

Ю.Я. Харитонов

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АНАЛИТИКА 2

Количественный анализ
Физико-химические (инструментальные)
методы анализа



Ю.Я. Харитонов

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АНАЛИТИКА

В двух книгах

2

Количественный анализ Физико-химические (инструментальные) методы анализа

Издание второе, исправленное

Рекомендовано
Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений, обучающихся
по фармацевтическим и нехимическим специальностям



Москва

«Высшая школа» 2003

УДК 543
ББК 24.4
Х 20

Рецензенты:

кафедра аналитической химии Тюменской государственной медицинской академии
(зав. кафедрой проф. А.И. Сичко) и проф. А.С. Берлянд (Московский
государственный медико-стоматологический университет)

Харитонов, Ю.Я.

Х 20 Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: Учеб. для вузов. — 2-е изд., испр. — М.: Высш. шк., 2003. — 559 с.: ил.

ISBN 5-06-003965-X

Рассмотрены основы гравиметрического, химических титриметрических методов анализа (кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексиметрическое, включая комплексометрию, осадительное титрование, титрование в неводных средах), физико-химических и физических методов: оптических (колориметрия, фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия, флуориметрия), хроматографических (ионообменная, газо-жидкостная, высокоэффективная жидкостная хроматография), электрохимических (кондуктометрия, потенциометрия, полярография, амперометрия, кулонометрия). Охарактеризованы способы статистической обработки результатов количественного анализа. Приведены примеры с решениями и задачи.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по фармацевтическим и нехимическим специальностям.

УДК 543
ББК 24.4

ISBN 5-06-003965-X (кн. 2) © ФГУП «Издательство «Высшая школа», 2003
ISBN 5-06-003966-8

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа», и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещается.

*Светлой памяти Валерии Косвиной,
безвременно ушедшей из жизни,
посвящается*

Предисловие

Вторая книга учебника «Аналитическая химия (аналитика)» является продолжением первой книги, которая включает разделы: «Общие теоретические основы. Качественный анализ». Содержание второй книги полностью соответствует вузовской программе по аналитической химии с курсом инструментальных методов анализа для студентов в части, касающейся двух разделов аналитической химии — основ количественного химического анализа и физико-химических (инструментальных) методов анализа.

Рассмотрены гравиметрический, химические титриметрические методы анализа (кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексиметрическое (включая комплексонометрию), осадительное титрование; титрование в неводных средах). Охарактеризованы различные физико-химические и физические методы: оптические (колориметрия, фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия, люминесцентный анализ), хроматографические (газожидкостная, высокоэффективная жидкостная хроматография), электрохимические (кондуктометрия, потенциометрия, полярография, амперометрия, кулонометрия). Освещены способы статистической обработки результатов количественного анализа. Приведены примеры с решениями и задачи.

Вместе обе книги целостно представляют курс аналитической химии (аналитики) в сравнительно немалом объеме, предусмотренном для ее освоения в вузе учебными планами. Например, для студентов фармацевтических специальностей эти планы регламентируют в настоящее время (2001 г.) 378 учебных часов, из них 252 — аудиторных (72 часа лекций и 180 часов лабораторных занятий).

Вместе с тем изложение материала дано, по необходимости, лаконично, раскрывая преимущественно основы соответствующих методов. Подробное описание приборов и инструментов не приводится, поскольку многие страны выпускают аналитические приборы самых различных конструкций.

Должное внимание уделено приложениям принципов теории вероятности (теории ошибок) к обработке результатов количественного анали-

за, оценке правильности и воспроизводимости аналитических методик, что иллюстрируется конкретными примерами.

Список литературы включает ограниченное число источников; более подробную библиографию можно найти в цитированных изданиях.

Выражаю искреннюю благодарность рецензентам.

Автор

I

Количественный химический анализ

Лишь строгая количественная экспериментальная проверка позволяет оценить справедливость и общность теории.

Г. П. Гладышев — президент Международной академии творчества («Термодинамическая теория эволюции живых существ», 1996 г.)

Глава 1

Введение в количественный анализ

1.1. Количественный анализ

Задача количественного анализа в общих чертах состоит в получении необходимых количественных данных об отдельных составных частях системы, т. е. в количественном определении в анализируемом образце содержания основного компонента, составных частей или примесей.

Рекомендуемая формулировка (предложена в Журнале аналитической химии еще в 1975 г.): *количественный анализ вещества — экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения.*

Количественный анализ широко применяется в фармацевтическом анализе и является составной частью фармакопейного анализа *всякого* лекарственного препарата.

1.2. Классификация методов количественного анализа

Обычно методы количественного анализа классифицируют следующим образом: *химические, физико-химические, физические, биологические.*

Химические методы анализа включают *гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы.*

Гравиметрические методы основаны на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы, в элементном виде (т. е. в устойчивой форме данного химического элемента) или в виде соединения с точно известным составом. Гравиметрические методы обладают простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, однако довольно трудоемки и продолжительны.

Титриметрические методы основаны на измерении объема или массы реагента (титранта), затраченных на реакцию с определяемым веществом (анализ, основанный на титровании). Методы обладают простотой, высокой точностью и воспроизводимостью, однако в большинстве случаев требуют применения *индикаторов* для определения конца титрования.

Физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа включают *оптические, хроматографические, электрохимические* и некоторые другие (например, радиометрические, термические, масс-спектрометрические, пикнометрические, ультразвуковые и т. д.).

К достоинствам инструментальных методов анализа относятся: низкие пределы обнаружения ($1\text{--}10^{-9}$ мкг) и предельная концентрация (до $\sim 10^{-15}$ г/мл) определяемого вещества; селективность (можно определять составные компоненты смеси без их разделения и выделения); быстрота проведения анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации; объективность результатов.

К недостаткам следует отнести сравнительно большую ошибку определения (порядка $\sim 5\%$; в ряде случаев — до 20% , в то время как при химическом анализе ошибка определения обычно составляет $\sim 0,1\text{--}0,5\%$), а также сложность применяемой аппаратуры и ее высокую стоимость.

Биологические методы анализа обычно не рассматриваются в курсе аналитической химии (они изучаются в курсах фармакологии, биохимии, биологии).

1.3. Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе

Химические аналитические реакции, применяемые в количественном химическом анализе, должны отвечать определенным требованиям, важнейшими из которых являются следующие.

а) Реакции должны протекать быстро, до конца, по возможности, — при комнатной температуре.

б) Исходные вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (стехиометрически) и без побочных процессов.

в) Примеси не должны мешать проведению количественного анализа.

Эти общие требования конкретизируются, дополняются и уточняются при использовании различных методов и методик химического количественного анализа.

1.4. Статистическая обработка результатов количественного анализа

При проведении количественного анализа обычно измеряют или определяют расчетным путем на основании проведенных измерений различные физические величины: массу вещества, концентрацию раствора, объем жидкости, интенсивность окраски вещества, оптическую плотность среды, окислительно-восстановительные потенциалы, показатели преломления света и другие аналитические сигналы.

Все без исключения физические величины измеряются с некоторой ошибкой (погрешностью). Невозможно измерить какую-либо физическую величину точно (да и сам термин «точно» неясен и должен быть конкретно определен). Поэтому при проведении количественного анализа и соответствующих расчетов необходимо в количественной форме (численно) учесть ошибки определения.

Источники ошибок могут быть самыми разнообразными.

Если при проведении количественного анализа допущены существенные отступления от методики или явные ее нарушения, то анализ необходимо повторить заново, отбросив явно неправильные результаты.

Повторить некорректно проведенный анализ — это неперемное правило.

Один из основателей химического анализа немецкий ученый Карл Ремигиус Фрезениус (1818—1897), начавший свою деятельность *учеником фармацевта*, писал (в 1847 г.):

«Каждый аналитик всегда сомневается в точности полученных результатов, а иногда и заведомо знает, что они неверны. Он может пролить несколько капель раствора или сделать какую-либо другую ошибку. Единственное, что должен сделать аналитик в такой ситуации, — это повторить анализ; оценивать потерю на глаз или вносить поправку недопустимо. Тот, у кого на это не хватит силы воли, не годится в аналитики, даже если он хорошо владеет техникой анализа и обладает достаточными

знаниями. Химик, который не может поклясться, что результаты его работ надежны и достоверны, не должен их публиковать, ибо если он все же сделает это, то причинит вред не только себе, но и всей науке».

Однако даже если строго соблюдены все требования, предусмотренные методикой, результаты отдельных независимых анализов одного и того же объекта все равно, как правило, несколько различаются. Эти различия целесообразно оценить количественно, чтобы понять, насколько достоверны найденные результаты. Подобная оценка обычно подразумевает получение *метрологических характеристик* на основе положений теории вероятности (теории ошибок). При этом полезно помнить, что *любая статистическая обработка данных эксперимента является приближенной, имеет вероятностный смысл*.

Ниже мы рассмотрим такие важнейшие для количественного анализа метрологические понятия, как *правильность и воспроизводимость* результатов анализа (*метрология* — наука, изучающая методы измерения физических величин).

1.4.1. Правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа

Для выявления ошибок и их численной оценки (особенно при разработке новых аналитических методик) количественный анализ повторяют несколько раз, т. е. проводят *параллельные определения*. Под параллельными определениями понимают получение нескольких результатов единичных определений для одной пробы практически в одинаковых условиях.

Пусть μ — *истинное значение определяемой величины*; $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ — измеренные (единичные) значения определяемой величины — результаты *единичных определений*; n — общее число единичных определений.

Под единичным определением понимают однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа.

Результат единичного определения — это значение содержания определяемого компонента, найденное при единичном определении.

Иногда (часто) вместо истинного значения определяемой величины μ используют *действительное значение содержания a* (или просто *действительное значение a*), под которым подразумевают экспериментально полученное или расчетное значение определяемого содержания, настолько близкое к истинному, что для данной цели может быть использовано вместо него.

Тогда величина

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n) / n = \left(\sum_i x_i \right) / n \quad (1.1)$$

есть *среднее арифметическое (среднее)* из результатов единичных определений. Считается, что $\bar{x}$ — наиболее вероятное значение определяемой величины, более вероятное, чем каждое отдельное значение x_i .

Под *правильностью* результата анализа понимают качество анализа, отражающее близость к нулю разности между средним арифметическим и истинным μ (или действительным a) значением определяемой величины:

$$\begin{array}{ccc} \bar{x} - \mu \rightarrow 0 & & \bar{x} - a \rightarrow 0 \\ \text{при } n \rightarrow \infty & \text{или} & \text{при } n \rightarrow \infty \end{array}$$

Другими словами, *правильность* результата анализа отражает близость полученного среднего значения $\bar{x}$ к истинному (или действительному) значению определяемой величины.

Воспроизводимость результата анализа характеризует степень близости результатов единичных определений x_i друг к другу.

Правильность и *воспроизводимость* результата анализа зависят от различного типа ошибок.

1.4.2. Классификация ошибок количественного анализа

Ошибки количественного анализа *условно* подразделяют на *систематические, случайные и грубые*.

Грубые ошибки, обусловленные несоблюдением методики анализа, очевидны. Они устраняются при повторном проведении анализа с соблюдением всех требуемых условий, предусмотренных методикой анализа.

А. Систематическая ошибка

Различают: *систематическую ошибку и процентную систематическую ошибку*.

Систематическая ошибка результата анализа Δ_0 — это статистически значимая разность между средним $\bar{x}$ и действительным a (или истинным μ) значениями содержания определяемого компонента:

$$\Delta_0 = \bar{x} - a \text{ или } \Delta_0 = \bar{x} - \mu. \quad (1.2)$$

Систематическая ошибка результата анализа может быть больше нуля, меньше нуля или равна нулю.

Процентная систематическая ошибка (относительная величина систематической ошибки) — это систематическая ошибка, выраженная в процентах от действительного значения a (или истинного значения μ) определяемой величины:

$$\delta = (\bar{x} - a) \cdot 100\% / a \text{ или } \delta = (\bar{x} - \mu) \cdot 100\% / \mu. \quad (1.3)$$

Для относительной величины систематической ошибки вместо символа δ используют также обозначение Δ_0 , %.

Систематическая ошибка характеризует правильность результатов анализа; поэтому правильность анализа можно определить так же, как качество анализа, отражающее близость к нулю систематической ошибки.

Систематические ошибки обусловлены либо постоянно действующими причинами (и поэтому повторяются при многократном проведении анализа), либо изменяются по постоянно действующему закону.

Так, например, процентная систематическая ошибка $(\Delta c / c) \cdot 100\%$ фотометрических определений (c — концентрация, Δc — систематическая ошибка определения концентрации фотометрическим методом) минимальна в интервале изменений оптической плотности A от $A \approx 0,2$ до $A \approx 0,8$ и составляет $(\Delta c / c) \cdot 100\% < 0,4\%$.

Источники систематических ошибок. Невозможно с исчерпывающей полнотой перечислить все источники систематических ошибок. Основные источники систематических ошибок следующие.

