедрина гидрохлоридав 1 мл исходного раствора.

Формула эфедрина гидрохлорида:



**ЧАСТЬ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**2.1. Электрохимические методы анализа**

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, ёмкость и др.

Данные методы широко используют для аналитического контроля технологических процессов получения неорганических и органических веществ, а также в разнообразных физико-химических исследованиях.

Современные варианты электрохимических методов анализа характеризуются широким интервалом определяемых содержаний исследуемых компонентов, избирательностью и экспрессностью в сочетании с относительно невысокой стоимостью аппаратуры и простотой выполнения определений. Многие из этих методов автоматизированы и компьютеризированы.

Все методы анализа данного вида основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке (гальваническом элементе, цепи). Электролитическая ячейка представляет собой электрохимическую систему, состоящую из электродов и электролитов, контактирующих между собой. На границе раздела фаз между компонентами этих фаз может происходить электродная реакция, связанная с переходом электронов из одной фазы в другую. При установлении равновесия между окислительным и восстановительным процессами поверхностные слои на межфазной границе приобретают определённый электрический потенциал (электродный, окислительно-восстановительный, диффузионный или мембранный – в зависимости от состава электрода). При наложении внешнего электрического тока равновесие нарушается; на одном из электродов протекает процесс окисления (анод), а на другом − процесс восстановления (катод). В состав электролитической ячейки входят два или три электрода, один из которых − индикаторный или рабочий, второй − электрод сравнения, необходимый для измерения потенциала рабочего электрода, и третий − вспомогательный, который служит противоэлектродом для протекания электролиза. Потенциал рабочего электрода зависит от состава раствора и может быть использован для его качественной и количественной оценки (потенциометрия, вольтамперометрия). Электрическая проводимость растворов электролитов также зависит от состава раствора и может быть использована для его определения (кондуктометрия).

Электрохимические методы анализа подразделяются на:

1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчёт не принимается (кондуктометрия);

2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Электрические параметры (сила тока, напряжение, сопротивление) могут служить аналитическими сигналами, если они измерены с достаточной точностью. Электрохимические методы анализа используют либо для прямых измерений, основанных на зависимости “аналитический сигнал-состав”, либо для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

**2.1.1. Потенциометрия**

Потенциометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении электродного потенциала в условиях, когда он близок к своему равновесному значению.

*Электродом* называют совокупность двух или более контактирующих фаз, на границах которых возникают скачки электрических потенциалов. Контактирующими фазами могут быть электролиты, металлы и полупроводники. В потенциометрии используют два типа электродов: *электронообменные*, на межфазовых границах которых протекают реакции с участием электронов, и *ионообменные (мембранные)*, на межфазовых границах которых протекают ионообменные реакции.

Простейший электронообменный электрод можно получить, погрузив металлическую пластинку в раствор или расплав электролита, например, Cu пластинку в раствор CuSO4. Ионообменные электроды состоят из мембраны, контактирующей с двумя растворами электролита, например, из стекла, разделяющего два водных раствора.

На границе раздела фаз металл/электролит возникает скачок электрического потенциала. Его возникновение связано с электростатическим взаимодействием между диполями растворителя – воды – и кристаллической решёткой металла. Металлические кристаллические решётки, как известно, характеризуются тем, что их образуют катионы металлов, а свободные электроны образуют «электронный газ». Диполи воды, располагаясь на поверхности металла, электростатически взаимодействуют с катионами металлов, образующими кристаллическую решетку, и «перетягивают» их в раствор. На поверхности металла остаются электроны, чей заряд не уравновешен зарядом катионов. Поэтому поверхность пластинки заряжается отрицательно и притягивает находящиеся в растворе положительно заряженные ионы. Таким образом, со стороны электролита на поверхности металла возникает слой положительно заряженных ионов. Поверхность раздела фаз представляет собой электрический конденсатор, в котором пространственное разделение разноимённых зарядов обусловливает разность потенциалов между поверхностью металла и прилегающим слоем раствора. Эта разность потенциалов называется *электродным потенциалом.*

Аналогично формируется *мембранный потенциал* как разность скачков потенциала на двух границах мембраны с двумя растворами.

Спустя некоторое время после погружения металла в раствор между металлом и раствором устанавливается подвижное равновесие: сколько катионов переходит из металла в раствор, столько же за это время гидратированных катионов из раствора возвращается в кристаллическую решётку. Такой электродный потенциал называется *равновесным,* а электрод, на котором устанавливается равновесный потенциал − *обратимым.* Существуют и электроды, протекание электрического тока через которые нарушает равновесие; такие электроды называют *необратимыми*.

В потенциометрии используются обратимые электроды. Их равновесный потенциал определяется уравнением Нернста:



где *φ −* равновесный электродный потенциал; *φ0 −* стандартный электродный потенциал, характеризующий данную электродную полуреакцию; *R −* универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль⋅K;  
*T −* абсолютная температура; *n −* число электронов, участвующих в электродной полуреакции; *F −* постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль; *Па −* произведение активностей окисленной и восстановленной форм.

Например, при погружении медной пластинки в раствор сульфата меди на границе контактирующих фаз устанавливается равновесие Сu *−*2ē ⇄ Cu2+, которое характеризуется равновесным электродным потенциалом:



Активность металлов принимается равной 1, а предлогарифмический множитель после перехода от натуральных логарифмов к десятичным равен 0,059 В при 250С. С учетом этого получаем:



Таким образом, для определения активности катиона меди в растворе необходимо знать равновесный потенциал медного электрода, погружённого в этот раствор. Однако непосредственное измерение электродного потенциала невозможно. Зато легко измерить разность двух электродных потенциалов, т.е. ЭДС гальванического элемента, составленного из двух электродов, погружённых в один общий или в два разных электролита, соединённых солевым мостиком (рис. 5).



Рис. 5. Гальванические элементы: а) с применением одного электролита; б) с применением двух электролитов: 1 − индикаторный электрод, 2 − электрод сравнения, 3 − измерительный прибор, 4 − солевой мостик.

Цель количественного анализа заключается всё же в определении не активностей, а концентраций. Концентрация электролита *С* и активность *а* связаны между собой через коэффициент активности *f*: *а = f⋅C.* Однако в растворе присутствуют обычно и другие ионы, содержание которых также сказывается на коэффициенте активности. Для учёта вводят понятие ионной силы раствора *μ* = ½⋅∑*Сi⋅Zi2*, где *Zi* − заряд *i* иона.

Коэффициент активности связан с ионной силой раствора, но на практике их обычно не рассчитывают, а используют в качестве градуировочной кривой экспериментально определяемую зависимость измеряемой ЭДС цепи, составленной из индикаторного электрода и электрода сравнения, от логарифма концентрации. Для этого сначала измеряют ЭДС цепи в нескольких растворах с известной концентрацией иона, а затем, сравнивая величину измеренного потенциала в анализируемом растворе с градуировочной кривой, находят концентрацию иона в заданном растворе (рис. 6).



Рис. 6. График зависимости ЭДС цепи от концентрации сульфата цинка в эталонных растворах в полулогарифмических координатах.

Таким образом, для определения активности или концентрации иона необходимо составить гальванический элемент из двух электродов: *индикаторного электрода*, потенциал которого зависит от активности определяемого иона, *и электрода сравнения,* потенциал которого не зависит от активности определяемого иона и в процессе измерения сохраняет постоянное значение. Поэтому ЭДС такого элемента также зависит от активности определяемого иона:



Для измерения ЭДС гальванического элемента обычные вольтметры непригодны, поскольку измерение с их помощью сопровождается протеканием электрического тока через гальванический элемент, что приводит к поляризации электродов и отклонению электродного потенциала от равновесного значения. Поэтому в потенциометрии применяют компенсационную схему, при которой измерение ЭДС происходит в отсутствие тока (рис. 7). Измеряемая ЭДС уравновешивается внешним напряжением, равным ей по величине и обратным по направлению. Выбор величины этого компенсационного напряжения достигается изменением сопротивления.

В настоящее время для измерений ЭДС гальванических элементов применяют электронные потенциометры, имеющие очень высокое входное сопротивление (1010−1014 Ом). Это вызвано тем, что сопротивление исследуемой цепи также высоко: например, стеклянный электрод имеет сопротивление порядка 109 Ом. Ток, протекающий через электроды, очень мал (10−12−10−14 А) и не вызывает погрешностей при измерении ЭДС. Различными фирмами выпускается большое количество иономеров (рН-метров), например, отечественные «Эконикс-Эксперт», «Анион».



Рис. 7. Схема измерения ЭДС гальванического элемента:

1 − индикаторный электрод, 2 − электрод сравнения, 3 − солевой мостик, 4 − гальванометр, 5 − делитель напряжения, 6 − источник компенсационного напряжения.

В качестве электрода сравнения можно использовать водородный электрод. Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью, погружённую в раствор кислоты и обдуваемую током водорода (рис. 8). На поверхности водородного электрода протекает обратимая реакция:

2Н+ + 2ē ⇄ Н2

При активности катионов водорода, равной 1 моль/л, и давлении водорода 1 атм получаем **стандартный водородный электрод**, потенциал которого при всех температурах условно принят равным нулю.

Водородный электрод неудобен в работе, поскольку достаточная воспроизводимость его потенциала достигается только при соблюдении многочисленных условий. Поэтому в потенциометрической практике чаще используют хлоридсеребряный электрод сравнения, который отличается высокой воспроизводимостью, возможностью изготовления в малых размерах, применимостью в различных средах. Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра AgCl и опущенную в насыщенный раствор хлорида калия (рис. 9). На границе контактирующих фаз устанавливается равновесие:

AgCl + ē ⇄ Ag + Cl−



Равновесный потенциал хлоридсеребряного электрода зависит только от концентрации хлорид-анионов и при их неизменной концентрации (например, при использовании насыщенного раствора KCl) имеет постоянное значение. При температуре 250С равновесный потенциал насыщенного хлоридсеребряного электрода составляет +0,197 В, а воспроизводимость составляет ±0,2 мВ.



Рис. 8. Водородный электрод. Рис. 9. Хлоридсеребряный электрод.

# В качестве электрода сравнения применяют каломельный электрод, конструктивно схожий с хлоридсеребряным. В каломельном электроде паста из металлической ртути и каломели (Hg2Cl2) контактирует с раствором хлорида калия. В основе работы каломельного электрода лежит реакция:

Hg2Cl2 + 2ē ⇄ 2Hg + 2Cl−.

Потенциал насыщенного каломельного электрода при температуре 25°С составляет +0,241 В, а воспроизводимость потенциала ±0,1 мВ.

В качестве индикаторных электродов в потенциометрии пользуются *ионоселективными электродами,* т.е. чувствительными элементами, потенциал которых линейно зависит от логарифма активности определяемого иона в растворе. В основе работы ионоселективных электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границе между мембраной и раствором электролита*.* Ионоселективные электроды обратимы по какому-либо катиону или аниону, т.е. их равновесный потенциал зависит от активности этого иона. Материалом мембраны может служить стекло, нерастворимые соли, жидкие и твёрдые органические и неорганические иониты − полиэлектролиты, имеющие в своем составе полярные кислотные (катиониты) или основные (аниониты) группы.

При соприкосновении мембраны и электролита, содержащих какие-либо ионы в различных концентрациях, начинается процесс выравнивания этих концентраций, т.е. переход ионов из раствора на поверхность ионита или в обратном направлении, который происходит до тех пор, пока не установится равновесие, характеризующееся равенством скоростей перехода ионов в прямом и обратном направлениях. Устанавливающийся при этом равновесный потенциал зависит от активностей ионов в растворе в соответствии с уравнением Нернста. Если потенциал мембраны зависит от активности только одного вида ионов, то такую мембрану и содержащий её электрод называют ионоселективными. Такие электроды используют в качестве индикаторных электродов в прямой потенциометрии.

Наиболее часто применяемым ионоселективным электродом является *стеклянный электрод*, служащий для измерения рН. Он представляет собой стеклянную мембрану, разделяющую два раствора с различной концентрацией ионов водорода. Стекло представляет собой сетку, построенную из кремний-кислородных цепочек. Пустоты в трёхмерном скелете заполнены катионами щелочных металлов, которые могут обратимо замещаться на другие катионы без нарушения структуры стекла.

Раствор и стекло могут обмениваться ионами водорода:   
Н+стекло ⇄ Н+раствор. Потенциал поверхности стекла, соприкасающегося с раствором кислоты, зависит от рН раствора в соответствии с уравнением:



где *φ0* – константа для данного стеклянного электрода.

В действительности в реакцию обмена вовлекаются наряду с ионами водорода и ионы щелочных металлов, входящие в состав стекла. При этом ионы щелочных металлов частично заменяются на ионы водорода, а сами переходят в раствор:

Н+раствор + Ме+стекло ⇄ Н+стекло + Ме+раствор

Поэтому правильнее выразить зависимость потенциала стеклянного электрода следующим образом:



где K – коэффициент селективности, учитывающий влияние мешающих ионов на определение активности ионов водорода.

Зависимость потенциала стекла от кислотности раствора, с которым оно контактирует, позволяет использовать этот материал для создания стеклянных электродов − индикаторов рН.



Рис. 10. Конструкция стеклянного электрода.

Обычно стеклянные электроды (рис. 10) имеют форму трубки, нижняя часть которой выполнена в виде тонкостенного стеклянного шарика с толщиной стенок не более 0,01 мм. Трубка заполнена стандартным раствором с неизменной величиной рН, в который опущен хлоридсеребряный (или платиновый) электрод сравнения. Стеклянный электрод опускают в исследуемый раствор и измеряют его потенциал относительно опущенного туда же электрода сравнения. Потенциал стеклянного электрода представляет собой разность потенциалов на обеих сторонах стеклянной мембраны. Однако стеклянный электрод можно использовать и для определения активности металла. В самом деле, если в предыдущей формуле *а(Н+)*<< *K⋅а(Ме+)*, то она приобретает вид:



Так определяют активности катионов аммония, щелочных и других одновалентных металлов, которые специально вводят в состав стекла. Селективность стеклянных электродов зависит от состава стекла.

*Электроды с твёрдыми мембранами* включают кристаллические соединения, обладающие ионной проводимостью. Перенос заряда в кристаллической решётке осуществляется за счёт ее дефектов, когда вакансии заполняются свободными соседними ионами. Селективность у твердых кристаллических мембранных электродов достигается ограничением движения всех ионов в кристалле, кроме одного, поэтому в процессе переноса заряда обычно участвует только один ион кристаллической решетки. Мембрана может целиком состоять из такого вещества-ионита (например, мембрана из LaF3 для определения фторид-ионов или из Ag2S для определения ионов серебра и сульфид-ионов) или содержать это вещество наряду с инертной основой, придающей мембране определенные механические свойства.

Схематическое устройство электрода с твёрдой мембраной изображено на рис. 11.



Рис. 11. Устройство электрода с твердой мембраной.

Одним из наиболее распространённых электродов на основе твёрдых соединений с ионным характером проводимости является фторидный электрод, обладающий высокой селективностью ко многим ионам. В качестве мембраны в нем использован LaF3 (с небольшими примесями EuF3 для повышения электропроводности). Электрод обладает анионным характером проводимости по фтору. Кристалл LaF3 в анализируемом растворе частично растворяется, причем в раствор переходит такое количество ионов, которое соответствует равновесию растворимости этого соединения:



Кристаллические мембранные электроды применяют для определения катионов серебра, ртути (II), кадмия, меди, свинца, лантана, галогенид-, сульфид-, цианид-, тиоцианат-анионов.

*Электроды с жидкой мембраной* включают мембрану из несмешивающегося с водой органического растворителя, которая помещена между двумя водными растворами − раствором электрода сравнения и анализируемым раствором (см. рис. 12).

Если состав мембраны представить как KtR, то анионы R− cохраняются в мембране и препятствуют проникновению в неё из раствора других анионов, тогда как катионы Kt+ свободно проникают через границу раздела мембрана − раствор. Например, для определения активности ионов кальция используют жидкую мембрану, содержащую раствор кальциевой соли додецилфосфорной кислоты в диоктилфенилфосфонате с С(соль) = 0,1 моль/л. Если же растворителем служит деканол-1, то электрод оказывается неспособным различать кальций и магний, поэтому его используют для определения жёсткости воды. Для определения анионов, напротив, используют жидкие иониты RAn, допускающие переход через границу раздела анионов. Так, для определения нитрат- и перхлорат-анионов в качестве ионита используют комплексы переходных металлов с органическим лигандом, содержащим   
о-фенантролиновую хелатную группу, типа FeL3(NO2)3, где L − фенантролиновый лиганд.