Методические — обусловлены особенностями методики анализа. Например, аналитическая реакция прошла не до конца; имеются потери осадка вследствие его частичной растворимости в растворе или при его промывании; наблюдается соосаждение примесей с осадком, вследствие чего масса осадка возрастает, и т. д.

Инструментальные — обусловлены несовершенством используемых приборов и оборудования. Так, например, систематическая ошибка взвешивания на лабораторных аналитических весах составляет $\pm 0,0002$ г. Систематическая ошибка в титриметрических методах анализа вносится вследствие неточности калибровки бюреток, пипеток, мерных колб, мерных цилиндров, мензурок и т. д.

Индивидуальные — обусловлены субъективными качествами аналитика. Так, например, дальтонизм может влиять на определение конечной точки титрования при визуальной фиксации изменения окраски индикатора.

Правильность результатов анализа определяется наличием или отсутствием систематических ошибок.

Существуют следующие способы выявления систематических ошибок.

а) Использование стандартных образцов. Общий состав стандартного образца должен быть близким к составу анализируемой пробы, а содержание определяемого компонента в стандартном образце должно быть точно известно.

Анализ стандартного образца — наиболее надежный способ выявления наличия или отсутствия систематической ошибки и оценки правильности результата анализа.

б) *Анализ исследуемого объекта другими методами.* Исследуемый объект анализируют методом или методами, которые не дают систематической ошибки (метрологически аттестованы), и сравнивают результаты анализа с данными, полученными при анализе того же объекта с использованием оцениваемой методики. Сравнение позволяет охарактеризовать правильность оцениваемой методики (или метода) анализа.

в) *Метод добавок или метод удвоения* — используют при отсутствии стандартных образцов и метрологически аттестованной методики (или метода) анализа.

Анализируют образец, используя оцениваемую методику. Затем удваивают массу анализируемой пробы или увеличивают (уменьшают) массу в иное число раз, снова находят содержание определяемого компонента в уже новой пробе и сравнивают результаты анализов.

Б. Случайные ошибки

Случайные ошибки показывают отличие результатов параллельных определений друг от друга и характеризуют *воспроизводимость* анализа. Причины случайных ошибок однозначно указать невозможно. При многократном повторении анализа они или не воспроизводятся, или имеют разные численные значения и даже разные знаки.

Случайные ошибки можно оценить методами математической статистики, *если выявлены и устранены систематические ошибки (или систематические ошибки меньше случайных).*

1.4.3. Некоторые понятия математической статистики и их использование в количественном анализе

Случайная величина (применительно к количественному анализу) — измеряемый аналитический сигнал (масса, объем, оптическая плотность и др.) или результат анализа.

Варианта — отдельное значение случайной величины, т. е. отдельное значение измерения аналитического сигнала или определяемого содержания.

Генеральная совокупность — идеализированная совокупность результатов бесконечно большого числа измерений (вариант) случайных величин.

Относительная вероятность результатов в генеральной совокупности при выполнении химико-аналитических определений в большинстве случаев описывается функцией Гаусса (распределением Гаусса).

Однако на практике невозможно (да и не нужно) проводить бесконечно большое число аналитических определений, поэтому используют не генеральную совокупность, а *выборочную совокупность — выборку.*

Выборка (выборочная совокупность) — совокупность ограниченного числа статистически эквивалентных вариантов, рассматриваемая как случайная выборка из генеральной совокупности. Другими словами, выборочная совокупность — это совокупность результатов измерений аналитических сигналов или определяемых содержаний, рассматриваемая как случайная выборка из генеральной совокупности, полученной в указанных условиях.

Объем выборки — число вариант n , составляющих выборку.

При статистической обработке результатов количественного анализа используют выборку, описываемую *распределением Стьюдента* (Стьюдент — это английский химик В. Госсет, писавший под псевдонимом «Стьюдент»).

Распределением Стьюдента предпочтительно пользоваться при объеме выборки $n < 20$.

1.4.4. Статистическая обработка и представление результатов количественного анализа

Расчет метрологических параметров. На практике в количественном анализе обычно проводят не бесконечно большое число определений, а $n = 5-6$ независимых определений, т. е. имеют выборку (выборочную совокупность) объемом 5—6 вариант. В *оптимальном случае* (при анализе, например, лекарственных препаратов) *рекомендуется проводить 5 параллельных определений, т. е. оптимальный рекомендуемый объем выборки $n = 5$.*

При наличии выборки рассчитывают следующие метрологические параметры в соответствии с распределением Стьюдента.

Среднее, т. е. среднее значение определяемой величины, согласно (1.1),

$$\bar{x} = (\sum x_i) / n.$$

Среднее из конечной выборки отличается от действительного значения a (которое обычно не известно) и зависит от объема выборки n :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x} \rightarrow a.$$

Отклонение d_i :

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1.4)$$

— случайное отклонение i -й варианты от среднего.

Дисперсия V (иногда ее обозначают как s^2) показывает рассеяние вариант относительно среднего и характеризует воспроизводимость анализа. Рассчитывается по формуле (1.5):

$$V = \left(\sum_i d_i^2 \right) / f = \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] / (n-1), \quad (1.5)$$

где $f = n - 1$ — так называемое *число степеней свободы*.

Если известно действительное значение определяемой величины a (или истинное значение определяемой величины μ), например при работе со стандартным образцом, то среднее $\bar{x}$ принимают равным a (или μ); тогда число степеней свободы $f = n$.

Дисперсия среднего $V_{\bar{x}}$ равна

$$V_{\bar{x}} = V / n.$$

Стандартное отклонение (или среднее квадратичное отклонение) s — характеристика рассеяния вариант относительно среднего. Она рассчитывается как корень квадратный из дисперсии V , взятый со знаком плюс:

$$s = +\sqrt{V} = + \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n-1) \right]^{0.5}. \quad (1.6)$$

Очевидно, $V = s^2$. Стандартное отклонение s , как и дисперсия V , характеризует воспроизводимость количественного анализа.

Стандартное отклонение среднего $s_{\bar{x}}$ определяется как

$$s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n} = \sqrt{V/n}$$

(«старое» название — *средняя квадратичная ошибка среднего арифметического*).

Относительное стандартное отклонение s_r — это отношение стандартного отклонения к среднему значению:

$$s_r = s / \bar{x}.$$

Чем меньше s_r , тем лучше воспроизводимость анализа.

Доверительный интервал (доверительный интервал среднего) — интервал, в котором с заданной доверительной вероятностью P находится действительное значение определяемой величины (генеральное среднее):

$$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}, \quad (1.7)$$

где $\Delta \bar{x}$ — *полуширина доверительного интервала*.

Доверительная вероятность P — вероятность нахождения действительного значения определяемой величины a в пределах доверительного интервала. Изменяется от 0 до 1 или (что то же самое) от 0% до 100%. В фармацевтическом анализе при контроле качества лекарственных препаратов доверительную вероятность чаще всего принимают равной $P = 0,95 = 95\%$ и обозначают как $P_{0,95}$. При оценке правильности методик или методов анализа доверительную вероятность обычно считают равной $P = 0,99 = 99\%$.

Полуширину доверительного интервала $\Delta\bar{x}$ находят по формуле (1.8):

$$\Delta\bar{x} = t_{p,f} s / \sqrt{n}, \quad (1.8)$$

где $t_{p,f}$ — коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента, функция Стьюдента, критерий Стьюдента), который зависит от доверительной вероятности P и числа степеней свободы $f = n - 1$, т. е. от числа n проведенных определений.

Численные значения $t_{p,f}$ рассчитаны для различных возможных величин P и n и табулированы в справочниках.

В табл. 1.1 приведены численные значения коэффициента Стьюдента, рассчитанные при разных величинах n и P .

Чем больше n , тем меньше $t_{p,f}$. Однако при $n > 5$ уменьшение $t_{p,f}$ уже сравнительно невелико, поэтому на практике обычно считают достаточным проведение пяти параллельных определений ($n = 5$).

Относительная (процентная) ошибка среднего результата $\bar{\epsilon}$:

$$\bar{\epsilon} = (\Delta\bar{x}/\bar{x}) \cdot 100\%. \quad (1.9)$$

Исключение грубых промахов. Некоторые из результатов единичных определений (вариант), входящих в выборочную совокупность, могут заметно отличаться от величин остальных вариантов и вызывать сомнения в их достоверности. Для того чтобы статистическая обработка результатов количественного анализа была достоверной, выборка должна быть *однородной*, т. е. она не должна быть отягощена сомнительными вариантами — так называемыми *грубыми промахами*. Эти грубые промахи необходимо исключить из общего объема выборки, после чего можно проводить окончательное вычисление статистических характеристик.

Если объем выборки невелик $5 \leq n < 10$, то выявление сомнительных результатов анализа — *исключение грубых промахов* — чаще всего проводят с помощью так называемого *Q-критерия* (контрольного критерия Q), или *Q-теста*. Для этого варианты x , вначале располагают в порядке возрастания их численного значения от x_1 до x_n , где n — объем выборки, т. е. представляют в виде *упорядоченной выборки*. Затем для крайних вариантов — минимальной x_1 и максимальной x_n — вычисляют величину Q по формулам (1.10):

$$Q_1 = (x_2 - x_1)/R; \quad Q_n = (x_n - x_{n-1})/R, \quad (1.10)$$

где x_2 и x_{n-1} — значения вариант, ближайших по величине к крайним вариантам, а

$$R = x_n - x_1$$

— *размах варьирования*, т. е. разность между максимальным x_n и минимальным x_1 значениями вариант (между крайними вариантами), составляющих выборку.

Таблица 1.1. Численные значения коэффициента Стьюдента t для расчета границ доверительного интервала при доверительной вероятности P , объеме выборки n , числе степеней свободы $f = n - 1$

n	f	Значение t при доверительной вероятности				
		0,80	0,90	0,95	0,99	0,999
2	1	3,08	6,31	12,07	63,7	636,62
3	2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,60
4	3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,94
5	4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
6	5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
7	6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
8	7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
9	8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
10	9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
11	10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
12	11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,49
13	12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
14	13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
15	14	1,35	1,76	2,14	2,98	4,14
16	15	1,34	1,75	2,12	2,95	4,07
17	16	1,34	1,75	2,11	2,92	4,02
18	17	1,33	1,74	2,10	2,90	3,97
19	18	1,33	1,73	2,09	2,88	3,92
20	19	1,33	1,73	2,09	2,86	3,88
21	20	1,33	1,73	2,09	2,85	3,85
22	21	1,32	1,72	2,08	2,83	3,82
23	22	1,32	1,72	2,07	2,82	3,79
24	23	1,32	1,71	2,07	2,81	3,77
25	24	1,32	1,71	2,06	2,80	3,75
26	25	1,32	1,71	2,06	2,79	3,73
27	26	1,32	1,71	2,06	2,78	3,71
28	27	1,31	1,70	2,05	2,77	3,70
29	28	1,31	1,70	2,05	2,76	3,67
30	29	1,31	1,70	2,05	2,76	3,66
31	30	1,31	1,70	2,04	2,75	3,65
41	40	1,30	1,68	2,02	2,70	3,55
61	60	1,30	1,67	2,00	2,66	3,46
121	120	1,29	1,66	1,98	2,62	3,37
∞	∞	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

Рассчитанные значения Q_1 и Q_n сравнивают с табличными при заданных n и доверительной вероятности P . Если рассчитанные значения Q_1 или Q_n (или оба) оказываются больше табличных

$$Q_1 > Q_{\text{таб1}} \text{ или } Q_n > Q_{\text{таб1}},$$

то варианты x_1 или x_n (или обе) считаются грубыми промахами и исключаются из выборки.

Для полученной выборки меньшего объема проводят аналогичные расчеты до тех пор, пока не будут исключены все грубые промахи, так что окончательная выборка окажется однородной и не будет отягощена грубыми промахами.

В табл. 1.2 приведены численные величины контрольного критерия Q для $P = 0,90—0,99$ и $n = 3—10$.

Таблица 1.2. Численные значения Q -критерия при доверительной вероятности P и объеме выборки n

$P \backslash n$	3	4	5	6	7	8	9	10
0,90	0,94	0,76	0,64	0,56	0,51	0,47	0,44	0,41
0,95	0,98	0,85	0,73	0,64	0,59	0,54	0,51	0,48
0,99	0,99	0,93	0,82	0,74	0,68	0,63	0,60	0,57

Примечание. В некоторых источниках приводимые численные значения Q слегка отличаются от величин, представленных в табл. 1.2.

При проведении Q -теста доверительную вероятность чаще всего принимают равной $P = 0,90 = 90\%$.

Если из двух крайних вариантов x_1 и x_n только одна вызывает сомнение, то Q -тест можно проводить лишь в отношении этой сомнительной варианты.

Пример. Пусть при проведении 5 параллельных анализов содержание определяемого компонента в анализируемом образце найдено равным, %: 3,01; 3,03; 3,04; 3,05 и 3,11. Установите, имеются ли грубые промахи или же рассматриваемая выборка однородна.

Решение. Очевидно, что сомнительным значением может быть только одно, равное 3,11. Используем Q -тест. Согласно (1.10), можно записать:

$$Q_{\text{рассч}} = (3,11 - 3,05) / (3,11 - 3,01) = 0,60.$$

Из табл. 1.2 при $n = 5$ и $P = 0,90$ находим $Q_{\text{табл}} = 0,64$. Поскольку

$$Q_{\text{рассч}} = 0,60 < Q_{\text{табл}} = 0,64,$$

то значение варианты 3,11 не является грубым промахом и не отбрасывается.

Как отмечалось выше, обычно при проведении количественного анализа (например, лекарственных препаратов и т. п. образцов) рекомендуется объем выборки (число единичных параллельных определений), равный $n = 5$. В таких случаях грубые промахи устраняют с использованием Q -теста, как описано выше.

Если объем выборки равен 3 или 4, т. е. $n < 5$, то применение Q -теста не рекомендуется.

Если объем выборки $n \geq 10$, то для устранения грубых промахов (для проверки однородности выборки) поступают следующим образом.

Вначале по результатам единичных независимых определений предварительно рассчитывают по формулам (1.1), (1.4), (1.6) среднее значение, отклонения d_i для всех вариантов, стандартное отклонение s . Затем сравнивают абсолютную величину $|d_i|$ и численное значение $3s$. Если для всех вариантов окажется, что

$$|d_i| \leq 3s, \quad (1.11)$$

то грубые промахи отсутствуют; выборка однородна. Если же условие (1.11) выполняется не для всех вариантов, то те варианты, для которых это условие не выполняется, признаются грубыми промахами при $P = 0,95 = 95\%$ и исключаются из общей выборочной совокупности. Получают выборку меньшего объема, для которой снова повторяют весь цикл вычислений и с использованием соотношения (1.11) снова выясняют наличие или отсутствие грубых промахов. Так поступают до тех пор, пока не устранут все грубые промахи и выборка окажется однородной.

Объем выборки больше десяти ($n > 10$) используют чаще всего тогда, когда оценивают воспроизводимость методик или методов анализа.

Представление результатов количественного анализа. При представлении результатов количественного анализа обычно указывают и рассчитывают следующие статистические характеристики: x_i — результаты единичных определений (варианты); n — число независимых параллельных определений (объем выборки); $\bar{x}$ — среднее значение определяемой величины; s — стандартное отклонение; $\Delta\bar{x}$ — полуширину доверительного интервала (с указанием значения доверительной вероятности P); $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$ — доверительный интервал (доверительный интервал среднего); $\bar{e}$ — относительную (процентную) ошибку среднего результата.

Эти характеристики составляют необходимый и достаточный минимум величин, описывающих результаты количественного анализа, при условии, что *систематические ошибки устранены или они меньше случайных*.

Иногда дополнительно указывают также дисперсию $V = s^2$, дисперсию среднего $V_{\bar{x}} = V/n$, стандартное отклонение среднего $s_{\bar{x}} = s/\sqrt{n}$, относительное стандартное отклонение $s_r = s/\bar{x}$. Однако их перечисление необязательно, так как все они легко вычисляются из величин, приведенных выше.

Пример статистической обработки и представления результатов количественного анализа. Пусть содержание определяемого ком-

понента в анализируемом образце, найденное в пяти параллельных единичных определениях ($n = 5$), оказалось равным, %: 3,01; 3,04; 3,08; 3,16 и 3,31. Известно, что систематическая ошибка отсутствует.

Требуется провести статистическую обработку результатов количественного анализа (оценить их воспроизводимость) при доверительной вероятности, равной $P = 0,95$.

Решение. 1) Проведем оценку грубых промахов с использованием Q -критерия. Сомнительным значением может быть величина 3,31. Согласно формулам (1.10), имеем:

$$Q_{\text{расч}} = (3,31 - 3,16)/(3,31 - 3,01) = 0,50.$$

Табличное значение $Q_{\text{табл}}$ при $n = 5$ и $P = 0,90$ равно (табл. 1.2) $Q_{\text{табл}} = 0,64$. Поскольку $Q_{\text{расч}} = 0,50 < Q_{\text{табл}} = 0,64$, то значение варианты 3,31 не является грубым промахом. Выборка однородна.

2) Рассчитаем среднее значение $\bar{x}$, отклонения d_i и сумму квадратов отклонений $\sum d_i^2$:

$$\bar{x} = (3,01 + 3,04 + 3,08 + 3,16 + 3,31)/5 = 3,12;$$

$$\sum d_i^2 = 0,0121 + 0,0064 + 0,0016 + 0,0016 + 0,0361 = 0,0578.$$

Таблица отклонений

x_i	$d_i = x_i - \bar{x}$	d_i^2
3,01	$3,01 - 3,12 = -0,11$	0,0121
3,04	$3,04 - 3,12 = -0,08$	0,0064
3,08	$3,08 - 3,12 = -0,04$	0,0016
3,16	$3,16 - 3,12 = 0,04$	0,0016
3,31	$3,31 - 3,12 = 0,19$	0,0361

3) Определяем стандартное отклонение по формуле (1.6):

$$s = \left[\sum d_i^2 / (n - 1) \right]^{0,5} = (0,0578/4)^{0,5} = 0,12.$$

4) Определяем полуширину доверительного интервала среднего $\Delta\bar{x}$ по формуле (1.8) при $n = 5$ и $P = 0,95$:

$$\Delta\bar{x} = t_{p, f} s / \sqrt{n}.$$

Коэффициент Стьюдента заимствуем из табл. 1.1:

$$t_{p, f} = t_{0,95, 4} = 2,78.$$

$$\text{Тогда } \Delta\bar{x} = 2,78 \cdot 0,12 / \sqrt{5} = 0,15.$$

Доверительный интервал среднего: $\bar{x} \pm \Delta\bar{x} = 3,12 \pm 0,15$.

5) Рассчитываем относительную ошибку среднего $\bar{\epsilon}$ по формуле (1.9):

$$\bar{\epsilon} = (\Delta\bar{x}/\bar{x}) \cdot 100\% = (0,15/3,12) \cdot 100\% = 4,8\%.$$

6) Составляем итоговую таблицу, представляющую результаты анализа.

Итоговая таблица

x_i	3,01; 3,04; 3,08; 3,16; 3,31
n	5
$\bar{x}$	3,12
s	0,12
$\Delta\bar{x}$	0,15 ($P = 0,95$)
$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$	3,12 $\pm$ 0,15
$\bar{\epsilon}$	4,8%

На этапе составления итоговой таблицы завершается представление результатов статистической обработки данных количественного анализа.

1.5. Оценка методов анализа по правильности и воспроизводимости

1.5.1. Сравнение двух методов анализа по воспроизводимости (сравнение дисперсий)

Пусть проведен количественный анализ одного и того же объекта двумя независимыми методами I и II, и после статистической обработки результатов параллельных определений получено:

метод I: $f_1 = n_1 - 1$; дисперсия $V_1 = s_1^2$,

метод II: $f_2 = n_2 - 1$; дисперсия $V_2 = s_2^2$,

где f_1 и f_2 ; n_1 и n_2 — числа степеней свободы и объемы выборок для первого, второго методов соответственно. При этом оба метода (и обе выборки) пронумерованы так, чтобы дисперсия первой выборки была бы больше дисперсии второй выборки: $V_1 > V_2$. Желательно, чтобы числа степеней свободы были $f_1 > 10$ и $f_2 > 10$.

Для оценки того, значимо или незначимо (статистически) расхождение между двумя дисперсиями V_1 и V_2 , используем так называемый F -критерий (критерий Фишера) согласно формуле (1.12):

$$F_{\text{расч}} = V_1/V_2. \quad (1.12)$$

Поскольку дисперсии пронумерованы так, чтобы $V_1 > V_2$, то всегда величина $F_{\text{расч}} > 1$. Рассчитанное значение $F_{\text{расч}}$ сравнивают с табличной

величиной $F_{\text{табл}}$ критерия Фишера обычно при доверительной вероятности $P = 0,99$. Если $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$, то это означает, что различие между значениями дисперсий V_1 и V_2 случайно, статистически незначимо; дисперсии однородны, причем воспроизводимость метода I хуже воспроизводимости метода II.

В табл. 1.3 приведены численные величины критерия Фишера.

Таблица 1.3. Численные значения критерия Фишера F при доверительной вероятности $P = 0,99$ и числе степеней свободы f_1 и f_2

$f_2 \backslash f_1$	1	2	3	4	5	6	8	10	12	16	20
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6056	6106	6169	6208
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,40	99,42	99,44	99,45
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,49	27,23	27,05	26,83	26,65
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,54	14,37	14,15	14,02
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,77	10,27	10,05	9,89	9,68	9,55
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,10	7,87	7,72	7,52	7,39
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,62	6,47	6,27	6,15
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,82	5,67	5,48	5,36
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,47	5,26	5,11	4,92	4,80
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,06	4,85	4,71	4,52	4,41
11	9,65	7,20	6,22	5,67	5,32	5,07	4,74	4,54	4,40	4,21	4,10
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,50	4,30	4,16	3,98	3,86
13	9,07	7,70	5,74	5,20	4,86	4,62	4,30	4,10	3,96	3,78	3,67
14	8,86	6,51	5,56	5,03	4,60	4,46	4,14	3,94	3,80	3,62	3,51
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,00	3,80	3,67	3,42	3,36
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	3,89	3,69	3,55	3,37	3,25
17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,79	3,59	3,45	3,27	3,16
18	8,28	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,71	3,51	3,37	3,19	3,07
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,63	3,43	3,30	3,12	3,00
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,56	3,37	3,23	3,05	2,94
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,86	3,63	3,32	3,13	2,99	2,81	2,70
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,17	2,93	2,84	2,66	2,55
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	2,99	2,80	2,66	2,49	2,37
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,82	2,63	2,50	2,32	2,20

1.5.2. Метрологическая характеристика методов анализа по правильности

Анализ стандартного образца. Анализ стандартного образца проводят, как уже указывалось выше, тогда, когда требуется оценить правильность данного метода или методики анализа. Стандартный образец —

это такой образец, в котором точно задано содержание определяемого компонента, т. е. истинное значение определяемой величины μ (или ее действительное значение a).

Пусть оцениваемым методом проведен количественный анализ стандартного образца — сделано n параллельных определений и рассчитаны среднее значение $\bar{x}$, стандартное отклонение s , дисперсия $V = s^2$. Задача состоит в сравнении среднего $\bar{x}$ с истинным значением μ и в решении вопроса о том, значимо или не значимо (случайно или не случайно) расхождение между $\bar{x}$ и μ , т. е. в выявлении систематической ошибки. Для этого используют *t-критерий Стьюдента*, поступая следующим образом.

Рассчитывают критерий (функцию) Стьюдента t по формуле (1.13):

$$t_{\text{рассч}} = |\bar{x} - \mu| n^{0.5} / s. \quad (1.13)$$

Сравнивают значение $t_{\text{рассч}}$ с табличной величиной $t_{\text{табл}}$ функции Стьюдента (табл. 1.1) при заданной доверительной вероятности (например, при $P = 0,95$) и данном числе степеней свободы $f = n - 1$.

Если $t_{\text{рассч}} > t_{\text{табл}}$, то между средним $\bar{x}$ и истинным значением μ имеется статистически значимое различие, т. е. существует систематическая ошибка, оцениваемая по формуле (1.2): $\Delta_0 = \bar{x} - \mu$.

Если $t_{\text{рассч}} < t_{\text{табл}}$, то расхождение между $\bar{x}$ и μ статистически незначимо. Метод не содержит систематической ошибки.

Сравнение результата количественного анализа образца двумя методами (сравнение средних). Пусть проведен количественный анализ одного и того же образца двумя независимыми методами I и II, причем известно, что один из методов, например метод II, дает правильные результаты (не имеет систематической ошибки), т. е. метрологически аттестован. Тогда сравнение средних $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$, полученных этими двумя методами, позволяет оценить правильность метода I — наличие или отсутствие систематической ошибки.

После статистической обработки обеих выборок, полученных методами I и II, имеем:

метод I: среднее $\bar{x}_1$, объем выборки n_1 , дисперсия V_1 ;

метод II: среднее $\bar{x}_2$, объем выборки n_2 , дисперсия V_2 .

Метрологическое сравнение методов желательно проводить при $f_1 > 10$ и $f_2 > 10$.

Далее поступаем следующим образом.

1) Определяем, однородны ли дисперсии, используя *F-критерий Фишера* согласно формуле (1.12). Если окажется, что $F_{\text{рассч}} > F_{\text{табл}}$ при доверительной вероятности $P = 0,99$, то два средних значения нельзя сравнивать между собой как относящиеся к двум выборкам одной и той же со-

вокупности (выборке большего объема), т. е. различие дисперсий статистически значимо; дисперсии неоднородны.

Если же $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ при доверительной вероятности $P = 0,99$, то, поскольку дисперсии однородны, продолжаем статистическую обработку далее.