Рис. 12. Устройство электрода с жидкой мембраной:

1 − целлюлозная мембрана, 2 − кольцо, удерживающее мембрану,   
3 − жидкий органический ионит (жидкая мембрана), 4 − корпус,   
5 − внутренний электрод сравнения.

Разработаны также *специфические электроды* с косвенным методом определения веществ: в результате промежуточных химических реакций из молекул анализируемых веществ образуются ионы, концентрация которых определяется соответствующим ионоселективным электродом. К числу таких электродов относятся газовые и ферментативные электроды.

В *газовых электродах* используются реакции, происходящие при введении газа в водный раствор и приводящие к образованию ионов, которые могут быть определены соответствующим ионоселективным электродом (например, катионов водорода − стеклянным   
рН-электродом):

СО2 + Н2О  НСО3− + Н+

NH3 + H2O  NH4+ + OH−

2NO2 + H2O  NO3− + NO2− + 2H+

HF + H2O  F− + H3O+

H2S + H2O  HS− + H3O+

В *ферментативных электродах* (биодатчиках) используют ферментативные реакции, в которых участвуют или образуются ионы, определяемые с помощью ионоселективных электродов. Например, для определения концентрации мочевины проводят реакцию её ферментативного расщепления в присутствии фермента уреазы, а активность образующихся катионов аммония или карбонат-анионов контролируют с помощью соответствующих ионоселективных электродов:

СО(NH2)2 + 2H2O  2NH4+ + CO32−

Ферментативные электроды также используют для определения пенициллина, глюкозы, муравьиной кислоты, фосфат-ионов.

Прямая потенциометрия (ионометрия) − простой, удобный, дешёвый и экспрессный метод количественного анализа. В практической ионометрии обычно используют метод градуировочного графика или метод добавок. При построении *градуировочного графика* готовят ряд стандартных растворов с различным содержанием определяемого иона, измеряют потенциал ионоселективного электрода в них и строят график зависимости *Е* от −*lgC*. Затем измеряют потенциал этого электрода, опущенного в анализируемый раствор, и по градуировочному графику находят соответствующее этому потенциалу значение концентрации. Для устранения влияния ионной силы раствора во все стандартные и анализируемые растворы добавляют избыток индифферентного электролита.

Большое практическое значение имеют потенциометрические методы определения рН раствора со стеклянным и другими электродами, а также прямые потенциометрические определения концентрации (активности) других ионов с помощью ионоселективных электродов (ионометрия). Ионоселективные электроды на ионы Cu2+, Нg2+, Ag+, Ca2+, Na+, K+, Cl−, F−, S2−, NO3− и др. применяют в анализе биологических жидкостей, растворов различного назначения, объектов окружающей среды и т.д.

Во многих областях находит практическое применение кальциевый ионоселективный электрод. Помимо традиционного анализа воды, различных растворов большое практическое значение кальциевый электрод имеет в медико-биологических исследованиях, клинической медицине и т.п., поскольку концентрация (активность) ионов кальция влияет на многие процессы жизнедеятельности и физиологические процессы (нервная деятельность, функция ферментов и т.д.). Известен мембранный ионоселективный электрод, позволяющий определять жёсткость воды, так как он чувствителен к содержанию обоих ионов (кальция и магния).

Другим направлением потенциометрии является потенциометрическое титрование, т.е. титрование раствора, содержащего анализируемое вещество, при котором точку эквивалентности определяют путем регистрации потенциала индикаторного электрода в процессе добавления титранта. Показателем достижения точки эквивалентности служит резкое изменение потенциала индикаторного электрода.

Например, точку эквивалентности при кислотно-основном титровании можно определять с помощью стеклянного рН-электрода, потенциал которого определяется содержанием катионов водорода или гидроксид-анионов в анализируемом растворе.

Таким методом определяют содержание кислот, оснований и солей слабых кислот и оснований, а также их смесей в водных и неводных растворах (примеры на рис. 13).

Скачок потенциала при кислотно-основном титровании резко уменьшается с понижением степени диссоциации анализируемого вещества и с разбавлением титруемого вещества и титранта. Поэтому многие слабые кислоты и основания невозможно титровать в водных растворах. В этих случаях прибегают к титрованию в неводных растворителях, поскольку с уменьшением ионного произведения растворителя скачок рН увеличивается (рН = рKw − рОН). Например, ионное произведение этилового спирта в 106 меньше ионного произведения воды, тогда как константы диссоциации NH4+ или RNH3+ лишь ненамного меньше, чем в воде. Поэтому скачок потенциала при титровании таких ионов в спиртовом растворе будет значительно отчётливее, чем в водном растворе.



Рис. 13. Изменение рН в процессе титрования сильным основанием:

а) сильной кислоты, б) слабой кислоты, в) смеси сильной и слабой кислот.

При анализе смесей электролитов необходимо учитывать, что их определение с точностью до 1% возможно при соотношении их констант диссоциации K1:K2 > 104.

Для потенциометрического титрования пригодны и другие типы химических реакций: окисления-восстановления, осаждения, комплексообразования. Так, при протекании в растворе окислительно-восстановительной реакции:

a Окисл + ne ⇄ b Восст

потенциалы полуреакций определяются уравнением Нернста-Петерса:



где *φ −* равновесный окислительно-восстановительный (редокс) потенциал; *φ0 −* стандартный редокс-потенциал, характеризующий данную окислительно-восстановительную полуреакцию; *n −* число электронов, участвующих в полуреакции; a и b ‑ стехиометрические коэффициенты.

Например:

MnO4‑ + 8H+ + 5e ⇄ Mn2+ + 4H2O



В случае, если уравнение реакции имеет вид:

Окисл1 + Восст2 ⇄ Восст1 + Окисл2

cкачок потенциала Δφ определяется уравнением:



где φ1 и φ1 – потенциалы полуреакций, рассчитанные по уравнению Нернста-Петерса.

Чем сильнее отличаются стандартные потенциалы полуреакций и концентрации окисленных и восстановленных форм, тем отчётливее будет выражен скачок титрования вблизи точки эквивалентности. Например, окислительно-восстановительную реакцию:

Fe2+ + MnO4− + 8H+  Mn2+ + Fe3+ + 4H2O

описывает кривая потенциометрического титрования, аналогичная по внешнему виду кривой потенциометрического кислотно-основного титрования с той лишь разницей, что контролируется окислительно-восстановительный потенциал. Для регистрации окислительно-восстановительного потенциала служит платиновый электрод. Величина скачка определяется разностью потенциалов полуреакций.

Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование применяют для определения концентраций катионов металлов переменной валентности, а также ионов, для которых характерны окислительные или восстановительные свойства (например, железа, кобальта, перманганата, дихромата, йодида и др.).

Для определения концентрации катионов металлов используют потенциометрическое титрование с помощью реакций комплексообразования (например, комплексонометрическое титрование). Если катион металла в ходе такой реакции связывается в комплекс, то активность этого катиона в растворе будет снижаться, и потенциал электрода, чувствительного к активности этого катиона, откликнется на это снижение. Чем прочнее образующийся комплекс, тем значительнее скачок потенциала. Если металл присутствует в растворе в виде и окисленной, и восстановленной форм, то образование комплекса изменяет соотношение между концентрациями этих форм и, соответственно, окислительно-восстановительный потенциал; в этом случае для фиксации точки эквивалентности можно использовать платиновый электрод, чувствительный к изменению редокс-потенциала.

Концентрация ионов изменяется и при титровании по методу осаждения, когда растворимая соль MeX титруется другой растворимой солью ВА с образованием труднорастворимой соли MeA:

МеХ + ВА  МеА↓ + ВХ

Например: 2AgNO3 + BaCl2  2AgCl↓ + Ba(NO3)2

С помощью индикаторного электрода, потенциал которого чувствителен к активности одного из ионов (например, серебряного электрода), можно определить точку эквивалентности.

Точность потенциометрического определения зависит от правильности нахождения точки эквивалентности. Для повышения точности обнаружения точки эквивалентности на кривой титрования служат графические методы (рис. 14).

Точку эквивалентности определяют как точку перегиба кривой титрования (кривая 1), максимуму первой производной (кривая 2), нулевому значению второй производной (кривая 3) или величины ΔV/ΔE, обратной первой производной (кривая 4).



Рис.14. Графическое определение точки эквивалентности:

а) кривая титрования; б) дифференциальная кривая по первой производной; в) по второй производной; г) в системе координат ΔV/ΔE−V.

Потенциометрическое титрование более чувствительно по сравнению с визуальным титриметрическим анализом, при его использовании исключается субъективная ошибка определения точки эквивалентности. Потенциометрическое титрование возможно осуществлять в мутных и окрашенных растворах.

Время установления равновесного потенциала мало, поэтому потенциометрия − быстрый метод. Удается проводить анализ в очень малых пробах − объёмом до десятых долей мл. Прямая потенциометрия обеспечивает прямое наблюдение за изменением концентраций без отбора проб и может служить для непрерывного контроля за технологическим процессом (мониторинга). Приборы для потенциометрических измерений просты по конструкции и дёшевы, портативные приборы часто используются в полевых условиях.

Эффективный рабочий диапазон измерения концентрации составляет 5-7 порядков, а в случае измерения рН − около 16 порядков. Точность прямых потенциометрических измерений составляет от 1 до 0,01 мВ, что соответствует для одновалентных ионов погрешности в определении концентрации 0,05−5%. Точность потенциометрических титрований достигает 0,1%. Измерение проводится быстро, поскольку потенциал обычно достигает равновесного значения в течение 1 мин.



Рис. 15. Схема установки для потенциометрического титрования:

1 − бюретка, 2 − индикаторный электрод, 3 − электрод сравнения,

4 − стакан, 5 − анализируемый раствор, 6 − магнитная мешалка.

**Примеры решения задач**

**Задача №1**

Гальванический элемент составлен из насыщенного хлоридсеребряного электрода и водородного электрода, в котором в качестве электролита использован исследуемый желудочный сок. Определить рН желудочного сока, если ЭДС элемента при температуре 25°С составила 256,6 мВ.

**Решение.**

Схема гальванического элемента:

⊖Pt, H2| H+ || KCl |AgCl, Ag⊕

ЭДС этого элемента представляет собой разность потенциалов положительного и отрицательного электродов:



Отсюда:



**Задача №2**

Гальванический элемент составлен из цинковой пластины, опущенной в раствор хлорида цинка, и насыщенного хлоридсеребряного электрода. Величина ЭДС этого элемента при температуре 25°С составляет 1028 мВ. Стандартный потенциал цинка равен −0,763 В.Найти концентрацию хлорида цинка в растворе.

**Решение.**

Схема гальванического элемента:

⊖Zn| Zn2+ || KCl |AgCl, Ag⊕

ЭДС этого элемента представляет собой разность потенциалов хлоридсеребряного и цинкового электродов:



Отсюда:





**Задача №3**

Значения ЭДС цепи, составленной из цинк-селективного электрода и хлоридсеребряного электрода, при концентрациях сульфата цинка в растворе 0,1; 0,01; 0,001 и 0,0001 моль/л составили соответственно 930; 900,5; 871 и 841,5 мВ. ЭДС этой цепи в исследуемом растворе составила 882,7 мВ. Найти концентрацию сульфата цинка в исследуемом растворе.

**Решение.**

Строим график зависимости ЭДС цепи от концентрации сульфата цинка в эталонных растворах в полулогарифмических координатах.



По калибровочному графику находим, что значению ЭДС 882,7 мВ соответствует lgC = −2,6. Следовательно:



**Вопросы для самоконтроля**

1. Что такое электрод?

2. Как формируется двойной электрический слой: а) при погружении кадмиевой пластинки в раствор сульфата кадмия: б) при погружении серебряной пластинки в раствор нитрата серебра?

3.Что такое электродный потенциал, от чего зависит его величина? Напишите уравнение Нернста для реакции, протекающей на цинковой пластинке в растворе хлорида цинка.

4. Как можно измерить электродный потенциал?

5. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, сравните восстановительную способность железа и никеля, олова и меди, свинца и золота.

6. Какой электрод будет служить катодом, если погрузить медную и цинковую пластинки в воду и замкнуть внешнюю цепь? Напишите уравнения реакций, протекающих на этих электродах.

7. Окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста-Петерса. Сравните окислительную способность разбавленной и концентрированной азотной кислоты и восстановительную способность хлорид- и йодид-анионов.

8. Электроды сравнения и электроды определения (индикаторные электроды). Приведите примеры электродов сравнения. Могут ли эти электроды служить электродами определения?

9. Прямая потенциометрия. Сущность, область применения, достоинства и недостатки метода.

10. Как можно использовать прямую потенциометрию для измерения рН растворов?

11. Потенциометрическое титрование. Сущность, область применения, достоинства и недостатки метода.

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов. В электроде, служащем анодом, электролитом является раствор соляной кислоты с С(HCl) = 0,01 моль/л, а в электроде, служащем катодом, в качестве электролита использован исследуемый желудочный сок. Рассчитать рН желудочного сока, если ЭДС этого элемента при температуре 25°С составила 59,6 мВ.

2. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов; в одном из них электролитом служит раствор серной кислоты с концентрацией 0,002 моль/л, в другом − исследуемый желудочный сок. Определить рН желудочного сока, если ЭДС этого элемента при температуре 17°С составила 81,2 мВ.

3. В элементе, составленном из водородного электрода, заполненного желудочным соком, и насыщенного хлоридсеребряного электрода, поддерживается температура 25°С. Рассчитать рН желудочного сока, если ЭДС элемента 250,6 мВ.

4. В элементе, составленном из водородного электрода, заполненного кровью, и насыщенного хлоридсеребряного электрода, поддерживается температура 25°С. Рассчитать рН крови, если ЭДС элемента 641,6 мВ.

5. Гальваническая цепь составлена из насыщенного каломельного электрода и платиновой проволоки, погруженной в раствор, содержащий SnCl4 и SnCl2. ЭДС этой цепи при 27°С равна 82 мВ. Определить концентрацию SnCl2 в растворе, если известно, что концентрация SnCl4 составляет 0,005 моль/л. 

6. Гальванический элемент составлен из платиновой проволоки, погруженной в раствор, содержащий SnSO4 и Sn(SO4)2 в равных концентрациях, и водородного электрода, в котором электролитом служит раствор кислоты. Определить рН раствора кислоты, если ЭДС этого элемента при температуре 27°С составила 0,3 В. 

7. В гальваническом элементе, составленном из никелевой пластины, погружённой в раствор сульфата никеля(II), и насыщенного каломельного электрода, при температуре 25°С измерена ЭДС 579,5 мВ. Найти концентрацию сульфата никеля в растворе.

8. Гальванический элемент составлен из платиновой проволоки, погружённой в раствор, содержащий FeCl3 и FeCl2 в равных концентрациях, и водородного электрода, в котором в качестве электролита использован исследуемый раствор. Определить рН исследуемого раствора, если ЭДС этого элемента при температуре 27°С равна 0,951 В.

9. Гальванический элемент составлен из насыщенного каломельного электрода и водородного электрода, в котором в качестве электролита использован исследуемый желудочный сок. Определить рН желудочного сока, если значение ЭДС элемента составило 294,6 мВ при температуре 25°С.

10. Значения ЭДС цепи, составленной из цинкселективного электрода и насыщенного каломельного электрода, в растворах хлорида цинка с концентрациями 0,1; 0,01; 0,001 и 0,0001 моль/л равны соответственно 974,5; 945; 915,5 и 890,5 мВ. Определить концентрацию хлорида цинка в исследуемом растворе, если значение ЭДС составило 900 мВ.

11. Значения ЭДС цепи, составленной из медьселективного электрода и насыщенного хлоридсеребряного электрода, в растворах сульфата меди с концентрациями 0,1; 0,01; 0,001 и 0,0001 моль/л равны соответственно 209,5; 80; 50,5 и 21 мВ. Определить концентрацию сульфата меди в исследуемом растворе, если значение ЭДС для него составило 75 мВ.

12. Пробу 10 мл раствора уксусной кислоты титровали раствором гидроксида натрия с C(NaOH) = 0,05 моль/л в присутствии стеклянного и хлоридсеребряного электродов. Резкий скачок ЭДС произошёл при добавлении 8,5 мл раствора щёлочи. Найти молярную концентрацию уксусной кислоты в анализируемом растворе.

13. Пробу 10 мл раствора сульфата железа (II), подкисленную 5 мл серной кислоты с C(H2SO4) = 1 моль/л, титровали раствором дихромата калия с C(K2Cr2O7) = 0,025 моль/л в присутствии платинового и хлоридсеребряного электрода. При добавлении 5,6 мл раствора дихромата калия произошел резкий скачок измеряемой величины ЭДС. Найти массу сульфата железа в анализируемой пробе.