2) Рассчитываем *средневзвешенную дисперсию* $\bar{V} = \bar{s}^2$ и функцию Стьюдента $t_{\text{расч}}$ по формулам (1.14) и (1.15):

$$\bar{V} = \bar{s}^2 [(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2] / (n_1 + n_2 - 2), \quad (1.14)$$

$$t_{\text{расч}} = (|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| / \bar{V}^{0.5}) [n_1 n_2 / (n_1 + n_2)]^{0.5}. \quad (1.15)$$

3) Сравниваем $t_{\text{расч}}$ и $t_{\text{табл}}$ (табл. 1.1) для заданной доверительной вероятности $P = 0,99$ и числа степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$.

Если $t_{\text{расч}} > t_{\text{табл}}$, то расхождение между средними статистически значимо (неслучайно); метод I дает неверные результаты.

Если $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, то расхождение между средними статистически незначимо. Результаты, полученные обоими методами, можно рассматривать как одну выборочную совокупность.

Пример сравнения двух методов количественного анализа по правильности и воспроизводимости. Пусть проведен анализ одного и того же объекта двумя методами I и II, причем известно, что метод I дает правильные результаты (отсутствует систематическая погрешность). В соответствии с вышеизложенным при сравнении двух методов желательно, как отмечалось выше, чтобы число степеней свободы f_1 и f_2 для обеих выборок было больше 10. Пусть при первичной статистической обработке результатов количественного анализа с доверительной вероятностью $P = 0,95$ получили данные, представленные в нижеследующей таблице (все обозначения в таблице соответствуют принятым выше).

Таблица данных первичной статистической обработки

Определяемые величины	I метод	II метод
x_i	3,01; 3,06; 3,08; 3,09; 3,10; 3,12; 3,12; 3,13; 3,14; 3,15; 3,16; 3,31	3,10; 3,17; 3,18; 3,19; 3,19; 3,20; 3,20; 3,21; 3,21; 3,22; 3,24; 3,28
n	12	12
$f = n - 1$	11	11
$\bar{x}$	3,12	3,20
V	0,00525	0,00183
s	0,072	0,043
$\Delta\bar{x}$	0,05	0,03
$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$	3,12 $\pm$ 0,05	3,20 $\pm$ 0,03
$\bar{\epsilon}$	1,6%	0,9%

Сравним оба метода по воспроизводимости.

Для этого используем F -критерий Фишера (см. выше). Найдем

$$F_{\text{рассч}} = V_1/V_2 = 0,00525/0,00183 = 2,87.$$

Табличное значение $F_{\text{табл}}$ заимствуем из данных табл. 1.3 при доверительной вероятности $P = 0,99$ и числа степеней свободы $f_1 = 11$ и $f_2 = 11$. Получим $F_{\text{табл}} = 4,47$. Поскольку $F_{\text{рассч}} = 2,87 < F_{\text{табл}} = 4,47$, то дисперсии однородны (различие между V_1 и V_2 статистически незначимо). Оба метода дают воспроизводимые результаты, причем воспроизводимость метода II лучше воспроизводимости метода I.

Сравним оба метода по правильности.

Поскольку дисперсии V_1 и V_2 однородны, то используем t -критерий Стьюдента. Рассчитаем средневзвешенную дисперсию $\bar{V} = \bar{s}^2$ согласно формуле (1.14):

$$\begin{aligned}\bar{V} = \bar{s}^2 &= [(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2]/(n_1 + n_2 - 2) = \\ &= [(12 - 1) \cdot 0,00525 + (12 - 1) \cdot 0,00183]/(12 + 12 - 2) = 0,003538.\end{aligned}$$

Вычислим критерий Стьюдента $t_{\text{рассч}}$ согласно соотношению (1.15):

$$\begin{aligned}t_{\text{рассч}} &= (|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|/\bar{V}^{0,5})[n_1 n_2 / (n_1 + n_2)]^{0,5} = \\ &= (|3,12 - 3,20|/0,003538^{0,5})[12 \cdot 12 / (12 + 12)]^{0,5} = 3,29.\end{aligned}$$

В табл. 1.1 находим табличное значение $t_{\text{табл}}$ при доверительной вероятности $P = 0,99$, числе степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2 = 12 + 12 - 2 = 22$: $t_{\text{табл}} = 2,83$. Поскольку $t_{\text{рассч}} = 3,29 > t_{\text{табл}} = 2,83$, то можно сделать вывод о том, что метод II с доверительной вероятностью $P = 0,99$ не дает правильные результаты, т. е. содержит систематическую ошибку. Эту систематическую ошибку можно оценить, если учесть, что метод I в отличие от метода II дает правильные результаты, т. е. можно принять $\bar{x}_1 = a$, где a — действительное значение определяемой величины. Тогда систематическая ошибка Δ_0 метода II будет равна согласно (1.2):

$$\Delta_0 = \bar{x}_2 - \bar{x}_1 = 3,20 - 3,12 = 0,08.$$

Процентная систематическая ошибка (относительная величина систематической ошибки) δ метода II равна согласно (1.3):

$$\delta = (\bar{x}_2 - \bar{x}_1) \cdot 100\% / \bar{x}_1 = 0,08 \cdot 100\% / 3,12 = 2,6\%.$$

Таким образом, метод II дает завышенные результаты.

1.5.3. Оценка допустимого расхождения результатов параллельных определений

В практике количественного анализа часто число параллельных определений бывает меньше пяти и может равняться трем-четырем. При таком небольшом числе параллельных определений обычная статистическая обработка результатов количественного анализа теряет смысл. Тем не менее остается вопрос об оценке *сходимости результатов параллельных определений*. Под *допустимым расхождением результатов параллельных определений* $R_{\max, n, P}$ понимают регламентированную верхнюю доверительную границу размаха результатов параллельных определений

$$R_{\max, n, P} = x_{\max} - x_{\min},$$

где $x_{\max}$ и $x_{\min}$ — максимальное и минимальное значения вариантов, n — число независимых параллельных определений, P — доверительная вероятность.

Если отсутствует систематическая ошибка метода, то расхождение результатов параллельных определений допустимо (результаты сходятся), когда выполняется условие (1.16):

$$R_{\max, n, P} = x_{\max} - x_{\min} < L(P, n) \cdot s, \quad (1.16)$$

где $L(P, n)$ — фактор, вычисленный по Пирсону при доверительной вероятности $P = 0,95$, а s — стандартное отклонение.

Численные значения $L(P, n)$ для $n = 2, 3, 4$ и $P = 0,95$ приведены ниже:

n	2	3	4
$L(0,95, n)$	2,77	3,31	3,65

Если условие (1.16) не выполняется, то результаты параллельных определений нельзя считать сходящимися, т. е. их расхождение недопустимо. Анализ необходимо повторить. Если при повторных независимых параллельных определениях условие (1.16) все равно не выполняется, то следует использовать другую методику анализа.

1.6. Некоторые рекомендации по обработке результатов количественного анализа

На основании изложенного в предыдущих разделах можно дать некоторые рекомендации, полезные при обработке результатов количественного анализа.

1. Рекомендуемое число независимых параллельных определений n при проведении количественного анализа (особенно лекарственных препаратов) в оптимальном случае равно: $5 \leq n \leq 20$. При таком объеме выборки можно делать статистическую обработку результатов анализа (оценку их воспроизводимости) в рамках применения распределения Стьюдента.

Рекомендуемое значение доверительной вероятности равно $P = 0,95 = 95\%$.

Конечное представление метрологических характеристик количественного анализа удобно давать в форме итоговой таблицы, описанной в разделе 1.4.4. При этом предполагается, что используемый метод анализа не имеет систематической ошибки или же систематическая ошибка меньше случайных.

2. Устранение грубых промахов с использованием Q -теста рекомендуется проводить при объеме выборки $5 \leq n < 10$ и доверительной вероятности $P = 0,90 = 90\%$. При большем объеме выборки $n \geq 10$ устранение грубых промахов проводят с использованием соотношения (1.11).

3. При малом объеме выборки $n = 3-4$ можно (при необходимости) проводить оценку допустимого расхождения результатов параллельных определений (оценку их сходимости) с использованием фактора $L(P, n)$, вычисленного по Пирсону, согласно соотношению (1.16) при доверительной вероятности $P = 0,95$.

4. Оценку двух методов анализа по правильности и воспроизводимости желательно давать при числе степеней свободы $f_1 > 10$ и $f_2 > 10$ в каждом методе и доверительной вероятности $P = 0,99 = 99\%$.

1.7. Примеры и задачи к гл. 1

1.7.1. Примеры

1. При анализе лекарственного препарата (с целью контроля его качества) мезатона — 1%-ного раствора для инъекций — потенциометрическим методом найдены следующие значения pH этого раствора: 4,50; 4,52; 4,55; 4,60; 4,70; 4,75.

Определите доверительный интервал среднего значения pH раствора мезатона при доверительной вероятности $P = 0,95$ (95%) и относительную ошибку среднего.

Решение. 1) Выясним, имеются ли грубые промахи. Сомнительным значением pH предположительно может быть 4,75. Воспользуемся Q -критерием, поскольку объем выборки $n = 6$:

$$Q_{\text{рассч}} = (4,75 - 4,70) / (4,75 - 4,50) = 0,20.$$

Справочное (табличное) значение $Q_{\text{табл}}$ при $n = 6$ и $P = 0,90$ равно 0,56. Поскольку $Q_{\text{расч}} = 20 < Q_{\text{табл}} = 0,56$, то грубые промахи отсутствуют. Выборка однородна.

2) Рассчитаем среднее значение $\overline{\text{pH}}$, отклонения ΔpH , квадраты отклонений и сумму квадратов отклонений:

$$\overline{\text{pH}} = (4,50 + 4,52 + 4,55 + 4,60 + 4,70 + 4,75)/6 = 4,60,$$

$$\sum \Delta \text{pH}^2 = 0,0100 + 0,0064 + 0,0025 + 0 + 0,0100 + 0,0225 = 0,0514.$$

Таблица отклонений

pH	ΔpH	ΔpH^2
4,50	$4,50 - 4,60 = -0,10$	0,0100
4,52	$4,52 - 4,60 = -0,08$	0,0064
4,55	$4,55 - 4,60 = -0,05$	0,0025
4,60	$4,60 - 4,60 = 0$	0
4,70	$4,70 - 4,60 = 0,10$	0,0100
4,75	$4,75 - 4,60 = 0,15$	0,0225

3) Определяем стандартное отклонение s :

$$s = [(\sum \Delta \text{pH}^2)/(n-1)]^{0,5} = [0,0514/(6-1)]^{0,5} = 0,10.$$

4) Находим полуширину доверительного интервала $\overline{\Delta \text{pH}}$. Табличное значение коэффициента Стьюдента при $n = 6$ и $P = 0,95$ равно $t_{P,n} = t_{0,95,6} = 2,57$.

$$\text{Тогда } \overline{\Delta \text{pH}} = t_{0,95,6} s / n^{0,5} = 2,57 \cdot 0,10 / 6^{0,5} = 0,10.$$

Доверительный интервал: $\overline{\text{pH}} \pm \overline{\Delta \text{pH}} = 4,60 \pm 0,10$.

5) Рассчитываем относительную погрешность среднего $\overline{\varepsilon}$:

$$\overline{\varepsilon} = (\overline{\Delta \text{pH}} / \overline{\text{pH}}) \cdot 100\% = (0,10/4,60) \cdot 100\% = 2,2\%.$$

6) Составляем итоговую таблицу.

Итоговая таблица

pH	4,50; 4,52; 4,55; 4,60; 4,70; 4,75
n	6
$\overline{\text{pH}}$	4,60
s	0,10
$\overline{\Delta \text{pH}}$	0,10 ($P = 0,95$)
$\overline{\text{pH}} \pm \overline{\Delta \text{pH}}$	$4,60 \pm 0,10$
$\overline{\varepsilon}$	2,2 %

2. При определении (с целью контроля качества) посторонних примесей в образце лекарственного препарата — этилового эфира α -бромизовалериановой кислоты (субстанция) — методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) найдено суммарное содержание примесей (массовая доля W), равное в пяти параллельных анализах, %: 1,30; 1,40; 1,50; 1,60; 1,60.

Охарактеризуйте воспроизводимость полученных результатов, рассчитав доверительный интервал среднего $\bar{W} \pm \Delta\bar{W}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ среднего результата при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Решение. 1) Определяем наличие грубых промахов:

$$Q_1 = (1,40 - 1,30)/(1,60 - 1,30) = 0,33;$$

$$Q_5 = (1,60 - 1,50)/(1,60 - 1,30) = 0,33.$$

Табличное значение $Q_{\text{табл}}$ ($P = 0,90$; $n = 5$) = 0,64.

Рассчитанные значения Q_1 и Q_5 , равные 0,33, меньше, чем $Q_{\text{табл}} = 0,64$. Следовательно, грубые промахи отсутствуют. Выборка однородна.