14. Образец технического карбоната калия массой 240 мг растворили в воде и перенесли в мерную колбу на 100 мл. Пробу 10 мл полученного раствора оттитровали раствором соляной кислоты с C(HCl) = 0,05 моль/л в присутствии стеклянного и хлоридсеребряного электродов. При добавлении 6,5 мл раствора соляной кислоты в колбу для титрования произошло резкое изменение разности потенциалов использованных электродов. Найти массовую долю примесей в техническом карбонате калия.

15. Образец технического сульфата железа (II) массой 0,5 г растворили в подкисленной воде в мерной колбе на 100 мл. Пробу 10 мл полученного раствора титровали подкисленным серной кислотой раствором дихромата калия с титром Т = 0,00294 г/мл в присутствии платинового и хлоридсеребряного электродов. При добавлении 5,4 мл раствора титранта в колбу для титрования отмечен резкий скачок разности потенциалов между этими электродами. Найти массовую долю основного вещества в техническом сульфате железа.

**2.1.2. Кондуктометрия**

Кондуктометрия − это метод определения различных физико-химических характеристик растворов электролитов, основанный на измерении **электрической проводимости (электропроводности).**

***Электрической проводимостью раствора*** *ω называется величина, обратная электрическому сопротивлению:*



Согласно закону Ома, электрическое сопротивление проводника прямо пропорционально его длине *l* и обратно пропорционально площади поперечного сечения *S*:



где *ρ −* удельное сопротивление, характеризующее природу проводника и выражаемое в Ом·м.

Поэтому:



Единицей электрической проводимости в СИ служит Сименс (См). 1 См = 1 Ом−1.

*Величина, обратная удельному сопротивлению ρ, называется* ***удельной электрической проводимостью раствора электролита*** *χ*:



***Удельная электрическая проводимость*** *раствора электролита равна количеству электричества, которое переносится ионами, содержащимися в нём, через поперечное сечение раствора площадью 1 м2 в однородном электрическом поле напряжённостью 1 В/м за 1 секунду.*

Удельная электрическая проводимость в СИ измеряется в См/м. На практике чаще используют величину См/см; 1 См/см = 100 См/м. По своему физическому смыслу удельная электрическая проводимость, выражаемая в См/см, равна проводимости 1 см3 раствора, содержащегося между электродами, площадь каждого из которых равна 1 см2, расположенных на расстоянии 1 см друг от друга.

Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, его концентрации и температуры. Чем полнее диссоциация электролита, тем больше в растворе частиц, переносящих электрические заряды, и тем выше его проводимость. Наибольшей проводимостью обладают сильные кислоты и основания ввиду высокой подвижности ионов Н+ и ОН−. С ростом температуры проводимость увеличивается, что объясняется возрастанием подвижности ионов и степени диссоциации. С ростом концентрации удельная электрическая проводимость проходит через максимум, отчётливо выраженный у сильных электролитов, и пологий у слабых электролитов. Снижение проводимости при повышенных концентрациях объясняется возрастающими межионными взаимодействиями у сильных электролитов и уменьшением степени диссоциации у слабых электролитов.

Поскольку электрическая проводимость растворов обусловлена свойствами растворённого вещества, часто используют величину, называемую **молярной электрической проводимостью** *λ*.

***Молярная электрическая проводимость электролита*** *λ равна удельной электрической проводимости его раствора с концентрацией 1 моль/м3* и выражается в См·м2/моль.

Значения молярной и удельной электропроводностей связаны через концентрацию электролита:



где *λ* − молярная электрическая проводимость, См·м2/моль; *χ* − удельная электрическая проводимость, См/м; C − молярная концентрация растворённого вещества, моль/л.

Если *λ* измеряется в См·см2/моль, а *χ* − в См/см, то:



При уменьшении концентрации электролита значение молярной электрической проводимости увеличивается, стремясь (при *C* → 0) к постоянной величине, зависящей от природы растворённого вещества и называемой **предельной молярной электрической проводимостью** *λо.*

*Предельной молярной электрической проводимостью электролита λо называется значение молярной электрической проводимости его бесконечно разбавленного раствора.*

При бесконечном разбавлении каждый вид ионов, присутствующих в растворе, переносит электрические заряды независимо от других ионов, и электрическая проводимость раствора в целом складывается из проводимостей всех ионов, участвующих в переносе зарядов.

Значения предельных молярных проводимостей различных ионов в водных растворах находятся в интервале 30÷160 См·см2/моль. Лишь ионы Н+ и ОН− обладают более высокими значениями предельной проводимости: 349,8 и 199,2 См·см2/моль соответственно.

**Закон Кольрауша:**

*Предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав*.

Если электролит KtnAnm диссоциирует по уравнению:

KtnAnm → nKtm+ + mAnn−

то согласно закону Кольрауша:

*λо* (KtnAnm) = n·*λo*(Ktm+) + m·*λo*(Ann−)

Экспериментальное определение величины молярной проводимости раствора позволяет рассчитать отношение λ/λо, которое для сильных электролитов представляет собой коэффициент активности, а для слабых электролитов – степень диссоциации. По степени диссоциации можно затем рассчитать константу диссоциации:

− для сильных электролитов коэффициент электрической проводимости: *fэл*= λ/λо;

− для слабых электролитов степень диссоциации *α = λ/*λо и константу диссоциации:



**Скорость перемещения иона *v*** под действием электрического поля в направлении соответствующего электрода зависит от действующей на него силы, т.е. **напряжённости электрического поля *Е***, и от способности иона преодолевать сопротивление среды, которая характеризуется его **подвижностью *u***:

*v = u · E*

где *v*− скорость движения иона, м/с; *Е* − напряжённость электрического поля, В/м; *u* − подвижность иона, м2/(В·с).

Скорость направленного перемещения ионов зависит от различных факторов, в частности, от природы ионов и растворителя, температуры раствора, концентрации ионов данного вида и посторонних ионов.   
В очень разбавленных растворах подвижность любого вида ионов достигает максимального значения, которое называется **предельной подвижностью.**

*Предельной подвижностью иона uo называется средняя скорость его направленного движения в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряжённостью* ***1*** *В/м. Она измеряется в м2/(В·с).*

Её величина используется для сравнительной оценки скорости перемещения различных ионов.

Таблица 2. Предельная подвижность некоторых ионов и предельная   
молярная проводимость в водных растворах при 25ºС.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Катион | *u+o*·108, м2/(В·с) | *λ+о*, См·см2/моль | Анион | *u*−*o*·108, м2/(В·с) | *λ*−*о*, См·см2/моль |
| H+(H3O+)  Li+  Na+  K+  Rb+  Cs+  NH4+  Mg2+  Ca2+  Fe2+  Fe3+ | 36,3  4,0  5,2  7,6  8,0  8,0  7,6  5,5  6,2  5,5  7,0 | 349,8  38,7  50,3  73,5  77,5  77,2  73,7  106,1  119,0  107,0  204,0 | OH‑  F‑  Cl‑  I‑  NO3‑  CH3COO‑  HCO3‑  CO32‑  H2PO4‑  HPO42‑  SO42‑ | 20,6  5,7  7,9  8,0  7,4  4,2  4,6  7,2  3,7  6,8  8,3 | 199,2  55,4  76,3  76,9  71,5  40,9  44,5  138,6  36,0  114,0  159,6 |

Кондуктометрические методы анализа применяются для аналитического контроля растворов на фармацевтических производствах, для оценки содержания солей в поверхностных и подземных водах, для контроля очистки и качества питьевой воды, определения загрязнённости сточных вод.

В медицине кондуктометрия применяется, например, при диагностике нарушений водно-солевого обмена.

Кондуктометрические методы имеют определённые преимущества перед другими методами анализа. Они позволяют:

1) проводить определения в мутных и окрашенных растворах, а также в присутствии окислителей и восстановителей, ограничивающих применение органических индикаторов;

2) анализировать не только концентрированные растворы, но и разбавленные до 10−4 моль/л;

3) проводить исследование не только водных, но и неводных, а также смешанных водно-органических растворов;

4) широко использовать разнообразные типы реакций: нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления, присоединения, замещения, омыления и т.д., сопровождающиеся изменением электропроводности исследуемых растворов;

5) во многих случаях избегать предварительного отделения примесей, обычно мешающих определению другими методами.

Разновидностью кондуктометрии является **кондуктометрическое титрование.** В этом методе электропроводность раствора может служить индикатором при проведении объёмного анализа. Так, например, содержание вещества в растворе может быть определено по изменению электропроводности в процессе добавления к раствору соответствующего реагента.

Кондуктометрическое титрование применяется в основном для раздельного определения веществ в многокомпонентных растворах, в т.ч. окрашенных и мутных. Измерение электропроводности при титровании используется для определения точки эквивалентности. Электропроводность измеряют после добавления каждой порции титранта. Графики зависимости электропроводности раствора от объёма добавленного титранта, т. е. кондуктометрические кривые, имеют характерные изломы, соответствующие точкам эквивалентности. Если вблизи излома кривая имеет нелинейный характер, то момент излома находят путем экстраполяции прямолинейных участков кривой (рис. 16).

На рис. 16 приведены примеры кондуктометрических кривых, полученных при титровании гидроксидом натрия различных кислот и их смесей.

Кривая 1 изображает изменение электропроводности в процессе титрования сильной одноосновной кислоты. По мере протекания реакции нейтрализации электропроводность раствора снижается, так как высокоподвижные ионы водорода заменяются менее подвижными катионами натрия. После точки эквивалентности электропроводность возрастает по мере увеличения избытка щёлочи, т.е. концентрации подвижных гидроксид-ионов. Кривая титрования слабой одноосновной кислоты (кривая 2) отличается более пологим первым участком, поскольку ввиду малой диссоциации слабой кислоты количество ионов водорода в растворе существенно меньше. Кривая титрования двухосновной кислоты имеет два излома, соответствующие двум ступеням (кривая 3), если константы диссоциации по этим ступеням сильно отличаются, или один излом, если они близки.

При титровании смеси сильной и слабой кислоты (кривая 4) сначала нейтрализуется сильная кислота (электропроводность понижается), а затем – слабая (электропроводность повышается). На кривой 5 представлена зависимость электропроводности раствора, содержащего смесь сильной одноосновной кислоты и соли слабого однокислотного основания сильным основанием; второй излом соответствует вытеснению слабого основания из его соли сильным основанием в процессе титрования. Возможно и титрование более сложных смесей, например, смеси сильной кислоты, слабой кислоты и соли слабого основания и сильной кислоты (кривая 6).

Близкие по характеру кривые получаются при титровании оснований и солей слабых кислот сильными кислотами.

Помимо кислотно-основных реакций в кондуктометрическом титровании применяют также реакции осаждения, комплексообразования и (реже) окисления-восстановления, которые также сопровождаются изменением ионного состава и, следовательно, электропроводности раствора.

Установка для кондуктометрического титрования аналогична установке для потенциометрического титрования, только индикаторный электрод и электрод сравнения заменены электродами для измерения электропроводности из платинированной платины.



Рис. 16. Кривые кондуктометрического титрования раствором гидроксида натрия: 1 − соляной кислоты; 2 − уксусной кислоты; 3 − хромовой кислоты; 4 − смеси соляной и уксусной кислот; 5 − смеси соляной кислоты и хлорида аммония; 6 − смеси соляной и уксусной кислот и хлорида аммония.

**Примеры решения задач**

**Задача №1**

В кондуктометрическую ячейку с электродами площадью 2,25 см2, расположенными на расстоянии 4 см друг от друга, помещён раствор хлорида калия с концентрацией 0,01 моль/л. Измеренное при температуре 25°С сопротивление раствора составило 1259,56 Ом. Рассчитать удельную и молярную электрические проводимости раствора и коэффициент электрической проводимости хлорида калия, если предельные молярные проводимости ионов K+ и Cl− составляют соответственно 73,5 и 76,3 См·см2/моль.

**Решение.**

Удельное сопротивление раствора составляет:



Удельная проводимость раствора − величина, обратная удельному сопротивлению:



Рассчитаем молярную проводимость раствора:



Согласно закону Кольрауша, предельная молярная проводимость хлорида калия представляет собой сумму этих величин:

λо(KCl) = λo(K+) + λo(Cl−) = 73,5 + 76,3 = 149,8 См·см2/моль.

Отношение молярной проводимости к ее предельному значению − коэффициент электрической проводимости:



**Задача №2**

Удельная электрическая проводимость 10%-гораствора уксусной кислоты плотностью 1,06 г/мл при температуре 25°С составляет 1,1707 См/м. Вычислить молярную электрическую проводимость раствора и степень диссоциации уксусной кислоты, если предельные молярные проводимости ионов Н+ и CН3СOO−составляют соответственно 349,8 и 40,9 См·см2/моль.

**Решение.**

Молярная концентрация связана с массовой долей выражением:



Вычислим молярную проводимость раствора:



Согласно закону Кольрауша, предельная молярная проводимость электролита представляет собой сумму предельных молярных проводимостей ионов:

*λо*(CН3СООН) = *λo*(Н+) + *λo*(CН3СОО−) = 349,8+40,9 =

= 390,7См·см2/моль.

Определяем степень диссоциации уксусной кислоты в растворе:



**Задача №3**

Определить, как и во сколько раз изменилась степень диссоциации аммиака в растворе с удельной электрической проводимостью 0,0066 См/м при разбавлении этого раствора в 5 раз, если его удельная проводимость снизилась при этом до 0,0028 См/м.

**Решение.**

Степени диссоциации аммиака в каждом растворе определяются соотношением молярных проводимостей растворов и их предельных значений при бесконечном разведении:

α1 = λ1/λоα2 = λ2/λо

Отношение степеней диссоциации исходного и полученного растворов:



Поскольку *C1* = 5*C2*, получаем:



т. е., степень диссоциации аммиака уменьшится в 2,12 раза.

**Задача №4**

Рассчитать рН раствора уксусной кислоты, в котором удельная электрическая проводимость при температуре 25°С составляет 0,1526 См/м.

**Решение.**

Молярная проводимость раствора уксусной кислоты связана с его удельной проводимостью уравнением:



Степень диссоциации определяется как соотношение молярной проводимости раствора слабого электролита и предельной молярной проводимости его бесконечно разбавленного раствора:



Концентрация ионов водорода может быть рассчитана с учётом степени диссоциации кислоты:



Вычислим концентрацию ионов водорода в растворе, принимая предельную электрическую проводимость уксусной кислоты равной 390,7 См·м2/моль (см. пример 2).



Таким образом, рН раствора уксусной кислоты:

рН = −lg[H+] = −lg3,9·10−7 ≈ 6,41.

**Задача №5**

Вычислить константу и степень диссоциации пропионовой кислоты в растворе с концентрацией 0,1 моль/л, если удельная электрическая проводимость этого раствора при температуре 25°С равна 0,0463 См/м. Предельная молярная проводимость пропионат-анионов составляет 35,8 См·см2/моль.

**Решение.**

Рассчитаем молярную проводимость раствора:



Предельную молярную электрическую проводимость пропионовой кислоты рассчитываем по закону Кольрауша с учетом предельной молярной проводимости иона Н+ = 349,8 См·см2/моль:

*λо* (C2Н5СООН) = *λo*(Н+) + *λo*(C2Н5СОО−) = 349,8 + 35,8 =

= 385,6 См·см2/моль.

Определяем степень диссоциации пропионовой кислоты:



Константу диссоциации пропионовой кислоты вычисляем по закону разведения Оствальда:



**Задача №6**

При титровании 50 мл смеси соляной и пропионовой кислот раствором гидроксида натрия с C(NaOH) = 0,1 моль/л на кривой зависимости электропроводности раствора от объёма добавленного титранта обнаружены два перелома, соответствующие введению 5 и 7,5 мл раствора щёлочи. Определить молярную концентрацию каждой из кислот в анализируемом растворе.

**Решение.**

Первый перелом на графике зависимости электропроводности от объёма титранта определяет точку эквивалентности при нейтрализации сильной соляной кислоты, а второй перелом − точку эквивалентности при нейтрализации суммы кислот (рис. 16). Таким образом, объём титранта, затраченный на нейтрализацию соляной кислоты, составил 5 мл, а на нейтрализацию пропионовой кислоты 7,5 − 5 = 2,5 мл.

В соответствии с законом эквивалентов концентрации кислот в анализируемом растворе составляют:





**Вопросы для самоконтроля**

1. Что такое электрическая проводимость? Её связь с электрическим сопротивлением раствора.