2) Рассчитываем среднее значение:

$$\bar{W} = (1,30 + 1,40 + 1,50 + 1,60 + 1,60)/5 = 1,48.$$

Определяем отклонения ΔW_i , их квадраты и сумму квадратов отклонений, для чего составим таблицу отклонений:

Таблица отклонений

W_i	$\Delta W_i = W_i - \bar{W}$	ΔW_i^2
1,30	-0,18	0,0324
1,40	-0,08	0,0064
1,50	0,02	0,0004
1,60	0,12	0,0144
1,60	0,12	0,0144

Сумма квадратов отклонений: $\sum \Delta W_i^2 = 0,0680$.

3) Вычисляем стандартное отклонение:

$$s = \left[\sum \Delta W_i^2 / (n - 1) \right]^{0,5} = (0,0680/4)^{0,5} = 0,1304 \approx 0,13.$$

4) Определяем полуширину доверительного интервала:

$$\Delta\bar{W} = s \cdot t_{0,95,5} / n^{0,5} = 0,13 \cdot 2,78 / 5^{0,5} = 0,16.$$

Доверительный интервал: $\bar{W} \pm \Delta\bar{W} = 1,48 \pm 0,13$.

5) Рассчитываем относительную ошибку среднего:

$$\bar{\epsilon} = \Delta\bar{W} \cdot 100\% / \bar{W} = 0,16 \cdot 100\% / 1,48 = 10,8\%.$$

6) Составляем итоговую таблицу

Итоговая таблица

W_i	1,30; 1,40; 1,50; 1,60; 1,60
n	5
$\bar{W}$	1,48
s	0,13
$\Delta \bar{W}$	0,16 ($P = 0,95$)
$\bar{W} \pm \Delta \bar{W}$	1,48 $\pm$ 0,16
$\bar{\epsilon}$	10,8 %

3. При разработке спектрофотометрической методики определения индометацина в лекарственной форме — в мази индометацина 5%-ной — был проанализирован образец мази, содержащий 0,0200 г индометацина. В шести параллельных анализах найдена масса m индометацина, равная, г : 0,0196; 0,0198; 0,0199; 0,0200; 0,0202; 0,0205.

Охарактеризуйте воспроизводимость результатов анализов, рассчитав доверительный интервал среднего $\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ среднего результата при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Оцените правильность методики анализа и рассчитайте систематическую ошибку методики (если она имеется). Истинное значение содержания индометацина $\mu = 0,0200$ г.

Решение. 1) Оценка грубых промахов:

$$Q_1 = (0,0198 - 0,0196)/(0,0205 - 0,0196) = 0,22,$$

$$Q_6 = (0,0205 - 0,0202)/(0,0205 - 0,0196) = 0,33.$$

Поскольку $Q_1 = 0,22$ и $Q_6 = 0,33$ меньше $Q_{\text{табл}}(P = 0,90; n = 6) = 0,56$, то грубые промахи отсутствуют. Выборка однородна.

2) Вычисление среднего значения и отклонений. Среднее значение:

$$\bar{m} = (0,0196 + 0,0198 + 0,0199 + 0,0200 + 0,0202 + 0,0205) / 6 = 0,0200.$$

Таблица отклонений

m_i	$\Delta \bar{m}_i = m_i - \bar{m}$	Δm_i^2
0,0196	-0,0006	$36 \cdot 10^{-8}$
0,0198	-0,0002	$4 \cdot 10^{-8}$
0,0199	-0,0001	$1 \cdot 10^{-8}$
0,0200	0	0
0,0202	0,0002	$4 \cdot 10^{-8}$
0,0205	0,0005	$25 \cdot 10^{-8}$

Сумма квадратов отклонений: $\sum \Delta m_i^2 = 70 \cdot 10^{-8}$.

3) Стандартное отклонение:

$$s = [\sum \Delta m_i^2 / (n - 1)]^{0,5} = [70 \cdot 10^{-8} / (6 - 1)]^{0,5} = 0,0004.$$

4) Полуширина доверительного интервала:

$$\Delta \bar{m} = st_{0,95,6} / n^{0,5} = 0,0004 \cdot 2,57 / 6^{0,5} = 0,0004.$$

Доверительный интервал: $\bar{m} \pm \Delta \bar{m} = 0,0200 \pm 0,0004$.

5) Относительная ошибка среднего результата:

$$\bar{\varepsilon} = (\Delta \bar{m} / \bar{m}) \cdot 100\% = 0,0004 \cdot 100\% / 0,0200 = 2\%.$$

6) Итоговая таблица:

m_i	0,0196; 0,0198; 0,0199; 0,0200; 0,0202; 0,0205
n	6
$\bar{m}$	0,0200
s	0,0004
$\Delta \bar{m}$	0,0004 ($P = 0,95$)
$\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$	0,0200 $\pm$ 0,0004
$\bar{\varepsilon}$	2 %

7) Поскольку истинное значение $\mu = 0,0200$ лежит внутри доверительного интервала среднего, то систематическая ошибка отсутствует. Методика анализа дает правильные результаты.

4. Методом высокoeffективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) проведен анализ лекарственного препарата калагель (детский зубной гель, обладающий обезболивающим и антисептическим действием) на содержание в нем фармакологически активного вещества — лидокаина гидрохлорида. В семи параллельных определениях содержание W указанного активного компонента найдено равным, в процентах от номинального (введенного в препарат) количества: 100,10; 100,50; 100,70; 101,00; 101,30; 101,40; 101,40.

Охарактеризуйте методику по воспроизводимости среднего результата и правильности при доверительной вероятности $P = 0,95$, если истинное значение $\mu = 100\%$.

Решение. 1) Оценка грубых промахов.

$$Q_1 = (100,50 - 100,10) / (101,40 - 100,10) = 0,31,$$

$$Q_7 = (101,40 - 101,30) / (101,40 - 100,10) = 0,08.$$

Значения $Q_1 = 0,31$ и $Q_7 = 0,08$ меньше табличной (при $P = 0,90$ и $n = 7$) величины $Q_{\text{табл}} = 0,51$, поэтому грубые промахи отсутствуют. Выборка однородна.

2) Среднее значение:

$$\bar{W} = (100,10 + 100,50 + 100,70 + 101,00 + 101,30 + 101,40 + 101,40) / 7 = 100,91.$$

Отклонения и сумма квадратов отклонений:

Таблица отклонений

W_i	$\Delta W_i = W_i - \bar{W}$	ΔW_i^2
100,10	-0,8	0,64
100,50	-0,4	0,16
100,70	-0,2	0,04
101,00	0,1	0,01
101,30	0,4	0,16
101,40	0,5	0,25
101,40	0,5	0,25

$$\sum \Delta W_i^2 = 1,51.$$

3) Стандартное отклонение:

$$s = [\sum \Delta W_i^2 / (n-1)]^{0,5} = (1,51/6)^{0,5} = 0,50.$$

4) Полуширина доверительного интервала:

$$\Delta \bar{W} = st_{0,95,7} / n^{0,5} = 0,50 \cdot 2,45 / 7^{0,5} = 0,46.$$

Доверительный интервал: $\bar{W} \pm \Delta \bar{W} = 100,91 \pm 0,46$.

5) Относительная ошибка среднего результата:

$$\bar{\varepsilon} = 0,46 \cdot 100\% / 100,91 = 0,46\%.$$

Итоговая таблица

W_i	100,10; 100,50; 100,70; 101,00; 101,30; 101,40; 101,40
n	7
$\bar{W}$	100,91
s	0,50
$\Delta \bar{W}$	0,46
$\bar{W} \pm \Delta \bar{W}$	100,91 $\pm$ 0,46
ε	0,46

6) Истинное значение $\mu = 100\%$ лежит за пределами доверительного интервала. Следовательно, методика отягощена систематической ошибкой Δ_0 :

$$\Delta_0 = \bar{W} - \mu = 100,91 - 100 = 0,91.$$

Относительная величина систематической ошибки δ :

$$\delta = (\bar{W} - \mu) \cdot 100\% / \mu = (100,91 - 100) \cdot 100\% / 100 = 0,91\%.$$

Методика дает слегка завышенные результаты.

К аналогичному результату можно прийти, воспользовавшись t -критерием согласно (1.13):

$$t_{\text{расч}} = |\bar{x} - \mu| \cdot n^{0.5} / s = |\bar{W} - \mu| \cdot n^{0.5} / s = (100,91 - 100) \cdot 7^{0.5} / 0,50 = 4,82.$$

При $P = 0,95$ и $n = 7$ в табл. 1.1 (см. выше) находим: $t_{\text{табл}} = 2,45$. Поскольку $t_{\text{расч}} = 4,82 > t_{\text{табл}} = 2,45$, то можно сделать вывод о том, что методика дает систематическую ошибку.

5. Определение содержания основного фармакологически активного вещества в жидком лекарственном препарате — этиловом эфире α -бромизовалериановой кислоты (субстанция) двумя методами — газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и осадительного титрования — дало следующие результаты для массовой доли W основного вещества, %:

— метод ГЖХ (11 параллельных определений, $n_1 = 11$): 98,20; 98,30; 98,30; 98,40; 98,40; 98,50; 98,50; 98,60; 98,60; 98,70; 98,70;

— метод осадительного титрования (11 параллельных определений, $n_2 = 11$): 98,30; 98,40; 98,40; 98,50; 98,50; 98,60; 98,60; 98,70; 98,70; 98,70; 98,80.

Охарактеризуйте воспроизводимость обоих методов при доверительной вероятности $P = 0,95$. Проведите сравнение двух методов по воспроизводимости и правильности при доверительной вероятности $P = 0,99$. Истинное значение содержания активного вещества в препарате $\mu = 98,50\%$.

Решение. А. Охарактеризуем методику ГЖХ по воспроизводимости и правильности.

1) С помощью Q -критерия устанавливаем, что грубые промахи отсутствуют.

2) Среднее значение $\bar{W}_1$ и таблица отклонений:

$$\bar{W}_1 = (98,20 + 98,30 + 98,30 + 98,40 + 98,40 + 98,50 + 98,50 + 98,60 + 98,60 + 98,70 + 98,70) / 11 = 98,47.$$

Таблица отклонений

W_i	$\Delta W_i = W_i - \bar{W}_1$	ΔW_i^2
98,20	-0,47	0,2209
98,30	-0,17	0,0289
98,30	-0,17	0,0289
98,40	-0,07	0,0049
98,40	-0,07	0,0049
98,50	0,03	0,0009
98,50	0,03	0,0009
98,60	0,13	0,0169
98,60	0,13	0,0169
98,70	0,23	0,0529
98,70	0,23	0,0529

$$\sum \Delta W_i^2 = 0,4299.$$

- 3) Стандартное отклонение s_1 и дисперсия $V_1 = s_1^2$:

$$s_1 = (0,4299/10)^{0,5} = 0,21,$$

$$V_1 = s_1^2 = 0,21^2 = 0,0441.$$

- 4) Полуширина доверительного интервала и доверительный интервал:

$$\Delta \bar{W}_1 = 0,21 \cdot 2,23/11^{0,5} \approx 0,14,$$

$$\bar{W}_1 \pm \Delta \bar{W}_1 = 98,47 \pm 0,14.$$

5) Поскольку истинное значение $\mu = 98,50$ лежит внутри доверительного интервала среднего значения, то систематическая ошибка отсутствует. Метод ГЖХ дает правильные результаты.

Б. Охарактеризуем методику осадительного титрования по воспроизводимости и правильности.

- 1) Как видно из приведенных данных, грубые промахи отсутствуют.

- 2) Среднее значение $\bar{W}_2$ и таблица отклонений:

$$\begin{aligned} \bar{W}_2 = & (98,30 + 98,40 + 98,40 + 98,50 + 98,50 + 98,60 + 98,60 + \\ & + 98,70 + 98,70 + 98,70 + 98,80)/11 = 98,56. \end{aligned}$$

Таблица отклонений

W_i	$\Delta W_i = W_i - \bar{W}_2$	ΔW_i^2
98,30	-0,26	0,0676
98,40	-0,16	0,0256
98,40	-0,16	0,0256
98,50	-0,06	0,0036
98,50	-0,06	0,0036
98,60	0,04	0,0016
98,60	0,04	0,0016
98,70	0,14	0,0196
98,70	0,14	0,0196
98,70	0,14	0,0196
98,80	0,24	0,0576

$$\sum \Delta W_i^2 = 0,2456.$$

- 3) Стандартное отклонение s_2 и дисперсия $V_2 = s_2^2$:

$$s_2 = (0,2456/10)^{0,5} = 0,16,$$

$$V_2 = s_2^2 = 0,0256.$$

- 4) Полуширина доверительного интервала и доверительный интервал:

$$\Delta \bar{W}_2 = 0,16 \cdot 2,23/11^{0,5} = 0,11,$$

$$\bar{W}_2 \pm \Delta \bar{W}_2 = 98,56 \pm 0,11.$$

5) Поскольку истинное значение $\mu = 98,50$ не выходит за пределы доверительного интервала среднего, то систематическая ошибка отсутствует. Метод осадительного титрования дает правильные результаты.