2. Удельная и молярная электрические проводимости, их взаимосвязь. Какие факторы влияют на их величину?

3. Зависимость удельной и молярной проводимостей от концентрации раствора.

4. Приготовлены растворы азотной кислоты и азотистой кислоты с одинаковой молярной концентрацией. У какого раствора молярная проводимость больше?

5. Сформулируйте закон Кольрауша. Сравните значения предельных проводимостей растворов сульфата калия и нитрата кальция.

6. Какие величины, характеризующие диссоциацию молекул электролита в растворе, можно рассчитать, сравнивая значения молярной и предельной молярной проводимостей электролита?

7. Как можно использовать знания об электрической проводимости биологических объектов для диагностики заболеваний?

8. Сущность кондуктометрического метода анализа. Какое применение находят прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование? В чём их достоинства и недостатки?

9. Как изменяется электрическая проводимость раствора в процессе титрования: а) гидроксида калия соляной кислотой? б) смеси гидроксида калия и аммиака соляной кислотой?

10. Как подвижность ионов, присутствующих в растворе, влияет на его электропроводность?

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Вычислить удельную электрическую проводимость раствора, помещенного в кондуктометрическую ячейку с электродами площадью 2 см2, расположенными на расстоянии 4 см друг от друга, если сопротивление раствора составило 120 Ом.

2. Вычислить удельную электрическую проводимость раствора гидроксида натрия с C(NaOH) = 0,05 моль/л, если его коэффициент электрической проводимости составляет 0,818.

3. Вычислить удельную электрическую проводимость 0,6% раствора уксусной кислоты при температуре 25ºС. Плотность раствора принять равной 1 г/мл; степень диссоциации 1,3%.

4. Вычислить молярную электрическую проводимость раствора азотной кислоты с концентрацией 0,05 моль/л, если его удельная проводимость составляет 1,785 См/м.

5.Вычислить удельную электрическую проводимость раствора гидроксида кальция с C(KOH) = 0,0075 моль/л при температуре 25ºС. Коэффициент электрической проводимости равен 0,9.

6.Вычислить рН раствора уксусной кислоты с удельной электрической проводимостью 0,1619 См/м.

7. Вычислить рН раствора гидроксида аммония с концентрацией 0,1 моль/л, если его удельная электрическая проводимость при температуре 25ºС составляет 0,033 См/м.

8. Рассчитать рН раствора аммиака с удельной электрической проводимостью при температуре 25°С 0,0675 См/м.

9. У некоторой слабой кислоты с р*Ka* = 4,73 предельная молярная электрическая проводимость составляет 390,7 См·см2/моль при 25ºС. Определить удельную проводимость раствора этого электролита с концентрацией 0,1 моль/л.

10. Предельная молярная проводимость формиат-анионов составляет 47 См·см2/моль. Вычислить константу и степень диссоциации муравьиной кислоты в растворе с массовой долей 4,94% (плотность 1,012 г/мл), если удельная проводимость этого раствора 0,55 См/м.

11. Предельная молярная проводимость пропионат-анионов составляет 35,8 См·см2/моль. Вычислить константу и степень диссоциации пропионовой кислоты в 1% растворе, если удельная проводимость этого раствора 0,0479 См/м. Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

12. В одномолярном растворе уксусной кислоты степень диссоциации составляет 0,4%. Найти удельную проводимость этого раствора.

13. Вычислить степень диссоциации фтороводородной кислоты в растворе с молярной проводимостью 0,00277 См·м2/моль.

14. Вычислить константу диссоциации слабого основания, если удельная проводимость его раствора с концентрацией 0,0156 моль/л составляет при температуре 25°С 0,0839 См/м. Предельная молярная проводимость этого основания 251,1 См·см2/моль.

15.Вычислить степень диссоциации фтороводородной кислоты в растворе с C(HF) = 0,06 моль/л, если его удельная проводимость составляет 0,21 См/м.

16. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в 1% растворе, если при температуре 25ºС его удельная электрическая проводимость составила 0,06494 См/м. Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

17. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты в растворе, молярная проводимость которого при температуре 25°С составляет 0,0001464 См·м2/моль.

18. Вычислить константу диссоциации угольной кислоты по первой ступени, если при температуре 25ºС удельная электрическая проводимость её раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л составила 0,0067 См/м. Диссоциацией по второй ступени пренебречь.

19. При титровании 100 мл смеси азотной и азотистой кислот раствором гидроксида калия с C(KOH) = 0,1 моль/л на кривой зависимости электропроводности раствора от объёма добавленного титранта обнаружены два перелома, соответствующие введению 6 и 10,5 мл раствора щёлочи. Определить молярную концентрацию каждой из кислот в анализируемом растворе.

20. При титровании 50 мл смеси соляной и хлористой кислот раствором гидроксида калия с C(KOH) = 0,1 моль/л на кривой зависимости электропроводности раствора от объёма добавленного титранта обнаружены два перелома, соответствующие введению 4 и 8,5 мл раствора щелочи. Определить молярную концентрацию каждой из кислот в анализируемом растворе.

**2.2. Хроматографические методы анализа**

**Хроматография** − общее название методов разделения и концентрирования веществ, основанных на их различном распределении между двумя фазами − подвижной и неподвижной (стационарной). Разделение и концентрирование веществ облегчает их дальнейшее качественное и количественное определение с помощью других методов, описанных выше.

Хроматографический метод позволяет решать такие важные задачи, как разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты; разделение и выделение растительных пигментов, изотопов, редкоземельных элементов и других веществ; разделение веществ с близкими физико-химическими свойствами; селективное извлечение веществ из сложных смесей; очистка веществ от посторонних примесей; концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов.

Хроматографию как метод разделения веществ открыл русский ботаник М. С. Цвет (1903), показавший, что по мере движения хлорофилла в потоке растворителя по трубке, заполненной порошком мела, первоначальное зелёное кольцо расщепляется на несколько разноцветных колец, каждое из которых соответствует составной части хлорофилла, поскольку они в разной степени адсорбируются поверхностью мела. Цвет назвал метод хроматографией, т.е. цветописью, хотя сам указал, что этим способом можно разделять и бесцветные вещества. Начиная с   
40-годов нашего века, были разработаны многочисленные модификации хроматографического метода, благодаря чему он получил в настоящее время исключительно широкое распространение.

При хроматографировании компоненты разделяемой смеси (сорбаты) под влиянием подвижной фазы (элюента) перемещаются через пористую неподвижную фазу (сорбент). В качестве элюента используется жидкость или газ, в качестве сорбента − твёрдое вещество или жидкость. При взаимодействии смеси веществ со стационарной фазой происходят процессы сорбции-десорбции, т.е. процессы обогащения или обеднения границы раздела фаз тем или иным компонентом. Стационарную фазу подбирают таким образом, чтобы она проявляла различную сорбционную способность в отношении отдельных компонентов смеси. Поэтому различные компоненты смеси будут с различной скоростью передвигаться через стационарную фазу: те, в отношении которых сорбционная способность проявляется сильнее, будут задерживаться по отношению к тем компонентам, которые слабее взаимодействуют с сорбентом и быстрее покидают его. Таким образом, в результате различной склонности к сорбции компоненты смеси будут пространственно разделены. Картина распределения компонентов анализируемой смеси называется *хроматограммой*.

Простейший и самый распространённый способ − элюентная хроматография − использует колонку (трубку), заполненную гранулами сорбента, в верхнюю часть которой вводят раствор анализируемых веществ в подвижной фазе (растворителе). Компоненты смеси распределяются по длине колонки в зависимости от их сорбции неподвижной фазой. Добавление новой порции подвижной фазы заставляет растворитель передвигаться вниз по колонке; он увлекает за собой и анализируемое вещество, наименее прочно связанное с сорбентом. Процессы сорбции и десорбции компонентов смеси многократно повторяются при движении подвижной фазы сверху вниз по колонке. Менее прочно связанные с сорбентом компоненты смеси движутся по колонке с большей скоростью, а более прочно связанные − с меньшей скоростью, что приводит к полному разделению компонентов на зоны, расположенные вдоль всей длины колонки.

Пропуская через колонку достаточное количество подвижного растворителя, можно собрать отдельные порции растворителя, содержащие разделенные компоненты. Если в конце колонки поместить детектор, чувствительный к изменению концентрации выходящих компонентов, то хроматограмма, т.е. график зависимости величины сигнала детектора (концентрации компонента) от времени вымывания вещества (элюирования) будет представлять собой серию хроматографических пиков.

Например, при разделении трёх компонентов анализируемой смеси (рис. 17) распределение веществ 1,2,3 по колонке будут последовательно изменяться (I−IV), что выразится в соответствующих пиках хроматограммы. При полном разделении веществ можно получить отдельный пик для каждого компонента анализируемой смеси.

Полное хроматографическое разделение может быть достигнуто только при правильном подборе фаз, размера и типа колонок, скорости подачи элюента и других факторов, определяющих способность сорбента к избирательной сорбции компонентов.

В соответствии с теорией Ленгмюра атомы, находящиеся на поверхности адсорбента, обладают особыми свойствами по сравнению с атомами, находящимися внутри кристаллической решетки. Поскольку число соседних атомов у атомов, находящихся на поверхности, меньше, часть их валентных электронов не участвует в построении кристаллической решетки. Поэтому на поверхности адсорбента находится силовое поле, способное притягивать молекулы посторонних веществ. При этом образуется мономолекулярный слой адсорбированных молекул. Между поверхностью адсорбента и средой устанавливается подвижное равновесие, которое характеризуется равенством скоростей адсорбции и десорбции молекул.



Рис. 17. Передвижение трёх компонентов смеси по хроматографической колонке и формы хроматографических пиков, соответствующие данной стадии разделения.

Форма хроматографического пика связана с изотермой сорбции, т. е. кривой, показывающей связь между равновесными концентрациями химического соединения в двух равновесных фазах при постоянной температуре. В зависимости от природы сорбции изотерма может иметь различную форму. Простейшей формой изотермы является линейная, характерная для равновесий газ-жидкость (закон Генри), экстракционного распределения без химического взаимодействия и других случаев.

На рис. 18 изображены линейные изотермы сорбции трёх компонентов 1,2,3. Они характеризуются разным наклоном прямой. Компонент 3 сильнее удерживается неподвижной фазой, чем компоненты 2 и 1; компонент 2 − сильнее, чем компонент 1. Поэтому первым покинет хроматографическую колонку компонент 1, затем 2 и наконец 3, т. е. хроматограмма будет содержать три последовательные пика для выхода компонентов 1,2 и 3.



Рис.18. Линейная изотерма сорбции компонентови соответствующая ей форма хроматограммы.

Если изотерма сорбции нелинейна, то форма пика отклоняется от идеальной (рис. 19). При выпуклой изотерме образуется пик с размытым хвостом (рис. 19б), при вогнутой – с размытым передним фронтом (рис. 19в). Наличие этих отклонений на реальной хроматограмме говорит о неудачности выбранных условий.

Хроматограмма, т.е. совокупность пиков компонентов, зафиксированная самописцем на бумаге, характеризует качественный и количественный состав пробы.



Рис.19. Изотермы сорбции и соответствующие им

хроматографические пики: а) линейная, б) выпуклая, в) вогнутая.

Идентификация вещества (качественный анализ) осуществляется по положению хроматографического пика, т.е. по объёму подвижной фазы, который необходимо затратить для вымывания компонента из колонки (т.н. *объём удерживания*VR) или по времени выхода компонента из колонки (т.н. *время удерживания*τR). Объём и время удерживания связаны между собой простым соотношением: VR = U⋅τR, где U− скорость движения подвижной фазы. Показатели времени выхода компонентов пробы неизвестного состава сравнивают с показателями выхода компонентов пробы известного состава (в тех же условиях), определяя качественный состав пробы.

Для количественного определения вещества используют площадь соответствующего этому веществу пика на хроматограмме. В современных приборах измерение площади пика производится электронным интегратором. Площадь пика пропорциональна содержанию вещества в пробе.

После выбора условий анализа для серии проб осуществляют калибровку прибора по каждому из анализируемых компонентов. Самыми распространёнными способами калибровки являются способы абсолютной калибровки и внутренней стандартизации.

При способе абсолютной калибровки сначала последовательно вводят в колонку одинаковый объём эталонных растворов с известной концентрацией анализируемого вещества и получают хроматограммы эталонных растворов. Определяют площади соответствующих пиков и строят график зависимости площади пика от концентрации вещества в пробе (градуировочный график). Затем хроматографируют такой же объём раствора с неизвестным содержанием определяемого вещества и по площади его пика с помощью градуировочного графика находят его содержание.

При способе внутренней стандартизации хроматографируют растворы с известным соотношением концентраций определяемого вещества и стандарта, содержание которого постоянно. Определяют отношение площади пиков анализируемого компонента и стандарта. Строят график зависимости отношения площадей пиков от содержания определяемого вещества (в %). При хроматографировании анализируемого компонента в пробу вводят такое же количество стандарта, как и в калибровочных смесях, измеряют отношение площади пиков анализируемого компонента к стандарту и по графику находят соответствующее этому отношению содержание анализируемого компонента.



где Ki и Kст − поправочные коэффициенты определяемого компонента и внутреннего стандарта;

Si и Sст − площади хроматографических пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта;

mст − массы внутреннего стандарта, г.

mпр − масса анализируемой пробы, г.

Полнота хроматографического разделения определяется *селективностью* и *эффективностью* колонки.

Селективность колонки зависит от выбора сорбента, подвижной фазы и условий разделения. Отношение концентраций отдельного компонента в неподвижной и подвижной фазах при установившемся равновесии и постоянной температуре называется *коэффициентом распределения DV*:

*DV = Cнф/Cпф*

Отношение коэффициентов распределения компонентов 1 и 2 между двумя фазами называется *коэффициентом разделенияα12* и определяет селективность колонки:

*α12 = D1/D2*



Рис. 20.Хроматограмма двухкомпонентной смеси:

V0− объём подвижной фазы в колонке (мёртвый объём),τ0− время выхода мёртвого объёма, V1 и V2− объёмы удерживания компонентов, τ1 и τ2− время удерживания компонентов.

Для данных условий коэффициенты распределения постоянны и определяют положение хроматографического пика, поэтому величину α12 можно использовать для идентификации одного из компонентов, если другой выбран в качестве стандарта. Величины α12 для разных веществ сведены в таблицы.

Коэффициент разделения *α12* можно определить из экспериментальных величин τR или VR на хроматограмме (рис. 20).

Коэффициент разделения α12 рассчитывается по формуле:



Эффективность колонки измеряется *числом теоретических тарелок* (ЧТТ) на метр длины колонки. Под теоретической тарелкой понимают каждый отдельный узкий слой стационарной фазы, в котором устанавливается равновесие со слоем подвижной фазы. Движение вещества и растворителя рассматривают как ряд ступенчатых переходов с одной тарелки на другую. ЧТТ можно вычислить для любого компонента пробы по эмпирическому уравнению:

ЧТТ = 16 (τR/*l*)2,

где τR − время удерживания компонента, *l* − ширина основания пика.

Помимо величины ЧТТ, для сравнения эффективности колонок используется ВЭТТ − *высота, эквивалентная теоретической тарелке.* Она определяется, исходя из длины колонки L и числа теоретических тарелок ЧТТ:

ВЭТТ = L/ЧТТ

Современные колонки, на которых проводят анализ многокомпонентных смесей, состоящих из близких по свойствам веществ, имеют очень высокую эффективность, исчисляемую тысячами тарелок.

Хроматографические методы очень разнообразны.

*По цели проведения* различают **аналитическую хроматографию**, призванную определить качественный и количественный состав смеси веществ, и **препаративную хроматографию**, предназначенную выделять из смеси отдельные компоненты или очищать вещество от примесей.

*По агрегатному состоянию подвижной фазы* хроматографию делят на **газовую** и **жидкостную**.

**В газовой хроматографии** подвижной фазой служит газ, а неподвижной фазой − твёрдый гранулированный адсорбент, которым заполняется хроматографическая колонка. Газовую хроматографию применяют для разделения летучих термически устойчивых веществ с относительно небольшой молекулярной массой.

Для проведения газовой хроматографии используют газовый хроматограф (рис. 21). Анализируемая смесь вводится в испаритель и с потоком газа-носителя попадает в колонку с неподвижной фазой, помещённую в термостат. Для увеличения эффективности разделения компонентов смеси используют колонки большой протяжённости в виде спирали.



Рис. 21. Схема газового хроматографа:

1 − дозатор; 2 − колонка; 3 − детектор; 4 − электронный

преобразователь сигнала; 5 − самописец; 6 − термостат.

На выходе из колонки помещают детектор, который измеряет какое-либо физическое свойство газового потока (теплопроводность, ионизацию вещества в пламени, захват веществом электронов и др.) и преобразует его в электрический сигнал, фиксируемый самописцем в виде *хроматограммы* (рис. 22).

Поскольку каждый компонент смеси движется к выходу из колонки с определённой скоростью, хроматограмма представляет собой несколько пиков. Каждый пик соответствует выходу из колонки определённого компонента смеси, а площадь пика пропорциональна его содержанию.



Рис. 22. Линейные изотермы сорбции трёхкомпонентной смеси

и соответствующие им пики на хроматограмме.

Идентификацию вещества проводят по времени удерживания, которое сравнивают со временем удерживания эталона при его хроматографировании в тех же условиях. Относительное содержание каждого компонента в смеси находят, сравнивая площадь его пика с суммой площадей всех пиков, присутствующих на хроматограмме.

Газовая хроматография находит применение в химической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности. С повышением экологических требований к среде обитания, продуктам, лекарствам резко возросла роль газовой хроматографии как метода анализа. Так, этот метод широко используется в настоящее время в анализе органических суперэкотоксикантов. С помощью метода газовой хроматографии определяют хлор-, азот- и фосфорорганические пестициды, полихлорированные и полибромированные бифенилы, нитроароматические соединения и многие другие вещества.

Газовую хроматографию часто комбинируют с **масс-спектрометрией.** Масс-спектрометрические методы анализа основаны на определении отдельных ионизированных атомов, молекул и радикалов посредством разделения потоков, содержащих частицы с разным отношением массы к заряду, в результате комбинированного действия электрического и магнитного полей. Для разделения ионов исследуемого вещества по величинам *m/z*, измерения этих величин и токов разделяемых ионов используют приборы, которые называются *масс-спектрометрами*. Основные системы этих сложных приборов указаны на рис. 23.



Рис.23. Блок-схема масс-спектрометра.

Система ввода пробы обеспечивает строго дозированный ввод вещества, кратчайшую доставку к месту ионизации и автоматическую смену образцов без нарушения вакуума. Разработаны системы ввода газообразных, легколетучих и труднолетучих веществ.

Ионный источник предназначен для образования газообразных ионов исследуемого вещества и формирования ионного пучка, который направляется далее в масс-анализатор. При этом образуются молекулярные ионы (катион-радикалы), причем ионы с небольшим запасом энергии устойчивы и достигают приёмника, а ионы с большой энергией распадаются по пути движения на ионы с меньшей молекулярной массой. В масс-анализаторе под комбинированным действием электрического и магнитного полей происходит пространственное или временн**о**е разделение ионов с различными значениями *m/z*.

Детекторы (приёмники) ионов располагают на выходе прибора; для детектирования используют электронные умножители и сцинтилляционные детекторы с фотоумножителем, которые позволяют регистрировать ионы с очень высокой чувствительностью (ток до 10−19 А).

Масс-спектрометр работает в условиях глубокого вакуума (10−5 − 10−6 Па), который позволяет свести к минимуму потерю разрешающей способности прибора из-за столкновения ионного пучка с нейтральными молекулами.

Управление масс-спектрометром требует автоматизации всех процессов с помощью ЭВМ.

Метод хромато-масс-спектрометрии позволяет определять полихлорированные дибензо-п-диоксины, полихлорированные дибензофураны и бифенилы, многие другие высокотоксичные ксенобиотики в природных объектах и биопробах. Кроме того, газовая хроматография используется во многих областях медицины, в гигиене и экологии для определения содержания вредных примесей в воздухе, воде и пищевых продуктах. Этот метод используют также в токсикологии и судебной медицине для диагностики отравлений техническими жидкостями (хлорпроизводными углеводородов, алкоголем и его суррогатами), в фармакологии и фармации для контроля качества препаратов, исследования метаболизма лекарственных средств.

Применение газовой хроматографии в биохимических целях позволило исследовать липиды, углеводы, белки, жирные кислоты. Возможность определения индивидуального состава жирных кислот тех или иных липидов является мощным инструментом в познании структуры и функции биологических мембран, процессов внутриклеточного метаболизма. Газохроматографическое определение спектра карбоновых кислот цикла Кребса внесло большой вклад в понимание процессов метаболизма при различных патологических состояниях. Газовая хроматография используется в медицинской микробиологии и диагностике врожденных нарушений метаболизма. Перспективой применения данного метода является концепция метаболических профилей − систем интегральной оценки метаболизма. С унификацией основных техник газовой хроматографии, ростом чувствительности детекторов станет возможно повседневное использование метаболических профилей в целях практической диагностики.

Разновидностью газовой хроматографии является *газо-жидкостная хроматография,* при которой подвижной фазой является газ, а неподвижной − нелетучая жидкость, нанесённая в виде тонкого слоя на твёрдый носитель.

***В жидкостной хроматографии*** подвижной фазой служит жидкость, а неподвижной фазой − твёрдый гранулированный адсорбент. Жидкостную хроматографию применяют для разделения органических и неорганических веществ, в том числе и термически неустойчивых, а также веществ с большой молекулярной массой.

В классическом варианте жидкостной хроматографии, который отличается простотой аппаратурного оформления, жидкость (раствор) самотёком пропускают через колонку, собирая отдельные порции на её выходе. Более современный вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) использует прокачку жидкой фазы через колонку с помощью специального насоса; по своему оформлению ВЭЖХ похожа на газовую хроматографию. Этот метод хроматографии позволяет проводить микроколичественный анализ веществ в ультрамалых количествах и за короткое время с использованием высокочувствительных детекторов в микроколоночном варианте. Метод широко применяется для анализа белков, производных аминокислот и других соединений, определения следовых количеств пестицидов и полиароматических углеводородов, в анализе пищевых продуктов и фармацевтических препаратов.

Разновидностью жидкостной хроматографии является жидкостно-жидкостная хроматография, в которой подвижной фазой служит жидкость, а неподвижной − тонкий слой жидкого адсорбента, нанесённый на твёрдый носитель.

*По применяемой технике* жидкостную хроматографию делят на ***колоночную***, ***тонкослойную*** и ***бумажную.***

***В колоночной хроматографии*** собирают отдельные порции элюата на выходе из колонки, заполненной твёрдым гранулированным носителем. Хроматограмму получают с помощью разнообразных детекторов, измеряющих различные физические свойства жидкой фазы (электропроводность, оптическую плотность и др.).

Колонка для адсорбционной хроматографии представляет собой трубку, заполненную адсорбентом. На адсорбент в колонке наносят смесь веществ. Затем через них пропускают растворитель или смесь растворителей, служащих подвижной фазой. Разделение основано на том, что вещества с более высоким эффективным коэффициентом распределения продвигаются на колонке с большей скоростью, отделяясь таким образом от веществ более низким коэффициентом.

Для получения адсорбционных хроматограмм применяют растворители, обладающие слабой адсорбируемостью на применяемых адсорбентах. При выборе растворителя руководствуются правилом Ребиндера, согласно которому неполярные адсорбенты лучше адсорбируют неполярные адсорбаты из полярных растворителей (воды или спирта); полярные же адсорбенты лучше адсорбируют полярные адсорбаты из неполярных растворителей (гексана или бензола).

В настоящее время жидкостно-адсорбционная хроматография на колонке применяется при разделении и изучении состава углеводов, фенолов, углеводородов, липидов, стероидов, производных аминокислот, компонентов нуклеиновых кислот, алкалоидов, пестицидов, витаминов и других веществ.

***В тонкослойной хроматографии*** в качестве твёрдого носителя выступает тонкий слой силикагеля, оксида алюминия или различных полимеров, нанесённый на пластинку. Вблизи нижнего края пластинки на слой сорбента наносят пятно анализируемой смеси. После высыхания пятна пластинку погружают в ёмкость с подвижной фазой, которая начинает подниматься по пластинке под действием капиллярных сил. Вместе с подвижной фазой по пластинке перемещаются компоненты смеси, причем с разными скоростями, которые определяются их сорбционными свойствами (рис. 24). После того, как фронт подвижной фазы достигнет верхнего края пластинки, её вынимают, высушивают и при необходимости обнаруживают разделённые зоны по собственной окраске или обработкой окрашивающим реагентом.

Хроматограмма имеет вид нескольких окрашенных пятен различного размера. Отношение пути, пройденного данным веществом, к пути, пройденному подвижной фазой, служит для идентификации вещества (путём сравнения с эталоном), обозначается Rf. А размер пятна и интенсивность его окрашивания пропорциональны содержанию данного компонента в смеси.



Рис. 24. Тонкослойная хроматография.

Тонкослойная хроматография, простая в исполнении, доступная и надёжная, включена в качестве стандартного метода анализа лекарственных препаратов в Государственную фармакопею России.

Наряду с тонкослойной хроматографией используется близкая к ней по технике исполнения ***бумажная хроматография.*** В бумажной хроматографии в качестве твёрдого носителя используется особая хроматографическая бумага, отличающаяся однородностью состава и ориентации целлюлозных волокон. Неподвижной фазой в этом случае служит или сама бумага, или адсорбированная ею вода.

*По механизму разделения веществ* различают ***адсорбционную, распределительную, ионообменную, молекулярно-ситовую*** и ***биоспецифическую хроматографию.***

*В* ***адсорбционной хроматографии*** в основе разделения веществ лежат их различия в адсорбционной способности на твёрдом адсорбенте.

*В* ***распределительной хроматографии*** разделяемые вещества по-разному распределяются между подвижной (газовой или жидкой) фазой и неподвижной фазой, нанесенной на твёрдый носитель.

*В* ***ионообменной хроматографии*** разделяются ионы из-за их различной склонности к ионному обмену между раствором и ионитом. Методом ионной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде, в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. Описаны методики определения свыше 70 анионов неорганических и органических кислот, в том числе галогенидов, нитрита, нитрата, сульфата, ацетата. Число определяемых катионов значительно меньше − это главным образом катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также органические катионы замещённых солей аммония. Количество миллиэквивалентов ионов, который можно обменять с помощью 1 г сухого ионита, называется обменной ёмкостью. Для большинства промышленных ионитов обменная ёмкость составляет   
2-10 мэкв/г.

Ионная хроматография успешно применяется в анализе объектов окружающей среды (атмосферы, воды и т.д.), в клинических исследованиях и многих отраслях промышленности.

В **молекулярно-ситовой хроматографии (гель-хроматографии)** разделение веществ основано на различии в размерах их частиц. В качестве неподвижной фазы используют твёрдые тела, имеющие поры строго определённого размера. Они могут удерживать частицы, способные проникнуть в поры, но безразличны к частицам большего размера.

В **проникающей** или **эксклюзионной хроматографии** подвижной фазой является растворитель (жидкость), а неподвижной − та же жидкость, заполнившая поры сорбента (геля), т.е. и подвижную, и неподвижную фазы составляет одно и то же вещество или одна и та же смесь веществ. Гель готовят на основе декстрана, полиакриламида или других природных и синтетических соединений.

Способность молекул анализируемого вещества проникать в растворитель, поглощённый частицами набухшего геля, зависит от степени пористости частиц геля и от размера молекул соединения. Распределение веществ на колонке, заполненной набухшим гелем, зависит от общего объёма растворителя внутри и снаружи частиц геля.

Проникающая (эксклюзионная) хроматография используется для очистки высокомолекулярных биологических соединений. Так проводят очистку и разделение вирусов, белков, ферментов, гормонов, антител, нуклеиновых кислот и полисахаридов. Этим методом можно отделять аминокислоты от пептидов, фракционировать пептиды, образующиеся в результате гидролиза белков, а также олигонуклеотиды из гидролизатов нуклеиновых кислот. Метод проникающей хроматографии позволяет определять молекулярные массы неизвестных белков, концентрировать растворы белков, моносахариды отделять от полисахаридов и аминокислоты от белков. С помощью этого вида хроматографии в Институте вирусологии в Москве в 1990 году был выделен вирус СПИДа.

*В* ***биоспецифической (аффинной) хроматографии*** используется уникальная способность некоторых биологических субстратов избирательно взаимодействовать с определёнными веществами, например, фермента с субстратом, антигена с антителом и др. Иначе говоря, аффинная хроматография основана на исключительной способности биологически активных веществ связывать специфически и обратимо другие вещества. В процессе связывания реализуется так называемый принцип молекулярного распознавания: фермент узнает свой субстрат, антиген − антитело, гормон − рецептор.

Процесс разделения веществ с использованием аффинной хроматографии включает несколько самостоятельных этапов. Хроматографическую колонку заполняют носителем, ковалентно связанным с каким-либо биологически активным веществом (лигандом). Лигандами могут служить самые различные соединения: белки, пептиды, аминокислоты, витамины, нуклеотиды, нуклеиновые кислоты, углеводы и многие другие вещества. В качестве носителей в аффинной хроматографии получили широкое распространение гранулированные гели агарозы и полиакриламида (биогель P), полистирольные смолы с химически активными группами, целлюлоза и её производные и т.д. Затем через колонку пропускают анализируемую смесь веществ, к одному из которых иммобилизованный лиганд обладает биологическим сродством. Выбирая из смеси требуемое соединение, лиганд образует с ним комплекс. Остальные компоненты пройдут через колонку, не задерживаясь. Специфически адсорбированный компонент может быть освобожден из комплекса изменением природы элюента, pH или ионной силы.

Различные варианты хроматографии широко применяются в медицине. Качественный и количественный анализ крови и мочи, экспрессный метод определения алкоголя, наркотиков, допинга. Количественное соотношение жирных кислот в физиологических средах, определённое хроматографически, позволяет диагностировать заболевания жёлчного пузыря, печени, сахарный диабет, нарушения сердечной деятельности и другие болезни. Хроматографический анализ незаменим при разработке новых лекарственных средств и для контроля качества промышленно выпускаемых препаратов.

**Примеры решения задач**

**Задача №1**

Через колонку с катионитом в Н+-форме пропустили 20 мл раствора KCl. Элюат оттитровали 15 мл раствора NaOH с C(NaOH) = 0,1 моль/л. Определить содержание KCl в анализируемом растворе.

**Решение.**

При пропускании через катионит в Н+-форме раствора KCl в результате ионообменной реакции (RH + KCl  RK + HCl) в элюате появляется соляная кислота, количество которой эквивалентно количеству соли, т.е.:



При титровании кислоты раствором щелочи справедливо равенство:



Комбинируя эти два равенства, получим:



или:



Отсюда:



**Задача №2**

Через колонку, заполненную 5 г катионита в Н+-форме, пропустили 200 мл раствора CoCl2 c C(CoCl2) = 0,1 моль/л. Определить массу ионов Со2+, оставшихся в растворе, если полная динамическая ёмкость (ПДЕ) катионита равна 1,6 ммоль/г.

**Решение.**

Рассчитаем общее количество ионов Со2+, пропущенных через колонку с катионитом:



Количество ионов Со2+, поглощенных 5 г катионита, вычисляем исходя из динамической ёмкости катионита:



Количество ионов Со2+, оставшихся в растворе, равно:



Таким образом, масса ионов Со2+, оставшихся в растворе, составляет:



**Задача №3**

Для определения полной динамической ёмкости (ПДЕ) катионита через колонку с 5 г катионита в Н+-форме пропустили 300 мл раствора CaCl2 с молярной концентрацией 0,05 моль/л. При определении Са2+ в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения концентраций: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040 и 0,050 моль /л. Определить ПДЕ катионита по кальцию.

**Решение.**

Вычислим количество ионов Са2+, пропущенных через катионит:



Рассчитаем количество ионов Са2+, содержащихся в элюате:



Количество ионов Са2+, поглощенных катионитом, равно:



Полная динамическая ёмкость катионита составляет:



**Задача №4**

Определить массовые доли (%) метана и этана в газовой смеси, если площади хроматографических пиков и поправочные коэффициенты этих компонентов равны, соответственно: 80 мм2 и 1,23 мм2, 40 мм2 и 1,15 мм2.

**Решение.**

Массовую долю компонента ωi(%) в методе внутренней нормализации рассчитывают по формуле:



Тогда:





**Задача №5**

Реакционную массу 12,75 г после нитрования толуола проанализировали методом газо-жидкостной хроматографии с применением этилбензола в качестве внутреннего стандарта в количестве 1,25 г. Определить массовую долю (%) непрореагировавшего толуола по следующим данным:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Компонент | Толуол | Этилбензол |
| Площадь пика, мм2 | 307 | 352 |
| Поправочный коэффициент | 1,01 | 1,02 |

**Решение.**

В методе внутреннего стандарта массовую долю компонента ω(%) рассчитывают по формуле:



где Ki и Kст − поправочные коэффициенты определяемого компонента и внутреннего стандарта;

Si и Sст − площади хроматографических пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта;

mст − массы внутреннего стандарта, г.

mпр − масса анализируемой пробы, г.