В. Сравним дисперсии обоих методов, рассчитав критерий Фишера $F_{\text{расч}}$:

$$F_{\text{расч}} = V_1/V_2 = 0,0441/0,0256 = 1,72.$$

Табличное значение $F_{\text{табл}} = 4,47$ при $P = 0,99$, $n_1 = 11$ и $n_2 = 11$ (табл. 1.3).

Поскольку $F_{\text{расч}} = 1,72 < F_{\text{табл}} = 4,47$, то различие дисперсий статистически незначимо. Дисперсии однородны. Методы сравнимы по воспроизводимости, причем метод осадительного титрования по воспроизводимости несколько лучше метода ГЖХ ($V_1 > V_2$).

Г. Сравним средние результаты, полученные двумя методами анализа.

Выше было показано, что оба метода дают правильные результаты и, следовательно, результаты, полученные обоими методами, можно рассматривать как единую выборку. К аналогичному выводу можно прийти, воспользовавшись t -критерием.

Поскольку дисперсии V_1 и V_2 однородны, то рассчитаем средневзвешенную дисперсию $\bar{V} = \bar{s}^2$:

$$\begin{aligned}\bar{V} = \bar{s}^2 &= [(n_1 - 1)V_1 + (n_2 - 1)V_2]/(n_1 + n_2 - 2) = \\ &= [(11 - 1) \cdot 0,0441 + (11 - 1) \cdot 0,0256]/20 = 0,00925.\end{aligned}$$

Коэффициент Стьюдента $t_{\text{расч}}$:

$$\begin{aligned}t_{\text{расч}} &= (|\bar{W}_1 - \bar{W}_2|/\bar{V}^{0,5})[n_1 n_2 / (n_1 + n_2)]^{0,5} = \\ &= (|98,47 - 98,56|/0,00925^{0,5})[11 \cdot 11 / (11 + 11)]^{0,5} = 2,19.\end{aligned}$$

Табличное значение $t_{\text{табл}} = 2,83$ при $P = 0,99$ и $n = n_1 + n_2 = 22$ (табл. 1.1).

Поскольку $t_{\text{расч}} = 2,19 < t_{\text{табл}} = 2,83$, то различие между средними $\bar{W}_1$ и $\bar{W}_2$, т. е. между результатами, полученными двумя разными методами анализа, статистически незначимо. Данные, найденные обоими методами, можно объединить в одну общую выборку объемом $n_1 + n_2$ и обрабатывать как единую выборочную совокупность вариантов.

6. При оценке правильности определения массовой доли W α -токоферилацетата (ТФА) в промышленном образце витамина Е методом капиллярной газожидкостной хроматографии получены следующие результаты анализа: введено ТФА (истинное значение) $\mu = 91,35\%$; найдено для доверительного интервала среднего содержания ТФА ($n = 5$, $P = 0,95$) $\bar{W} \pm \Delta \bar{W} = (93,4 \pm 1,95)\%$; стандартное отклонение $s = 1,57$.

С использованием t -критерия охарактеризуйте правильность методики анализа, если $t_{\text{табл}} = 2,78$.

Решение. Рассчитаем функцию (критерий, коэффициент) Стьюдента $t_{\text{расч}}$:

$$t_{\text{рассч}} = |\bar{W} - \mu| n^{0,5} / s = (93,04 - 91,35) \cdot 5^{0,5} / 1,57 = 2,41.$$

Сравним $t_{\text{рассч}}$ и $t_{\text{табл}}$: $t_{\text{рассч}} = 2,41 < t_{\text{табл}} = 2,78$.

Поскольку $t_{\text{рассч}} < t_{\text{табл}}$, то расхождение между средним $\bar{W} = 93,04$ и истинным $\mu = 91,35$ значениями содержания ТФА в анализируемом образце статистически незначимо. Метод не дает систематической ошибки.

7. Радиофармацевтический препарат (микросферы альбумина, меченые радиоактивным изотопом технеция), используемый при диагнозе заболевания легких, проанализировали на содержание олова(II) и при трех параллельных определениях нашли массу олова(II), приходящуюся на одну упаковку — флакон с микросферами препарата, равную, мг/флакон: 0,075; 0,080 и 0,085.

Оцените сходимость результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Решение. Для приблизительной оценки сходимости результатов параллельных определений можно сравнить максимальную разность двух определений (из трех) с величиной $L(P, n) \cdot s$, где $L(P, n) = 3,31$ — табличное значение фактора, вычисленного по Пирсону, при доверительной вероятности $P = 0,95$ и числе независимых определений $n = 3$; s — стандартное отклонение.

Рассчитаем максимальную разность двух параллельных определений (абсолютное значение): $|0,085 - 0,075| = 0,010$.

По приведенным в условии данным ($n = 3$, варианты равны 0,075; 0,080; 0,085; коэффициент Стьюдента $t_{0,95,3} = 4,30$) вычислим обычным способом стандартное отклонение, которое оказывается равным $s = 0,0035$.

Найдем произведение $L(P, n) \cdot s$:

$$L(P, n) \cdot s = 3,31 \cdot 0,0035 = 0,012.$$

Поскольку максимальная разность двух параллельных определений, равная 0,010, меньше величины произведения $L(P, n) \cdot s = 0,012$, то результаты анализа можно считать сходящимися.

1.7.2. Задачи

1. При контроле качества лекарственной формы — таблеток диклофенака натрия, покрытых кишечнорастворимой оболочкой, содержащих декларируемую (указанную на упаковке) массу 25 мг диклофенака натрия в одной таблетке, провели тестирование на высвобождение фармакологически активного вещества (т. е. диклофенака натрия) в 0,1 моль/л водный раствор HCl при выдерживании таблеток в этом растворе в течение определенного времени в заданных условиях. В пяти параллельных анализах нашли, что за 120 минут в раствор переходит следующее количество диклофенака натрия, в процентах от декларируемой массы:

8,3; 8,5; 8,8; 8,9; 9,1. Рассчитайте доверительный интервал $\bar{W} \pm \Delta \bar{W}$ среднего результата определения при доверительной вероятности $P = 0,95$. *Ответ:* $\bar{W} \pm \Delta \bar{W} = (8,7 \pm 0,4)\%$.

2. Образец хлорида натрия марки «химически чистый» проанализировали разными методами на содержание примесей сульфатов, фосфатов, бромидов и нашли при пяти параллельных определениях, %: примеси сульфат-ионов: 0,0004; 0,0005; 0,0006; 0,0007; 0,0008; примеси фосфат-ионов: 0,0008; 0,0009; 0,0010; 0,0012; 0,0014; примеси бромид-ионов: 0,0010; 0,0010; 0,0020; 0,0030; 0,0040. Рассчитайте доверительный интервал для среднего содержания указанных примесей при доверительной вероятности $P = 0,95$. *Ответ:* доверительный интервал для среднего содержания сульфат-ионов равен $(0,0006 \pm 0,0002)\%$, для фосфат-ионов — $(0,0011 \pm 0,0003)\%$, для бромид-ионов — $(0,0020 \pm 0,0016)\%$.

3. При контроле качества лекарственной формы — таблеток глиборала (глибенкламида), которые должны содержать декларируемую дозу — 5 мг фармакологически активного вещества, таблетки проанализировали на однородность дозирования (т. е. на содержание фармакологически активного вещества отдельно в каждой таблетке). В пяти параллельных анализах нашли массу m глиборала, мг: 4,96; 4,97; 5,00; 5,02; 5,04. Рассчитайте доверительный интервал $\bar{m} \pm \Delta \bar{m}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ среднего результата определения массы фармакологически активного вещества — глиборала — при доверительной вероятности $P = 0,95$. *Ответ:* $\bar{m} \pm \Delta \bar{m} = 5,00 \pm 0,04$ мг, $\bar{\epsilon} = 0,8\%$.

4. Спектрофотометрическим методом провели контроль качества лекарственной формы — таблеток ацифеина — на содержание в них примеси 4-аминофенола. В пяти параллельных определениях нашли следующее содержание (массовую долю W) указанной примеси, %: 0,010; 0,010; 0,020; 0,020; 0,030. Рассчитайте доверительный интервал $\bar{W} \pm \Delta \bar{W}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ определения среднего результата при доверительной вероятности $P = 0,95$. *Ответ:* $\bar{W} \pm \Delta \bar{W} = (0,018 \pm 0,010)\%$; $\bar{\epsilon} = 55,6\%$.

5. При контроле качества жидкого лекарственного препарата — этилового эфира α -бромизовалериановой кислоты (субстанция) — рефрактометрическим методом получены следующие результаты для показателя преломления n при пяти параллельных измерениях: 1,4493; 1,4494; 1,4497; 1,4499; 1,4500. Охарактеризуйте воспроизводимость полученных данных, рассчитав доверительный интервал среднего $\bar{n} \pm \Delta \bar{n}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ среднего результата при доверительной вероятности $P = 0,95$. *Ответ:* $\bar{n} \pm \Delta \bar{n} = 1,4497 \pm 0,0004$; $\bar{\epsilon} = 0,03\%$.

6. С целью контроля качества определили пикнометрическим методом плотность d жидкого лекарственного препарата — отинума (ушные капли во флаконах по 2 г/10 мл) и нашли его плотность в пяти параллельных определениях равной, г/мл: 1,058; 1,059; 1,060; 1,060; 1,061. Рассчитайте доверительный интервал $\bar{d} \pm \Delta \bar{d}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ определения средней плотности при доверительной вероятности $P = 0,95$. *Ответ:* $\bar{d} \pm \Delta \bar{d} = 1,060 \pm 0,001$ г/мл; $\bar{\epsilon} = 0,09\%$.

7. При контроле качества лекарственного препарата — метформина гидрохлорида (субстанция) — определяли потерю массы m при высушивании. Получены следующие результаты в пяти параллельных определениях, %: 0,10; 0,10; 0,20; 0,20; 0,30. Охарактеризуйте воспроизводимость результатов анализа, рассчитав

доверительный интервал $\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ среднего результата анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$. Ответ: $\bar{m} \pm \Delta\bar{m} = (0,18 \pm 0,10)\%$; $\bar{\epsilon} = 55,6\%$.

8. Для лекарственной формы — таблеток амизола (амитриптилина гидрохлорида) — при контроле качества препарата определили массу m таблеток в пяти параллельных анализах и нашли, мг: 133; 133; 134; 134; 135. Охарактеризуйте воспроизводимость результатов анализа — рассчитайте доверительный интервал $\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ определения средней массы таблетки амизола при доверительной вероятности $P = 0,95$. Ответ: $\bar{m} \pm \Delta\bar{m} = 133,8 \pm 1,0$ мг; $\bar{\epsilon} = 0,7\%$.

9. Раствор анальгина для инъекций 50%-ный проанализировали с целью оценки правильности методики анализа способом йодиметрического титрования на содержание анальгина и нашли в пяти параллельных определениях массу m анальгина в 1 мл раствора, равную, г: 0,497; 0,499; 0,500; 0,502; 0,503. Истинное содержание анальгина в 1 мл раствора (введено в препарат) равно $\mu = 0,500$ г. Охарактеризуйте методику анализа по воспроизводимости (рассчитав доверительный интервал $\bar{m} \pm \Delta\bar{m}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ определения среднего результата) и по правильности (рассчитав систематическую ошибку анализа, если она имеется) при доверительной вероятности $P = 0,95$. Ответ: $\bar{m} \pm \Delta\bar{m} = 0,500 \pm 0,003$ г; $\bar{\epsilon} = 0,6\%$. Истинное значение 0,500 г укладывается в доверительный интервал. Систематическая ошибка отсутствует. Методика дает правильные результаты.

10. Для оценки воспроизводимости и правильности методики анализа образец препарата DL-метионина (экстра-чистая субстанция) тщательно проанализировали методом неводного потенциометрического титрования и нашли содержание W (массовую долю) основного вещества в пяти параллельных определениях равным, %: 99,900; 99,910; 99,910; 99,920; 99,930. Истинное содержание основного вещества в препарате равно $\mu = 99,900\%$. Охарактеризуйте методику анализа по воспроизводимости (рассчитав доверительный интервал $\bar{W} \pm \Delta\bar{W}$ и относительную ошибку $\bar{\epsilon}$ среднего результата анализа) и по правильности (рассчитав систематическую ошибку методики, если она имеется) при доверительной вероятности $P = 0,95$. Ответ: $\bar{W} \pm \Delta\bar{W} = (99,914 \pm 0,013)\%$; $\bar{\epsilon} = 0,01\%$. Истинное значение 99,900 меньше нижнего предела (99,901) доверительного интервала. Имеется незначительная систематическая ошибка $\delta = 0,01\%$, не превышающая случайную погрешность.

11. При контроле качества лекарственного препарата пираретама (субстанция) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) содержание основного вещества (пираретама) W (массовая доля) найдено равным, %: 98,9; 99,1; 99,4; 99,5; 99,7. Истинное значение содержания пираретама в препарате составляет $\mu = 99,3\%$. Рассчитайте доверительный интервал для среднего результата анализа с доверительной вероятностью $P = 0,95$. Укладывается ли истинное значение содержания пираретама в этот интервал? Если истинное значение выходит за пределы доверительного интервала среднего, найдите, чему равна относительная систематическая ошибка определения δ . Ответ: $\bar{W} \pm \Delta\bar{W} = (99,3 \pm 0,4)\%$. Истинное значение 99,3% укладывается в доверительный интервал среднего; систематическая ошибка отсутствует. Метод дает правильные результаты.

12. Контроль качества препарата пирацетама (субстанция) на содержание в нем суммы посторонних примесей W (массовой доли) дал следующие результаты в пяти параллельных определениях, %: 0,45; 0,48; 0,50; 0,52; 0,55. Истинное значение содержания посторонних примесей равно $\mu = 0,50\%$. Охарактеризуйте воспроизводимость полученных результатов, рассчитав доверительный интервал среднего, при доверительной вероятности $P = 0,95$ и наличие или отсутствие систематической ошибки. *Ответ:* $\bar{W} \pm \Delta \bar{W} = (0,50 \pm 0,05)\%$. Истинное значение 0,50% лежит внутри доверительного интервала среднего. Систематическая ошибка отсутствует. Метод дает правильные результаты.

13. При анализе синтезированного формиатного комплекса марганца состава $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{HCOO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ содержание углерода и водорода найдено равным, %: С — 13,20; 13,45; 13,60; Н — 3,20; 3,28; 3,36; 3,44. Охарактеризуйте сходимость результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ с использованием фактора, вычисленного по Пирсону, и соотношения (1.16). *Ответ:* результаты анализа сходятся как по углероду, так и по водороду.

Похвально совершать то, что подобает,
а не то, что можно.

*Луций Анней Сенека (4 г. до н. э. —
65 г. н. э.) — древнеримский государствен-
ный деятель, философ, драматург («Нрав-
ственные письма к Луцилию»)*

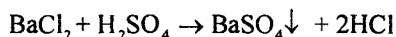
Глава 2

Гравиметрический анализ (гравиметрия)

2.1. Общие понятия о гравиметрическом анализе

Как уже говорилось в главе 1 (см. раздел 1.2), гравиметрический (весовой) анализ, или гравиметрия, — это один из методов количественного анализа, основанный на определении массы искомого компонента анализируемого образца путем измерения — точного взвешивания — массы устойчивого конечного вещества известного состава, в которое полностью переведен данный определяемый компонент.

Так, при гравиметрическом определении серной кислоты в водном растворе к этому раствору прибавляют водный раствор соли бария (например, хлорида бария BaCl_2). Выпадает малорастворимый в воде белый осадок сульфата бария:



Осаждение проводят в таких условиях, в которых практически весь сульфат-ион переходит в осадок BaSO_4 с наибольшей полнотой — количественно, с минимальными потерями (например, вследствие незначительной, но все же имеющейся растворимости сульфата бария в водном растворе). Осадок сульфата бария отделяют от маточного раствора, промывают для удаления растворимых примесей, высушивают, прокалывают для удаления сорбированных летучих примесей и взвешивают в виде чистого безводного сульфата бария на аналитических весах. Зная массу полученного сульфата бария, рассчитывают массу серной кислоты в исходном анализируемом растворе.

Другой пример — гравиметрическое определение хинина гидрохлорида в лекарственном препарате. Точную навеску препарата хинина гидрохлорида (около 0,5 г) растворяют в воде, добавляют раствор щелочи NaOH . Гидрохлорид хинина переходит в хинин. Образовавшийся хинин экстрагируют хлороформом. Отделяют хлороформный слой, содержащий

хинин, хлороформ отгоняют. Остаток, состоящий из чистого хинина, высушивают, взвешивают и рассчитывают содержание хинина в исходном образце хинина гидрохлорида.

Гравиметрия — классический метод количественного химического анализа, один из первых, основательно разработанных количественных методов химии. Как уже отмечалось в главе 1, гравиметрические методы обладают простотой выполнения, хорошей воспроизводимостью, высокой точностью, хотя нередко они трудоемки и продолжительны.

Гравиметрия — фармакопейный метод анализа.

Разработаны многочисленные способы и методики гравиметрического определения химических элементов и их соединений.

2.2. Классификация методов гравиметрического анализа

Согласно распространенной классификации гравиметрических методов, по способу отделения определяемого компонента различают: *методы осаждения, отгонки, выделения, термогравиметрические методы (термогравиметрия)*. Последнюю группу методов иногда относят к инструментальным.

Методы осаждения. Сущность их состоит в следующем. Определяемый компонент раствора вступает в химическую реакцию с прибавляемым реагентом — осадителем, образуя малорастворимый продукт — осадок, который отделяют, промывают, высушивают (при необходимости прокалывают) и взвешивают на аналитических весах. Примерами могут служить определение сульфат-ионов или катионов бария в форме сульфата бария BaSO_4 ; определение массовой доли железа в растворимых солях железа, основанное на осаждении железа(III) в форме гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с последующим его отделением и прокаливанием до оксида Fe_2O_3 ; определение кальция путем осаждения его в форме оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и либо с последующим взвешиванием $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или безводного CaC_2O_4 , либо переводом в карбонат CaCO_3 , оксид CaO , сульфат CaSO_4 ; определение никеля в форме бисдиметилглиоксима никеля(II) NiL_2 , где L — однократно депротонированный остаток диметилглиоксима $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ — и т. д.

Методы отгонки. Определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного вещества и измеряют либо массу отогнанного вещества (*прямой метод*), либо массу остатка (*косвенный метод*).

Так, при определении содержания CO_2 в карбонате кальция CaCO_3 методом отгонки анализируемый образец (навеску) карбоната кальция растворяют в кислоте:



Выделяющийся диоксид углерода количественно поглощают и измеряют его массу по увеличению общей массы поглотителя.

Прямой метод отгонки применяют для определения содержания воды в анализируемых образцах, например в лечебных препаратах (фармакопейный метод). Для этого в стеклянную колбу вместимостью 250—500 мл, соединенную с обратным холодильником и градуированным приемником для сбора жидкого конденсата, вносят навеску анализируемой пробы массой 10—20 г, прибавляют 100 мл толуола или ксилола и кипятят содержимое колбы. Вода, присутствующая в анализируемой пробе, медленно испаряется при кипячении смеси и затем конденсируется в обратном холодильнике, стекая по каплям в приемник. После окончания отгонки воды и охлаждения приемника до комнатной температуры измеряют объем собранной в приемнике воды и, учитывая ее плотность, рассчитывают массу отогнанной воды. Зная массу воды и массу исходной пробы, рассчитывают содержание воды в анализируемом образце.

Косвенные методы отгонки широко применяют для определения содержания летучих веществ (включая слабосвязанную воду) в лекарственных препаратах, измеряя потерю массы анализируемого образца при его высушивании в термостате (в сушильном шкафу) при фиксированной температуре. Конкретные условия (температура, продолжительность высушивания и т. д.) определяются природой анализируемого объекта и указываются в методике анализа.

В типичном эксперименте для проведения анализа навеску (около 0,5—1,0 г) анализируемого образца, взвешенную на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г, помещают в сухой (предварительно взвешенный) бюкс или тигель, вносят в термостат (сушильный шкаф) и выдерживают в течение примерно двух часов при заданной температуре (часто около 100—110 °C), при которой удаляются пары слабосвязанной воды и летучих веществ. Затем бюкс (тигель) быстро переносят в эксикатор с осушителем, охлаждают, выдерживая 30—50 мин при комнатной температуре, после чего бюкс (тигель) взвешивают вместе с содержимым на аналитических весах.

Описанную операцию повторяют, помещая снова образец в термостат (сушильный шкаф) уже на менее продолжительное время — около часа. Повторные операции проводят до достижения постоянной массы бюкса (тигля) с образцом. Анализ обычно заканчивают тогда, когда разность между двумя последними взвешиваниями не превышает погрешности взвешивания на аналитических весах, т. е. $\pm 0,0002$ г.

В ряде случаев высушивание проводят в вакууме, иногда при комнатной температуре в эксикаторе (или в вакуум-эксикаторе) над осушителем.

Описанный способ определения потери массы при высушивании является одним из наиболее распространенных методов контроля качества

лечебных средств. Он прост по выполнению, универсален и систематически используется (в разных вариантах) при анализе многих десятков и сотен лекарственных препаратов в контрольно-аналитических лабораториях.

Ниже в качестве примеров перечислены лишь некоторые лекарственные препараты (в основном субстанции), для которых определение потери массы при высушивании косвенным методом отгонки является одним из обязательных фармакопейных тестов (в скобках указаны температура (в градусах Цельсия) выдерживания до постоянной массы, в ряде случаев дополнительные условия, а также допустимая норма потери массы в процентах): адреналина гидротартрат (комнатная температура, в вакуум-эксикаторе над серной кислотой, потеря массы не более 0,5%), акрихин (105—110°, < 8), аминазин (100—105°, < 0,5), анальгин (100—105°, < 5,5), барбамил (100—105°, < 1,5), винилин (90—95°, 4 часа, < 15), витамин В₂ — рибофлавин (100—105°, < 1,5), витамин В₆ — пиридоксина гидрохлорид (100—105°, < 0,5), витамин В₁₂ — цианкобаламин (в вакууме при 105° и 5 мм рт. ст., < 12), гексанал (100—105°, < 1), глюкоза (100—105°, < 10), глютаминовая кислота (100—105°, < 0,5), дегидрохолевая кислота (100—105°, < 0,5), дегидрохолевой кислоты таблетки по 0,2 г (в вакууме при 110° и 15 мм рт. ст., < 8,5), дибазол (70—80°, < 1,5), димедрол (100—105°, < 0,5), желатин медицинский (100—110°, < 16), изониазид (100—105°, < 0,5), кальция лактат (120°, < 30), кодеин (100—105°, < 6), кодеина фосфат (100—105°, < 7,0), кодеина гидрохлорид (100—105°, < 0,5), кофеин (80°, < 0,5), ланолин безводный (100—105°, < 1), мезатон (100—105°, < 0,5), метилтестостерон (100—105°, < 1), метионин (100—105°, < 0,5), нафтизин (100—105°, < 0,5), никотинамид (100—105°, < 0,5), никотиновая кислота (100—105°, < 0,5), парасетамол (100—105°, < 0,5), прегнин (100—105°, < 0,5), преднизон (100—105°, < 0,5), рутин (135°, 6—9%), сарколизин (100—105°, < 6), сульгин (100—105°, 5—8), тетрациклина гидрохлорид (60°, в вакууме при 5 мм рт. ст., 3 часа, < 2), теобромин (100—105°, < 0,5), теофиллин (100—105°, < 9,5), фенацетин (100—105°, < 0,5), фталазол (100—105°, < 1,6), фтивазид (120°, < 7), фурадонин (100—105°, < 7,5), хинина дигидрохлорид (100—105°, < 3), эфедрина гидрохлорид (100—105°, < 0,5).

Приведенное выше впечатляющее число примеров позволяет судить о масштабе практического использования косвенных методов отгонки, разнообразии варьирования условий, примерном содержании летучих примесей в типичных лекарственных препаратах, подвергающихся анализу при контроле их качества.

Методы отгонки иногда применяют в сочетании с экстракцией. Определяемый компонент извлекают из водного раствора органическим экстрагентом (например, хлороформом) в органическую фазу, которую затем отделяют от водной фазы. Органический растворитель (экстрагент)

отгоняют и взвешивают полученный сухой остаток. Так анализируют ряд лекарственных препаратов, например, хинина гидрохлорид, хинина дигидрохлорид, натриевые соли барбитуратов, тиопентал натрия и др.

Расчет оптимальной массы исходной навески в косвенном методе отгонки. В косвенном методе отгонки, который, как показано выше, широко применяется для определения содержания летучих веществ в анализируемом образце, при выборе оптимальной массы m исходной навески для анализа обычно исходят из того, чтобы относительная (процентная) ошибка определения не превышала $\pm 0,2\%$ при условии взвешивания образца на аналитических весах до и после потери массы. Массу m исходной навески берут такой, чтобы как масса удаляемых летучих веществ, так и масса остатка после их удаления была бы не менее 0,1 г. При этом условии минимальную массу m исходной навески рассчитывают по формуле (2.1):

$$m = m(X) \cdot 100\% / W(X), \quad (2.1)$$

где $m(X)$ — масса удаляемых летучих веществ X , равная $\sim 0,1$ г; $W(X)$ — массовая доля (в процентах) летучих веществ X в навеске m , не превышающая $\sim 50\%$; $W(X) \leq 50\%$.

Приблизительное значение $W(X)$ должно быть известно.

Пример. Рассчитайте оптимальную массу m исходной навески пентагидрата сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которую необходимо взять для определения содержания воды в этом соединении косвенным методом отгонки.