Тогда:



**Задача №6**

При определении содержания этилового спирта в 7,63 г смеси методом газо-жидкостной хроматографии в качестве внутреннего стандарта использовали нормальный бутиловый спирт массой 0,545 г. Определить массовую долю этилового спирта по следующим данным:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Пик этилового спирта | | Пик н-бутилового спирта | |
| Высота | Полуширина | Высота | Полуширина |
| 4 мм | 4 мм | 26 мм | 2 мм |

**Решение.**

Определим площади пиков:

S (этанол) = 4⋅4 = 16 мм2;

S (н-бутанол) = 26⋅2 = 52 мм2;

Отношение площадей пиков равно отношению масс компонентов:



Отсюда:





**Вопросы для самоконтроля**

1. В чем сущность хроматографического процесса?

2. Каково назначение подвижной и неподвижной фаз?

3. Какие процессы происходят в колонке?

4. Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по способу хроматографирования?

5. В чем состоит проявительный (элюентный) анализ?

6. В чем преимущество элюентной хроматографии перед фронтальной и вытеснительной?

7. Как классифицируют методы хроматографии по технике проведения эксперимента и цели?

8. Как влияет температура на хроматографический процесс?

9. В чем сущность ионообменной хроматографии?

10. Какие функциональные группы обеспечивают обменные свойства различных синтетических ионообменных смол? Какие типы катионитов и анионитов вам известны?

11. Что такое «обменная ёмкость» ионита?

12. Объясните принцип хромато-масс-спектрометрии.

13. Как определяется количественное содержание компонента разделяемой смеси?

14. Какими показателями характеризуется хроматографическая колонка?

15. Объясните принцип выбора сорбента, которым заполняется хроматографическая колонка.

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 250 мл раствора сульфата цинка c C(ZnSO4) = 0,05 моль/л. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50 мл. В каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентраций (моль/л): 1 − 0,016; 2 − 0,058; 3 − 0,076; 4 − 0,100;5 − 0,100. Вычислить полную динамическую обменную ёмкость катионита.

2. 2,35 г технического медного купороса растворили в мерной колбе на 200 мл и полученный раствор пропустили через колонку с катионитом в Н+-форме. На нейтрализацию кислоты в каждой порции фильтрата по 50 мл затрачено 47,5 мл раствора KОН c C(KОН) = 0,092 моль/л. Определить массовую долю меди в растворённой навеске медного купороса.

3. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250 мл раствора сульфата меди (II) c C(CuSO4) = 0,08 моль/л. Выходящие из колонки порции раствора по 50 мл титровали раствором тиосульфата натрия с C(Na2S2O3) = 0,1 моль/ли получили следующие объёмы тиосульфата, пошедшие на титрование в мл: 1 − 0; 2 − 12,00; 3 − 25,00; 4 − 39,20; 5 − 39,20. Вычислить динамическую обменную ёмкость катионита по меди.

4. Через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200 мл раствора сульфата кобальта (II) c концентрацией 0,05 моль/л. Определить массу ионов кобальта, которая останется в растворе, если полная динамическая обменная ёмкость катионита в данных условиях разделения равна 1,6 моль/г.

5. К 75 мл раствора нитрата никеля (II) c молярной концентрацией 0,05 моль/л прибавили 5 г катионита в Н+-форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,008 моль/л. Определить статическую обменную ёмкость катионита.

6. Из 100 мл анализируемого раствора 10 мл было пропущено через колонку с катионитом в Н+-форме. Определить, раствор какой соли (NaCl или KCl) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата израсходовано 10 мл раствора KОН c C(KОН) = 0,56 моль/л, а содержание соли в анализируемом растворе составило 74,50 мг.

7. Определить массу ионов никеля, которая останется в растворе, если через колонку с 10 г катионита в Н+-форме пропустили 500 мл раствора Ni(NO3)2 с титром, равным 0,01399 г/мл. Полная динамическая обменная ёмкость катионита в данных условиях разделения равна 5 моль/г.

8. Из 250 мл анализируемого раствора 25 мл было пропущено через колонку с катионитом в Н+-форме. Определить, раствор какой соли (NaCl или NaNO3) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата затрачено 15 мл раствора NaОН с титром, равным 0,0002667 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе составило 58,5 мг.

9. 2 г образца, содержащего NaNO3, растворили в 100 мл воды. 10 мл этого раствора пропустили через колонку с катионитом в   
Н+-форме, а элюат оттитровали 15 мл раствора NaOH с титром 0,004 г/мл. Рассчитать массовую долю NaNO3 в образце.

10. 20 мл раствора NaCl из мерной колбы ёмкостью 200 мл пропустили через катионит КУ-2 в Н+-форме. Элюат оттитровали 5 мл раствора NaOH с Т(NаOH) = 0,003580 г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.

11. При определении этилового спирта в 15,26 г смеси методом газо-жидкостной хроматографии в качестве внутреннего стандарта использовали нормальный бутиловый спирт в количестве 1,09 г. Определить массовую долю этилового спирта по следующим данным:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Пик этилового спирта | | Пик н-бутилового спирта | |
| Высота | Полуширина | Высота | Полуширина |
| 3 мм | 3 мм | 52 мм | 2 мм |

12. Рассчитать массовую долю динитробензола и бензола в смеси по следующим данным, полученным при газохроматографическом определении:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | динитробензол | бензол |
| Площадь пика, мм2 | 305 | 12 |
| Поправочный коэффициент | 1,22 | 1,07 |

13. Определить массовую долю метана и этана в газовой смеси по следующим данным, полученным при газохроматографическом анализе:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Компонент | Метан | Этан |
| Площадь пика, мм2 | 207 | 4 |
| Поправочный коэффициент | 1,23 | 1,15 |

14. При определении фурфурола в смеси методом газовой хроматографии площадь его пика сравнивали с площадью пика о-ксилола, который вводили в качестве внутреннего стандарта. Для стандартного образца, содержащего 25% фурфурола, и исследуемого образца (массы стандартного и исследуемого образцов одинаковы) получили следующие результаты:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Компоненты | Стандартный образец | | Исследуемый образец | |
| Компоненты | фурфурол | о-ксилол | фурфурол | о-ксилол |
| Площадь пика, мм2 | 11 | 25 | 18,5 | 22 |

Поправочный коэффициент для обоих компонентов принять равным единице. Определить массовую долю (%) фурфурола в исследованном образце.

15. Рассчитать массовую долю компонентов газовой смеси, если значения высоты и полуширины хроматографических пиков бензола, гексана и пропилена равны, соответственно: 90 мм и 2 мм; 80 мм и 3 мм; 120 мм и 3 мм.

**2.3. Спектральные (оптические) методы анализа**

К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии с веществом электромагнитного излучения в различных частях спектра. Это взаимодействие может вызывать поглощение, испускание, рассеяние и отражение излучения.

Распространение электромагнитного излучения представляют в виде волнового процесса, основными характеристиками которого являются частота ν, измеряемая в Герцах (1 Гц = 1 колебание в секунду, т. е. с−1), и длина волны *λ*, измеряемая в метрах (м) и его долях − сантиметрах (см), миллиметрах (мм), нанометрах (1 нм = 10−9 м), ангстремах (1Ǻ = 10−10м).

Частота и длина волны связаны между собой через скорость света *с*:

*ν = с/λ*

В зависимости от этих характеристик различают видимый свет, ультрафиолетовое излучение, инфракрасное излучение, рентгеновские лучи, γ-лучи, радиоволны, вместе составляющие электромагнитный спектр (таблица 3).

Таблица 3. Спектр электромагнитных колебаний.

|  |  |
| --- | --- |
| Область спектра | Интервал длин волн (λ) |
| Радиоволны | >1 м |
| Микроволны | 10−3 − 1 м |
| Инфракрасное излучение | 750−106 нм или 7,5·10−7−10−3 м |
| Видимый свет | 400−750 нм или 4·10−7−7,5·10−7 м |
| Ультрафиолетовое излучение | 0−400 нм или 10−8−4·10−7 м |
| Рентгеновское излучение | 10−2−10 нм или 10−11−10−8 м |
| γ-Излучение | 10−4−0,1 нм или 10−13−10−10 м |

Для объяснения явлений, связанных с взаимодействием электромагнитного излучения с веществом, излучение представляют в виде потока дискретных частиц энергии − фотонов. Энергия фотона зависит от частоты излучения и является квантованной:

*ΔΕ = hν = hc/λ,*

где *h* − постоянная Планка, равная 6,63⋅10−34 Дж⋅с.

Фотоны различной энергии, зависящей от частоты излучения, взаимодействуют с частицами вещества по-разному.

Так, слабые фотоны радиочастотного диапазона способны лишь к перевороту спина.

В дальней инфракрасной области (длины волн поглощенного света порядка 50000−100000 нм) вся энергия излучения расходуется только на вращение молекул, то есть образуется вращательный спектр.

В инфракрасной области, более близкой к видимой части спектра (длины волн поглощенных лучей 2500−20000 нм) наблюдается колебательно-вращательный спектр молекул, связанный с одновременным изменением двух составляющих энергии молекулы.

В видимой (380−760 нм) и ближней ультрафиолетовой   
(200−380 нм) областях спектра наблюдается электронный спектр, связанный с изменением состояния электронов в молекуле. Атомы могут под воздействием излучения переходить в возбуждённое состояние, характеризующееся повышенным запасом энергии, после чего они возвращаются в исходное состояние, отдавая избыточную энергию в виде электромагнитного излучения. Каждому возможному переходу между уровнями энергии в атоме соответствует определенная спектральная линия, и набор спектральных линий, отвечающих возможным электронным переходам в атоме, составляет линейчатый спектр. Спектры молекул в отличие от спектров атомов состоят из очень большого числа линий, которые группируются в полосы (полосатые спектры) или представляют собой широкие сплошные спектральные участки (сплошные молекулярные спектры). Энергия молекулы состоит из трех составляющих: энергии движения электронов, энергии колебания атомов в молекуле и энергии вращения молекулы.

Спектры испускания и поглощения рентгеновского излучения, т. е. электромагнитного излучения в области длин волн 0,01−100 нм, обусловлены переходами электронов внутренних оболочек атомов.

Подвод фотонов очень большой энергии (гамма-лучи) связан с изменением состояния ядра.

С учётом объекта исследования (атомы или молекулы), областей излучения и характера взаимодействия излучения с веществом разработаны многочисленные спектроскопические методы анализа.

Основными методами исследования атомов являются:

− *эмиссионный анализ* (фотоэлектрический спектральный анализ и пламенная фотометрия), использует испускание возбуждёнными атомами электромагнитного излучения;

− *абсорбционная спектрометрия*, изучает поглощение атомами электромагнитного излучения;

− *рентгеновская спектроскопия*, основана на измерении поглощения атомами электромагнитного излучения в рентгеновской области.

Исследование взаимодействия электромагнитного излучения с молекулами очень разнообразно, в частности, можно выделить следующие методы:

− *абсорбционная спектрофотометрия*, изучает поглощение света молекулами вещества в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной части спектра;

− *люминесцентный анализ*, основан на измерении люминесценции (свечения вещества за счёт поглощения им энергии);

− *ядерный магнитный резонанс* (ЯМР) и *электронный парамагнитный резонанс* (ЭПР), используют излучение в радиочастном диапазоне для исследования строения молекул;

− *турбидиметрия и нефелометрия*, измеряют рассеяние или поглощение света твёрдыми частицами, взвешенными в жидкой фазе;

− *рефрактометрия*, основана на измерении коэффициента преломления света на границе фаз;

− *поляриметрия*, изучает вращение плоскости поляризации оптически активных органических соединений.

Остановимся подробнее на наиболее важных методах.

**2.3.1. Эмиссионный анализ**

Находясь в обычном состоянии, атом обладает минимальным запасом энергии *Е0*. Поглощая энергию, электроны атома переходят на более высокие уровни энергии *Е1, Е2, Е3* и т.д. Возбуждённый атом существует очень недолго и через время порядка 10−8 с возвращается в нормальное положение, что сопровождается высвобождением соответствующего избытка энергии в виде кванта света с частотой *ν*, которая зависит от разницы энергий в возбуждённом *Е1* и основном *Е0* состояниях:



где *h* − постоянная Планка, с − скорость света, λ − длина волны.

Таким образом, возбуждённый атом может излучать кванты света (фотоны) с энергией (Е1−Е0), (Е2−Е0), (Е3−Е0) и т.д. Спектр испускания атома состоит из набора спектральных линий, каждая из которых соответствует одному из таких переходов. Поскольку каждый конкретный вид атомов обладает особым, свойственным только ему набором спектральных линий, то по частотам спектральных линий в этом наборе можно проводить качественный анализ атомов. Обычно для этого достаточно наличия 1-2 наиболее характерных (аналитических) линий в спектре излучения. При этом интенсивность спектральной линии не только зависит от строения атома и температуры источника излучения, но и пропорциональна концентрации атомов. Это служит основой для количественного эмиссионного спектрального анализа.

Для того чтобы атомы излучали энергию, их необходимо перевести из основного состояния в возбуждённое. В спектральном анализе для этого используют термические источники возбуждения: пламя сгорания ацетилена или водорода (**пламенная фотометрия**), электрическую дугу или искру (**фотоэлектрический спектральный анализ**).

Излучение пламени с помощью оптической системы пламенного фотометра направляется на монохроматор, который выделяет из спектра пламени резонансную линию элемента. Эта часть излучения далее с помощью фотоэлемента преобразуется в электрический ток, который измеряется гальванометром.

Пламенная фотометрия позволяет определять концентрации элементов при их содержании в анализируемой пробе 10−3−10−5% с точностью 2−4%. Методом пламенной фотометрии можно определять примерно 40 элементов. Но чаще всего его применяют для определения щелочных и щелочноземельных металлов. Например, натрий можно определять при очень низком содержании − до 0,001 мкг/мл, калий и литий − до 0,01 мкг/мл. Как правило, пламенные фотометры имеют не менее трех светофильтров: для определения калия, натрия и кальция.

Непосредственно по измеренному значению интенсивности спектральной линии нельзя определить концентрацию элемента в растворе. Обычно с помощью растворов с заранее известной концентрацией определяемого элемента проводят градуировку прибора.

Чаще всего, когда надо провести большое количество однотипных определений, прибегают к построению градуировочной кривой. После приготовления серии эталонных растворов с известной концентрацией определяемого элемента для каждого раствора измеряют интенсивность излучения пламени и строят градуировочный график: по оси абсцисс откладывают численные значения концентраций эталонных растворов, а по оси ординат − соответствующие этим растворам показания гальванометра (рис. 25а). Наносят на график экспериментальные точки и соединяют их линией. Для определения концентрации элемента в анализируемом растворе измеряют интенсивность излучения, откладывают полученное значение на оси ординат и проводят из этой точки прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с градуировочной кривой. Из точки пересечения опускают перпендикуляр к оси абсцисс. Численное значение концентрации, соответствующее точке пересечения этого перпендикуляра и оси абсцисс, представляет собой значение искомой концентрации.



Рис. 25. Градуировка пламенного фотометра:

а) по способу градуировочной кривой, б) по способу добавок.

При способе добавок исключаются ошибки, вызванные неодинаковым составом проб и эталонных растворов. Анализируемый раствор разделяют на три равные части. Во второй и третий растворы вводят дополнительно стандартные растворы определяемого элемента с известной концентрацией. Измеряют фототок для всех трёх растворов и строят градуировочный график (рис. 25б) так, чтобы отсчёт для первого раствора (без добавки) соответствовал нулевому положению на оси абсцисс; экстраполируют график до пересечения с осью абсцисс. Неизвестная концентрация находится графическим способом как отрезок, отсекаемый на оси абсцисс градуировочным графиком.

Для количественного эмиссионного спектрального анализа с электрическим генерированием спектра испускания (с помощью дуги постоянного или переменного тока или с электрической высоковольтной искрой) служат приборы, в которых проба вводится в твёрдом виде или в виде раствора в каналы угольных или металлических электродов, к которым для возбуждения спектров испускания прикладывают высокое напряжение (до 15 кВ).

Источником возбуждения может также служить индуктивно-связанная плазма, т.е. газ, в котором атомы находятся в ионизированном состоянии. Для её получения используют индукционный нагрев газа (чаще всего – аргона) с помощью высокочастотного генератора. Этот метод характеризуется широкими возможностями (70-80 элементов); линейностью графика до 6 порядков концентрации, что позволяет по единому градуировочному графику определять как основные компоненты, так и следовые количества; возможностью автоматизации анализа с применением компьютерного управления.

Чувствительность фотоэлектрических методов эмиссионного спектрального анализа такая же, как у пламенной фотометрии, но точность несколько выше − 1-2%. Однако при определении малых количеств (меньше 10−5%) погрешность достигает 20-30%.

**2.3.2. Абсорбционный анализ**

Для атомов и молекул характерно не только испускание электромагнитного излучения (света с определённой длиной волны), но и поглощение (абсорбция) его. На этом свойстве основаны различные методы абсорбционной спектрометрии.

Поглощение света веществом характеризуется экспоненциальным законом убывания интенсивности проходящего света I в зависимости от толщины поглощающего слоя и концентрации поглощающих атомов (**закон Бугера-Ламберта-Бера**):



где *I*− интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой атомов, *I0*− интенсивность падающего света, *k*− коэффициент поглощения, зависящий от частоты света, *l*− толщина поглощающего слоя, *С* − концентрация атомов.

После логарифмирования этого выражения получаем:



или:



где *D* − величина, характеризующая поглощение и называемая *оптической плотностью*;



коэффициент пропорциональности, учитывающий переход от натурального логарифма к десятичному.

Таким образом, между оптической плотностью и концентрацией поглощающих атомов существует прямолинейная зависимость.

В случае монохроматического излучения величину k' обозначают ελ или просто ε. Тогда выражение закона Бугера-Ламберта-Бера приобретает вид:



где *ε*− константа (при данной длине волны), называемая молярным коэффициентом поглощения и характеризующая поглощение данным веществом при данной длине волны, л/моль⋅см;

Наряду с оптической плотностью для оценки поглощения раствором света применяют *пропускание* Т − отношение интенсивности выходящего потока *I* к интенсивности падающего потока *I0*:



Пропускание представляет собой ту часть потока, которая прошла через поглощающий раствор. Обычно его выражают в %.

Молярный коэффициент поглощения *ε* обычно выражают в л/моль⋅см, т.е. он представляет собой оптическую плотность раствора с концентрацией 1 моль/л, помещенного в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см. Поскольку поглощение при разных длинах волн различно, то *ε* изменяется при изменении длины волны *λ*.

Обычно значения молярного коэффициента поглощения лежат в пределах 102−105 л/моль⋅см. Значения *ε* можно использовать для сравнительной оценки чувствительности различных фотометрических реакций: чем больше *ε*, тем больше поглощение.

Закон Бугера-Ламберта-Бера строго справедлив только для разбавленных растворов и в определенных условиях:

1) постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе;

2) исследуемые молекулы должны быть диспергированы до молекулярного уровня: они не должны рассеивать свет и взаимодействовать друг с другом;

3) монохроматичность и параллельность проходящего через раствор светового потока небольшой интенсивности;

4) постоянство температуры.

Действительно, повышение концентрации раствора приводит к снижению расстояния между молекулами и изменению способности поглощать свет и, как следствие, к отклонению от линейной зависимости D от C. К отклонениям от закона Бугера-Ламберта-Бера приводит также ассоциация (или диссоциация) молекул, изменение pH раствора, полимеризация и т.д. Кроме того, следует учитывать, что строго монохроматического излучения в природе не существует, поэтому некоторые отклонения от линейности присутствуют практически в каждом случае.

**2.3.2.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия**

Поглощение света свободными атомами любого элемента приводит к их возбуждению, т.е. переходу валентных электронов с нижних энергетических уровней на более высокие. Поглощаемая энергия кванта света с определённой частотой равна разности энергии этих орбиталей:



где *h*− постоянная Планка, *ν*− частота поглощенного света, *Е\** и *Е0*− энергии возбужденного и основного состояний.

Таким образом, спектр поглощения любого элемента, как и спектр его испускания, состоит из набора отдельных линий различной интенсивности. Каждая из этих линий соответствует переходу электрона с одного уровня на другой, причем с уменьшением вероятности перехода интенсивность линии снижается. Набор спектральных линий поглощения может быть использован, как и спектр испускания, для качественной характеристики элемента. Наибольшей интенсивностью поглощения света обладает *резонансная* линия, отвечающая переходу с основного энергетического уровня на первый возбужденный. Интенсивность линии в спектре поглощения может быть использована для количественной оценки содержания данного элемента.

Коэффициенты атомного поглощения *k* (см. закон Бугера-Ламберта-Бера) выражаются величинами порядка 107−109, что указывает на очень *высокую чувствительность* атомно-абсорбционного анализа (для большинства металлов она лежит в пределах 0,01−10 мкг/мл, т.е. 10−3−10−6%). Она на 2-3 порядка превышает чувствительность эмиссионной фотометрии, поскольку поглощают свет практически все 100% атомов, тогда как способна излучать свет лишь небольшая часть возбуждённых атомов. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии применяется для определения *почти 80 элементов*, тогда как пламенная фотометрия − для определения вдвое меньшего числа элементов. Этим методом определяют примеси в особо чистых веществах, микроэлементы, тяжёлые токсичные металлы в сельскохозяйственных продуктах, почве, воде, воздухе. Точность метода также высока и составляет 1-5%.

В качестве поглощающей плазмы в атомно-абсорбционной спектроскопии обычно используют пламя ацетилена или водорода. Анализируемый раствор вводится в пламя распылением. Прибор в атомно-абсорбционной спектроскопии градуируют по эталонным растворам с известной концентрацией определяемого элемента теми же способами, которые описаны выше для эмиссионной спектрометрии.

В методе атомно-абсорбционной спектроскопии жёсткие требования предъявляются к источнику излучения. Для точного измерения величины атомного поглощения нужно, чтобы длина волны максимальной интенсивности излучения источника совпадала с длиной волны резонансного поглощения. При этом ширина линии излучения не должна превышать 0,01 нм. Эти требования выполняются при использовании *ламп с полым катодом, изготовленным из определяемого элемента.* Такая лампа представляет собой полую трубку, заполненную аргоном. В ней располагают полый трубчатый катод, изготовленный из определяемого элемента (чаще всего металла) высокой чистоты. Атомы катода, возбуждаясь под действием электрического разряда малой мощности (тлеющего разряда в газообразном аргоне), дают очень чистый линейчатый спектр определяемого элемента. Полый катод цилиндрической формы увеличивает путь электрона в газовой плазме и тем самым – число столкновений электрона с атомами. Это приводит к возбуждению большого числа атомов и росту интенсивности излучения в несколько раз. Такие лампы созданы почти для 80 элементов.

**2.3.2.2. Молекулярно-абсорбционная спектрофотометрия**

Абсорбционная спектрофотометрия основана на измерении поглощения света молекулами. Молекулярный спектр поглощения возникает вследствие изменения энергии молекулы под действием излучения. Энергия молекулы состоит из трех составляющих: энергии движения электронов *Еэл,* энергии колебания атомов в молекуле *Екол* и энергии вращения молекулы *Евр*. Изменение энергии молекулы в результате поглощения излучения *ΔЕ* будет сопровождаться изменением всех этих составляющих:

*ΔЕ = ΔЕэл + ΔЕкол + ΔЕвр*

Анализ электронных спектров, лежащих в видимой и ближней ультрафиолетовой областях, применяется для определения переходных металлов и органических соединений с окрашивающими (хромофорными) группами. Поскольку энергия поглощённого фотона зависит от частоты колебаний ν или длины волны света λ, каждому электронному переходу соответствует строго определённая частота и длина волны поглощаемого света. Поэтому спектр поглощения молекул, находящихся в газообразном состоянии, является линейчатым.

Но в растворе вследствие взаимодействия молекул растворённого вещества с молекулами растворителя (воды) линейчатые спектры молекул размываются: вместо линий появляется полоса поглощения. Полосы поглощений могут иметь один или несколько максимумов. Например, в спектре поглощения хлорофилла (рис. 26) два максимума при длинах волн λ = 433 нм и λ = 642 нм отвечают очень интенсивному поглощению в синем и красном диапазонах видимого света. Поэтому для человеческого глаза хлорофилл оказывается зелёным, т. е. имеет цвет той части спектра, которая им не поглощается или поглощается слабо.

Для анализа необходимо использовать поглощение в той части спектра, где этот процесс происходит наиболее интенсивно. Для этого раствор с анализируемым веществом облучают светом с той длиной волны, которая в наибольшей степени им поглощается. Тогда по степени поглощения света можно количественно определить содержание вещества в растворе.



Рис. 26. Спектр поглощения хлорофилла.

Для проведения анализа методом абсорбционной спектрофотометрии служат приборы: фотоколориметры и спектрофотометры. В фотоколориметрах для выделения области спектра, соответствующей максимальному поглощению, используют светофильтры, которые пропускают не свет с определённой длиной волны, а полосу света; обычно фотоколориметры снабжены набором светофильтров, охватывающих диапазон с 315 до 980 нм. Их достоинство − простота, недостаток − пониженная точность определения, вызванная отсутствием монохроматичности излучения. В спектрофотометрах применяют монохроматоры, представляющие собой дифракционную решётку и позволяющие выделять из спектра излучения узкий участок (порядка 1 нм), что повышает точность измерений. Кроме того, благодаря наличию нескольких источников излучения и приёмников световой энергии появляется возможность снять полный спектр поглощения данного раствора при длинах волн от 210 до 2500 нм, что важно для определения максимума поглощения.

Пробу анализируемого вещества переводят в раствор, а затем, если это вещество не окрашено, переводят анализируемое вещество в окрашенное соединение. К такой *фотометрической реакции* предъявляются жёсткие требования: она должна быть избирательной (чтобы другие компоненты раствора не образовывали окрашенные соединения), чувствительной (чтобы перевести в окрашенное соединение даже малые концентрации анализируемого вещества), хорошо воспроизводиться от опыта к опыту и обеспечивать получение окраски, устойчивой во времени. Кроме того, важно, чтобы закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдался в широком интервале концентраций.

Указанным требованиям удовлетворяют окрашенные аквакомплексы катионов металлов: меди Cu2+ (голубой), никеля Ni2+ (зелёный), хрома Cr3+ (сине-фиолетовый), кобальта Co2+ (розовый) и др., а также ряд анионов кислородсодержащих кислот: перманганата MnO4− (фиолетовый), хромата CrO42− (жёлтый), дихромата Cr2O72−(оранжевый) и др. Но определение большинства элементов проводят в виде окрашенных комплексных соединений; например, определение меди проводят в виде ярко-синего комплексного соединения [Cu(NH3)4]2+; кремний, фосфор, мышьяк определяют в виде гетерополикислот с молибденом или вольфрамом (обычно жёлтого или синего цвета); соли аммония определяют с помощью щелочного раствора дигидрата тетрайодомеркурата (II) калия K2[HgI4]⋅2H2O, образующего соединение жёлтого цвета HOHgNHHgI. Металлы чаще всего определяют в виде внутрикомплексных соединений с различными органическими реагентами; например, железо определяют в виде соединений с сульфосалициловой кислотой HO3SC6H3(OH)COOH: фиолетового моносульфосалицилата в кислой среде (рН ≈ 1,8−2,5) или жёлтого трисульфосалицилата в щелочной среде (рН ≈ 9−11,5).

В спектрофотометрии проводят сравнение светового потока, прошедшего через кювету с раствором анализируемым раствором, и светового потока, прошедшего через аналогичную кювету с чистым растворителем; по этим данным прибор рассчитывает величину оптической плотности или пропускания.

Качественное определение вещества проводят по характеристической длине волны, количественное − прямым способом по градуировочному графику (рис. 27а) или дифференциальным способом, точность которого не уступает обычному методу или даже выше. Дифференциальный способ заключается в том, что в качестве раствора сравнения («нулевого раствора») используется не чистый растворитель, а раствор с несколько меньшей концентрацией определяемого элемента, чем анализируемый. По отношению к нему проводят измерения оптической плотности всей серии растворов. При этом некоторые значения оптической плотности будут отрицательными (рис. 27б). Однако приборы обычно не приспособлены для измерения отрицательных значений *D*, поэтому в таких случаях измеряют оптическую плотность «нулевого раствора» по отношению к эталонному раствору и берут её значение со знаком минус. По полученным данным строят градуировочный график в координатах *D*−*C*, используя как положительный, так и отрицательный участки, измеряют оптическую плотность анализируемого раствора по отношению к «нулевому» и определяют его концентрацию по градуировочному графику.

Спектрофотометрический анализ широко используется в различных аналитических лабораториях. Он характеризуется погрешностью 1-2% и чувствительностью до 10−5 моль/л или 10−7%.



Рис. 27. Определение концентрации анализируемого вещества

по градуировочному графику: а) прямым способом,

б) дифференциальным способом.

Группировки, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного колебания в видимой и ультрафиолетовой частях спектра, называются **хромофорами**. Основными хромофорами, дающими максимум поглощения в области 200-800 нм, являются системы сопряжённых двойных связей. Сопряжённые двойные связи поглощают кванты излучения с большей длиной волны, чем изолированные двойные связи. Для изолированных кратных связей в используемом для измерений интервале проявляется только переход карбонильной группы C = O (λmax = 270 нм). В ароматических системах переход электрона в возбуждённое состояние осуществляется также при меньшей затрате энергии, чем в случае изолированной двойной связи.

Таким образом, основными хромофорами в УФ-спектроскопии являются сопряжённые C = C-связи, карбонильная группа C = O, системы C = C – C = O, ароматическое ядро.

УФ-спектр органического вещества характеристичен, т. к. поглощение определяется только собственно хромофором и егоближайшим окружением, т. е. один и тот же хромофор проявляется практически одинаково как в исключительно простых, так и в самых сложных молекулах.

В зависимости от непосредственного окружения одной итой же хромофорной группировки положение максимума поглощения в   
УФ-спектрах различных соединений может несколько меняться. Введение в молекулу различных заместителей или изменение внешних условий, например растворителя, обычно вызывает сдвиг полосы поглощения. Сдвиг максимума в сторону более длинных волн принято называть батохромным сдвигом (обусловлен наличием атома галогена, гидрокси-, амино-, алкильных групп), а сдвиг в сторону более коротких волн −гипсохромным (например, образование водородной связи с растворителем).

УФ-спектр в большинстве случаев представляет собой кривую с одним пологим максимумом (рис. 28).



Рис. 28.УФ-спектр циклопентадиена.

Обычно УФ-спектр характеризуют длиной волны, при которой наблюдается максимум поглощения, и молярным коэффициентом ослабления в этом максимуме. Например, спектр циклопентадиена (рис. 28) может быть передан записью: λmax (в гексане) 240 нм (ε = 3400).   
УФ-спектр вещества может иметь несколько максимумов поглощения, каждый из которых соответствует различным типам электронных переходов. В этом случае при цифровой записи спектра перечисляются длины волн максимумов поглощения и в скобках приводятся значения “ε”, соответствующие данному максимуму.

УФ-спектроскопия используется для количественного анализа веществ. Для этого записывают спектр поглощения анализируемого вещества при одной концентрации, выбирают максимум поглощения. Если в спектре имеется несколько полос, выбор обычно останавливается на наиболее интенсивной, так как работа в области максимума светопоглощения обеспечивает наиболее высокую чувствительность определения.

Активно развивается и абсорбционная спектрофотометрия в инфракрасном свете. Образование инфракрасных спектров связано с энергией колебаний атомов молекул. Полосы поглощения индивидуальны для молекул данного вещества. Однако среди них можно выделить полосы поглощения, обусловленные колебаниями функциональных групп атомов; они присутствуют в спектрах всех веществ, содержащих такие группы и называются *характеристическими полосами*.



Рис. 29.Построение калибровочной кривой (б) по спектрам поглощения (а).

По этим полосам можно судить о качественном составе вещества. Для количественного определения используют двухлучевые инфракрасные спектрофотометры, в которых свет от источника направляется по двум каналам: через кювету с раствором анализируемого вещества и через кювету с растворителем. Прибор снабжен самописцем, который автоматически показывает зависимость поглощения или оптической плотности от длины волны.

При работе в инфракрасной части спектра в качестве растворителей используют сероуглерод, четыреххлористый углерод, поскольку вода сильно поглощает ИК-лучи. Инфракрасные лучи сильно поглощаются анализируемыми веществами, поэтому кюветы для получения инфракрасных спектров имеют размер не более 0,1 мм; их изготавливают из галогенидов металлов, поскольку стекло, в том числе и кварцевое, сильно поглощает свет в этой области.

Образцы твёрдых веществ, не растворимых в пригодных для ИК-спектроскопии растворителях, готовят в виде суспензий в вазелиновом масле или KВr.

Сочетание высокой чувствительности, точности и быстродействия объясняет широкое распространение спектральных методов в биологии, экологии, химии, медицине и других областях знаний. Оптические методы позволяют получить сведения о строении и свойствах молекул и веществ в целом, они применяются для изучения состояния биообъектов и характера изменений этого состояния в биологических системах (процессы полимеризации, деградации, связывание с другими молекулами, образование и распад фермент-субстратных комплексов, первичные фотофизические, а также фото- и радиационно-химические процессы с участием неустойчивых лабильных продуктов радикальной природы и т.д.).

**Примеры решения задач**

**Задача №1**

Светопропускание исследуемого раствора равно 80%. Вычислить оптическую плотность этого раствора.

**Решение.**

Вычисление проводится по формуле:

D= −lgT = −lg0,8 ≈ 0,097.

**Задача №2**

Коэффициент молярного поглощения KMnO4 при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете с толщиной слоя 2 см равна 0,80. Определить Т(KMnO4).

**Решение.**

Можно вычислить молярную концентрацию KMnO4 из уравнения:





где С(KMnO4) − молярная концентрация раствора, M(Mn2+) – молярная масса марганца.

**Задача №3**

Рассчитать минимально определяемую массу (в мг) Fe3+ по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя 5 см; объём окрашенного раствора равен 5мл; коэффициент молярного поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

**Решение.**

Минимально определяемую концентрацию можно определить из уравнения:



Минимальная масса навески равна:



**Задача №4**

Навеску никель-титаново-кобальтового стоматологического сплава массой 0,25 г растворили в смеси кислот. Раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100 мл. К 25 мл полученного раствора для определения титана добавили пероксид водорода, фосфорную кислоту и разбавили до 50 мл. Оптическая плотность полученного жёлтого раствора равна 0,22. К другой порции объёмом 25 мл добавили раствор, содержащий 0,2 мг титана, и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,5. Чему равна массовая доля титана в сплаве?

**Решение.**

В данном случае для определения массы титана использован метод добавок (см. стр. 76). В соответствии с основным законом светопоглощения можно записать два уравнения:





где C*x* – концентрация неизвестного раствора;

Cст ‑ концентрация стандартного раствора.

Поскольку ε и Ɩ не изменяются при измерениях первого и второго растворов, можно определить С*х* (фактически это будет число, показывающее, сколько мг титана содержится в анализируемой пробе):





Поскольку для анализа взята аликвота, равная 1/4 от всей пробы, содержание титана равно:

m(Ti) = 0,1571·4 = 0,629 мг.

Массовую долю титана можно определить из соотношения:



**Задача №5**

Для определения никеля в катализаторе гидрирования жиров навеску катализатора 0,215 г растворили, довели до метки в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 10 мл этого раствора добавили тартрат калия-натрия, аммиак, персульфат аммония, диметилглиоксим, подогрели в течение 5 минут, охладили. По градуировочному графику определили, что в анализируемом растворе содержится 2,1 мг никеля. Определить массовую долю никеля в катализаторе.

**Решение.**

По результатам измерений найдено, что в 1/20 части пробы содержится 2,1 мг никеля. Следовательно, во всей пробе содержание никеля равно:

m(Ni) = 20 ·2.1 = 42мг.

Массовую долю никеля можно определить из соотношения:



**Вопросы для самоконтроля**

1. Сформулируйте закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера).

2. Каковы причины кажущихся отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера?

3. Какие методы градуировки приборов используются в абсорбционной спектрофотометрии?

4. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе молекулярно-абсорбционного анализа в УФ и видимой областях спектра?

5. Можно ли по цвету вещества предсказать его спектр поглощения в видимой и УФ-области? И наоборот ‑ можно ли по спектру вещества предсказать его цвет? Ответ подтвердите примерами.

6. Обсудите возможности применения метода спектрофотометрии в видимой и УФ-области для качественного анализа химических соединений и их смесей. Возможно ли применить этот метод, например, для анализа смеси алифатических спиртов? Смеси алифатических кетонов?

7. Что вы можете сказать об использовании метода спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой области для анализа примесей в веществе? Можно ли таким способом определить процентное содержание воды в спирте? От чего зависит чувствительность этого метода и как её можно повысить? Приведите другие примеры.

8. Укажите физический смысл молярного коэффициента поглощения.

9. Что является основной характеристикой величины поглощения среды (раствора) при данной длине волны?

10. Какому требованию должен удовлетворять реагент, используемый при спектрофотометрическом определении?

11. Что используют в качестве раствора сравнения в дифференциальном спектрофотометрическом методе в случае соблюдения основного закона светопоглощения?

12. Почему методом абсорбционной спектрометрии можно определить больше элементов, чем эмиссионным анализом?

13. Как достигается высокая точность в атомно-абсорбционном анализе?

14. Что такое чувствительность метода? Сравните чувствительность различных оптических методов.

15. Можно ли применить спектрофотометрию для анализа содержания неокрашенных ионов?

**Задачи для самостоятельного решения**

1. Переведите данные измерения пропускания в оптические плотности:

а) 19,4%; б) 0,863; в) 27,2%; г) 4,51%; д) 0,1; е) 79,8%

2. Пользуясь приведенными данными, рассчитайте недостающие в таблице величины:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Оптическая плотность D | Молярный коэффициент поглощения ε | Толщина слоя, см | концентрация,  моль/л |
| 0,547 |  | 1,0 | 3,64·10−5 |
|  | 3,69·103 | 2,5 | 6,51·10−5 |
| 0,229 | 2,96·103 |  | 3,86·10−5 |
| 0,477 | 6,12·103 | 1,0 |  |

3. Пропускание раствора, содержащего вещество с М = 423 г/моль, измеренное в кювете толщиной 1 см при длине волны 540 нм, составляет 0,27. Рассчитайте коэффициент поглощения вещества, если концентрация раствора равна 32 мкг/мл.

4. Пропускание раствора KMnO4 с концентрацией 4,48 мкг/мл, измеренное в кювете толщиной 1 см при 520 нм, равно 0,309. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения.

5. Определить, какое из соединений: [Co(SCN)4]2− (ε620 = 103) или [Co(H2O)6]2+ (ε530 = 10) следует выбрать для определения «следов»   
(~10−4 моль/л) Co+2.

6. Определить содержание меди (%) в 10 граммах образца, 1 г которого растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Оптическое поглощение полученного раствора в кювете с толщиной слоя 3 см составило 0,675, а ε = 4,5·104.

7. Пропускание раствора с содержанием вещества 3,75 мг в 100 мл, измеренное при 480 нм в кювете толщиной 1,5 см, составляет 39,6%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества, если   
М = 320 г/моль.

8. Молярный коэффициент поглощения комплекса Bi3+ с тиомочевиной равен 9,3·103 л·см−1·моль−1 при 470 нм.

a) какова оптическая плотность 6,2·10−5 моль/л раствора комплекса, измеренная при 470 нм в кювете толщиной 1 см?

б) каково пропускание этого раствора в процентах?

в) какова должна быть концентрация комплекса в растворе, чтобы оптическая плотность равнялась найденной в **п.(а)** при 470 нм и толщине слоя 5 см?

9. Молярный коэффициент поглощения тиоцианатного комплекса железа (II) при 580 нм (в максимуме поглощения) равен 7,0·103 л·см−1·моль−1.

Рассчитайте:

а) оптическую плотность раствора комплекса с молярной концентрацией 2,5·10−5 моль/л, измеренную при 580 нм в кювете толщиной 1 см;

б) оптическую плотность раствора с концентрацией в два раза большей, чем в **п.(а)**;

в) пропускание растворов с концентрацией, указанной в **п.(а)** и **(б)**;

г) оптическую плотность раствора с концентрацией в два раза меньшей, чем в **п.(а)**.

10. К аликвотной части 25 мл раствора, содержащего ионы Fe3+ с титром 3,8 г/мл, добавили избыток KSCN и разбавили до конечного объёма 50 мл. Какова оптическая плотность полученного раствора, измеренная при 580 нм в кювете длиной 2,50 см? Молярный коэффициент поглощения равен 7,00·103 л·см−1·моль−1.

11. Zn2+ с лигандом L образует продукт, сильно поглощающий при 600 нм. При пятикратном и большем избытке L оптическая плотность зависит только от концентрации катиона. Ни Zn2+ , ни L не поглощают при 600 нм. Оптическая плотность раствора, содержащего 1,6·10−4 моль ионов Zn2+и 1,0·10−3 моль L в 1 л раствора, измеренная в кювете длиной 1 см при 600 нм, равна 0,464.

Рассчитайте:

а) пропускание этого раствора в процентах;

б) пропускание этого раствора в процентах при толщине слоя 2,50 см;

в) толщину слоя, необходимую для уравнивания оптической плотности раствора (а) с оптической плотностью раствора с концентрацией комплекса 4,0·10−4 моль/л и толщиной слоя 3 см.

12. Рассчитайте средний молярный коэффициент поглощения   
ε (л·см−1·моль−1), для кислых и нейтральных водных растворов KMnO4 при λ = 528 нм по следующим значениям молярной концентрации С и оптической плотности D растворов (Ɩ = 1,0 см).

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| С, моль/л | 1·10−4 | 1,5·10−4 | 2·10−4 | 2,5·10−4 | 3·10−4 | 3,5·10−4 |
| D | 0,24 | 0,36 | 0,48 | 0,60 | 0,72 | 0,84 |

13. Молярный коэффициент поглощения KMnO4 при λ = 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0,80. Найти Т (KMnO4).

14. Рассчитайте минимальную определяемую массу Fe3+ (в мг) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя 5 см, объём окрашенного раствора объёмом 5,0 мл, молярный коэффициент поглощения равен 4000, минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

15. Молярный коэффициент поглощения (ε)лекарственного препарата ретинола ацетата (C22H32O2) в спиртовом растворе равен 50900 при λ = 326 нм. Рассчитайте концентрацию ретинола ацетата в спиртовом растворе в г/л, если Ɩ = 1 см.

16. Вычислите молярный коэффициент поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,4 мг меди в 250 мл при Ɩ = 1 см равна 0,15.

17. Молярный коэффициент поглощения комплекса свинца с дитизоном при λ = 485 нм равен 6,8·104. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3 мкг PbO2 (1 мкг = 10-6 г) в 5 мл при измерении в 1-сантиметровой кювете?

18. 0,25 г стоматологического сплава, содержащего Ni, Ti, Co, растворили в смеси кислот, раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100 мл. К 25 мл полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода, фосфорную кислоту, разбавили до 50 мл. Оптическая плотность, полученного жёлтого раствора равна 0,22. К другой порции 25 мл добавили раствор, содержащий 0,2 мг титана, и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора оказалась равна 0,5. Чему равна массовая доля титана в сплаве?

19. Рассчитать концентрацию Fe3+ в исследуемом растворе по следующим данным фотометрического определения его с сульфосалициловой кислотой (при 416 нм) и кювете 2 см (исследуемый и стандартный раствор подготавливали для фотометрирования в одинаковых условиях). Стандартный раствор с концентрацией 2,0 моль/л имел оптическую плотность 0,285; раствор с концентрацией 4,0 моль/л − 0,56. Оптическая плотность исследуемого раствора составила 0,45. Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения окрашенных растворов, полученных при данных условиях.

20. Рассчитать концентрацию раствора, содержащего Fe3+, по следующим данным и условиям фотометрического определения. К 1 мл раствора добавлены ацетон и раствор тиоцианата аммония и объём раствора доведён водой до 100 мл. Фотометрирование проводилось в кювете 2 см. Оптическая плотность (при 480 нм) окрашенного раствора равнялась 0,75. Молярный коэффициент светопоглощения при данных условиях равен 14000.

21. Из 10 кг руды получено (после отделения SiO2, выделения фосфата алюминия и растворения последнего в азотной кислоте) 200 мл азотнокислого раствора, содержащего фосфат-ионы. К 20 мл этого раствора добавлен молибдат аммония, ванадат аммония и вода до 50 мл. Полученный раствор жёлтого цвета фотометрировали с синим светофильтром (400-480 нм). Оптическая плотность этого раствора (в кювете 2 см) равнялась 0,64. К 20 мл стандартного раствора KH2PO4, содержащего 0,025 мг фосфора в 1 мл, добавили раствор молибдата аммония и воды до 50 мл. Оптическая плотность этого раствора равна 0,60 (в кювете 2 см). Рассчитать содержание фосфора в руде.

22. Пропускание раствора, содержащего 3,2 мг Al в 100 мл, измеренное при 480 нм в кювете с Ɩ = 2 см, равно 34,6%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества.

23. Коэффициент молярного поглощения комплекса [FeSCN]2+ при 580 нм равен 6·103. Рассчитайте оптическую плотность 3·10−5 моль/л раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете с Ɩ = 2 см.

24. Коэффициент молярного поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в CHCl3 при 290 нм равен 30000. Какое минимальное содержание бериллия (в %) можно определить в навеске 1 г, растворённой в 50 мл в кювете с Ɩ = 5см, если минимальное значение оптической плотности, которое с удовлетворительной точностью можно измерить на фотоэлектроколориметре ФЭК-М, равно 0,02? В окрашенном соединении соотношение бериллия и ацетилацетона равно 1:1.

25. Навеску стали 1,2 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 50мл. Из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки было получено 100 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,12. Из стандартного раствора, содержащего 0,1124 г H2MoO4·2H2O в 100 мл раствора, были отобраны указанные ниже объёмы и после обработки фенилгидразином и разбавлении до 100 мл получены следующие оптические плотности:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| V, мл | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 |
| Оптическая плотность | 0,05 | 0,11 | 0,16 | 0,21 | 0,25 |

Вычислить массовую долю молибдена в стали (в %).

26. Для определения меди в сплаве из навески 0,3 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 1 см была равна0,250. Определить массовую долю меди в сплаве (в %), если коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 400.

27. Коэффициент молярного поглощения окрашенного комплекса никеля с α-бензоилдиоксимом при 406 нм равен 12500. Найти минимальную концентрацию никеля, которую можно определить фотометрически в кювете с Ɩ = 0,5 см, если минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, равна ≈ 0,02.

28. При фотоколориметрическом определении Fe3+ методом сравнения оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 0,1750 мг Fe3+ равна 0,248. Навеску сплава (содержащего железо) массой 0,2 г растворили в мерной колбе на 100 мл. Из полученного раствора для анализа отобрали пробу объемом 0,5 мл. Оптическая плотность раствора после добавления всех реактивов оказалась равна 0,2. Найти массовую долю железа в сплаве.

29. Коэффициент молярного поглощения комплексного соединения алюминия с ализарином **ε** равен 1,6·104 при λ = 485 нм. Какую кювету следует выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность раствора была не менее 0,3 при содержании алюминия 10−5 моль/л в фотометрируемом растворе?

30. Коэффициент молярного поглощения комплекса свинца с дитизоном при λ = 485 нм равен 6,8·104. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3 мкг PbO2 в (1 мкг = 10−6 г) 5 мл при измерении в 1-см кювете?

Литература

1. Общая химия: в 4-х ч/ Под ред. А.С. Берлянда. Ч 2. Учебное пособие. М.: МГМСУ. 2007. С. 69-114.

2. Общая химия: в 4-х ч/ Под ред. А.С. Берлянда. Ч 4. Учебное пособие. М.: МГМСУ. 2011. С. 5-52.

3. Митрука Б.М. Применение газовой хроматографии в микробиологии и медицине. М.: Медицина 1978. С. 15-85.

4. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г., Карцова А.А., Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во СПбГУ.1998. 610 с.

5. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2-х ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа. Учеб. Для химико-технол. спец. вузов. М.: Высш. Шк. 1989. 384 с.

6. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. Петрухина О.М., М.: Химия. 1987. 248 с.

7. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов М.И. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Л.: Химия, 1988. 376 с.

8. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974.

9. В.Н. Казин, Г.А. Урванцева. Физико-химические методы исследования в экологии и биологии. Учебное пособие / Яросл. гос. ун-т. 2002. 172 с.

10. Короткова Е.И., Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М., Воронова О.А. Физико-химические методы исследования и анализа. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. 168 с.

11. Основы аналитической химии: в 2-х кн / под ред. Ю. А. Золотова, М.: Высш. шк. 2004. Кн. 1 – 359 с., Кн. 2 – 503 с.

12. Практикум по инструментальным методам анализа / под ред. Д. А. Князева, изд. МСХА, 1990. 163 с.