Решение. Расчет массы m проводим по формуле (2.1):

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100\% / W(\text{H}_2\text{O}).$$

Согласно изложенному, $m(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ г. Найдем $W(\text{H}_2\text{O})$:

$$W(\text{H}_2\text{O}) = 5M(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100\% / M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 5 \cdot 18 \cdot 100\% / 249,7 = 36,04\%.$$

Окончательно

$$m = 0,1 \cdot 100\% / 36,04 = 0,2775 \text{ г.}$$

Таким образом, оптимальная масса исходной навески не должна быть меньше $\sim 0,28$ г.

На практике иногда для определения потери массы летучих веществ в объектах, содержащих даже всего около 0,5% (массовая доля) удаляющихся при высушивании компонентов, берут навеску анализируемого образца с небольшой массой около ~ 1 г. Так поступают, например, в фармакопейном анализе при контроле качества лекарственных препаратов на содержание летучих примесей и влаги.

Оценим относительную (процентную) ошибку ϵ такого определения. Величина ее определяется ошибкой взвешивания на аналитических весах

($\pm 0,0002$ г для *одного* взвешивания), массой исходной навески m , взятой для анализа, и массой $m(X)$ примесей X , улетучивающихся при проведении анализа.

Навеска взвешивается на аналитических весах два раза — до и после потери массы. Следовательно, ошибка взвешивания на аналитических весах составляет $\Delta m = \pm(2 \cdot 0,0002) = \pm 0,0004$ г. Она равна, очевидно, абсолютной ошибке определения.

Если $m = 1$ г, то при содержании летучих веществ $W(X) = 0,5\%$ величина $m(X)$ будет равна $m(X) = 1 \cdot 0,5/100 = 0,0050$ г. Следовательно, относительная ошибка определения ϵ составит

$$\epsilon = \Delta m \cdot 100\% / m(X) = 0,0004 \cdot 100 / 0,0050 = 8\%$$

от массы летучих веществ, содержащихся в анализируемом объекте.

Таким образом, при содержании летучих компонентов около 0,5% в навеске массой 1 г ошибка анализа составит около 8%, т. е. значительную величину.

При большей массе навески ошибка анализа уменьшается (см. выше).

Методы выделения. Определяемый компонент выделяют (обычно из раствора), например, при электролизе на одном из электродов (электрогравиметрический метод). Затем электрод с выделившимся веществом промывают, высушивают и взвешивают. По увеличению массы электрода с веществом находят массу выделившегося на электроде вещества. Так анализируют сплавы золота и меди: сплав переводят в раствор и после отделения золота определяют оставшуюся в растворе медь(II) электрогравиметрически.

Термогравиметрические методы. Эти методы основаны на измерении массы анализируемого вещества при его непрерывном нагревании в заданном температурном интервале (чаще всего от комнатной температуры до заданной). Измерения обычно проводят на специальных приборах — *дериватографах*, снабженных специальными термовесами непрерывного взвешивания, электропечью для нагревания образца, термopарами для измерения температуры, эталоном для сравнения и самописцем, который непрерывно записывает изменение массы нагреваемого вещества.

В типичном эксперименте навеску анализируемого вещества помещают в платиновый тигель (или тигель из другого материала), находящийся на термовесах непрерывного взвешивания внутри дериватографа, и нагревают тигель с содержимым с заданной скоростью повышения температуры. Изменение массы анализируемого образца автоматически фиксируется на бумаге самописцем в виде кривой изменения массы — *термогравиграммы* в координатах время (чаще всего) или температура (ось абсцисс) — потеря массы (ось ординат) — см. ниже рис. 2.1. Нагревание осуществляют либо на воздухе, либо в атмосфере инертного газа, например азота.

Большинство веществ при нагревании подвергаются тем или иным термическим превращениям — может происходить обезвоживание, плавление, изомеризация, разложение, окисление и т. д. в зависимости от природы вещества, температуры, состава атмосферы, в которой осуществляется нагревание. Эти термические превращения, как правило, происходят не непрерывно, а ступенчато, в очень узком температурном интервале, лишь при достижении некоторой температуры. Термические превращения часто сопровождаются изменением массы вещества (за исключением плавления, изомеризации и т. п. процессов, протекающих без изменения массы). Изменение массы анализируемого образца записывается самописцем в виде более или менее четкой ступени на термогравиграмме. Таких ступеней может быть несколько. По окончании эксперимента определяют изменение массы на каждой ступени термических превращений и интерпретируют природу термических эффектов — проводят *расшифровку термогравиграмм*. Очень часто таким путем определяют содержание воды и других составляющих в анализируемом веществе.

Обычно одновременно с записью термогравиграмм (кривые ТГ) самописец дериватографа фиксирует также кривую изменения температуры (кривую Т); кривую регистрации тепловых эффектов (эндотермических и экзотермических), которые сопровождают термические превращения как с изменением, так и без изменения массы (кривую ДТА — дифференциально-термического анализа, или просто *термограмму*); дифференциальную термогравиметрическую кривую изменения массы (кривую ДТГ); иногда фиксируются и некоторые другие кривые, характеризующие динамику термических превращений. В целом такое исследование называют *термическим анализом* (отметим, что в физической химии под термическим анализом подразумевают также получение термических кривых, по которым строят диаграммы плавкости).

При расшифровке термогравиграмм часто получают ИК-спектры поглощения исходного анализируемого вещества и продуктов его термических превращений. Вначале получают ИК-спектр поглощения исходного вещества, термограмму и термогравиграмму этого вещества, а также ИК-спектр поглощения конечного продукта термических превращений — остатка в тигле после завершения процесса нагревания и последующего охлаждения до комнатной температуры. По термограмме и термогравиграмме определяют наличие термоэффектов и соответствующие им температуры. Затем в отдельных экспериментах осуществляют нагревание исходного вещества до температуры того или иного зафиксированного на термограмме эффекта либо непосредственно в дериватографе, либо в термостате (в сушильном шкафу) до постоянной массы (при температуре данного термоэффекта), после чего остаток охлаждают до комнатной температуры и записывают его ИК-спектр поглощения. По полученным

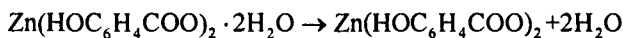
спектрам судят о том, какое вещество образуется на той или иной ступени термических превращений.

Термогравиметрические методы чаще всего используют для анализа неорганических и координационных соединений, например для определения содержания воды, реже — в анализе органических веществ.

Пример. Термогравиметрический анализ салицилатного комплекса цинка состава $\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

При непрерывном нагревании этого соединения на воздухе от комнатной температуры до $\sim 1000^\circ\text{C}$ на термогравиметрической (рис. 2.1) фиксируются три эффекта потери массы — около ~ 80 — 110°C (эндотермический, максимальная потеря массы наблюдается около $\sim 90^\circ\text{C}$), ~ 190 — 250°C (эндотермический, максимальная потеря массы около $\sim 230^\circ\text{C}$) и ~ 410 — 480°C (экзотермический, максимальная потеря массы около $\sim 460^\circ\text{C}$), при которых теряются соответственно $\Delta m_1 = 9,59\%$, $\Delta m_2 = 36,77\%$ и $\Delta m_3 = 31,98\%$ от массы исходного вещества. При дальнейшем нагревании выше 500°C потеря массы уже не наблюдается.

Расшифровка термогравиметрической (кривая ТГ на рис. 2.1) и термограммы (кривая ДТА на рис. 2.1) с использованием ИК-спектров поглощения исходного комплекса и продуктов его термолитиза показала, что при первом термоэффекте (~ 80 — 110°C) исходное соединение обезвоживается:



При втором термоэффекте (~ 190 — 250°C) теряется одна молекула салициловой кислоты:



При третьем термоэффекте (~ 410 — 490°C) происходит окислительное разложение (окисление — за счет кислорода воздуха) моносалицилата цинка, образовавшегося на второй стадии, с выделением диоксида углерода и паров воды; твердый остаток представляет собой чистый оксид цинка:

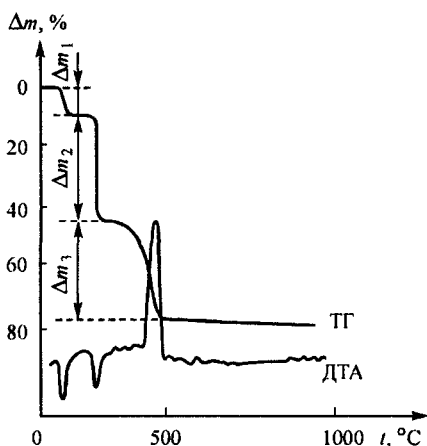
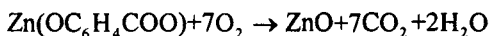


Рис. 2.1. Термогравиметрическая (ТГ) и термограмм (ДТА) салицилатного комплекса цинка $\text{Zn}(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Δm , % — потеря массы в процентах от исходной навески (100 мг) комплекса. Минимумы на кривой ДТА соответствуют эндотермическим термоэффектам, максимум — экзотермическому термоэффекту

Отметим, что, как следует из вышеизложенного, в методах термogrавиметрии определяемый компонент не отделяют из анализируемого образца, а исследуют сам анализируемый образец. Поэтому эти методы условно (и не всегда) включают в рассматриваемую классификацию гравиметрических методов анализа.

2.3. Метод осаждения

Метод осаждения — один из самых распространенных и основательно разработанных в гравиметрическом анализе.

2.3.1. Основные этапы гравиметрического определения

К основным этапам гравиметрического анализа в методе осаждения в общем случае относятся следующие:

- расчет массы навески анализируемой пробы и объема (или массы) осадителя;
- взвешивание (взятие) навески анализируемого образца;
- растворение навески анализируемого образца;
- осаждение, т. е. получение *осаждаемой формы* определяемого компонента;
- фильтрование (отделение осадка от маточного раствора);
- промывание осадка;
- высушивание и (при необходимости) прокаливание осадка до постоянной массы, т. е. получение *гравиметрической формы*; взвешивание гравиметрической формы;
- расчет результатов анализа, их статистическая обработка и представление.

Рассмотрим кратко каждую из этих операций.

2.3.2. Расчет массы навески анализируемой пробы и объема (массы) осадителя

Масса навески, предназначенной для анализа и, следовательно, для взвешивания на аналитических весах, берется не произвольно. Если масса навески взята слишком малой, то *относительные* потери при последующих операциях могут привести к заметной относительной ошибке анализа. Если, напротив, навеска взята слишком большой, то при получении осаждаемой формы образуется значительная масса осадка, что за-

трудняет его фильтрование и промывание, способствует сосаждению из раствора значительных количеств примесей, увеличивает продолжительность анализов и расход реактивов.

Поэтому требуется оценить оптимальную массу навески.

При расчете оптимальной массы навески анализируемого вещества учитывают возможную массовую долю определяемого компонента в анализируемой пробе и в гравиметрической форме, массу гравиметрической формы, систематическую ошибку взвешивания на аналитических весах (обычно $\pm 0,0002$ г), характер получаемого осадка — аморфный, мелкокристаллический, крупнокристаллический.

Часто исходят из того, чтобы относительная ошибка гравиметрического анализа не превышала $\pm 0,2\%$. Используют такие методики анализа, при которых основной вклад в ошибку анализа вносит погрешность взвешивания на аналитических весах, тогда как ошибки, связанные с растворимостью осадка в маточном растворе, с потерями при его промывании, были бы меньше погрешности взвешивания на аналитических весах.

Относительная ошибка ε взвешивания на аналитических весах определяется соотношением (2.2)

$$\varepsilon = \Delta m \cdot 100\% / m, \quad (2.2)$$

где $\Delta m = 0,0002$ г, m — навеска анализируемого вещества в граммах. Поскольку относительная ошибка гравиметрического анализа не должна превышать по абсолютной величине $0,2\%$, а она определяется относительной погрешностью взвешивания, то $\varepsilon = 0,2\%$ (не больше). Тогда, согласно (2.2),

$$0,2\% = 0,0002 \cdot 100\% / m.$$

Следовательно, оптимальная масса m навески, при которой допустима относительная ошибка гравиметрического анализа не более $\pm 0,2\%$, должна быть не меньше чем

$$m = 0,0002 \cdot 100\% / 0,2 = 0,1 \text{ г.}$$

Конечно, в соответствии с (2.2) чем больше масса m , тем меньше относительная ошибка анализа. Однако брать слишком большую навеску не рекомендуется по причинам, упоминавшимся выше.

В методе осаждения взвешивают не только исходную навеску определяемого вещества, но и конечную навеску гравиметрической формы, масса которой в соответствии с изложенным выше также должна быть не меньше $0,1$ г. Это условие необходимо иметь в виду при расчете массы исходной навески анализируемого вещества.

На практике при расчете оптимальной массы исходной навески исходят из того, чтобы оптимальная масса конечной гравиметрической формы была бы не меньше $0,1$ г.

В результате обобщения многочисленных исследований было рекомендовано задавать оптимальную массу гравиметрической формы следующей:

для объемистых аморфных осадков — около 0,1 г,

для кристаллических осадков — от 0,1 до 0,5 г (для легких осадков — от 0,1 до 0,2 г, для тяжелых осадков — от 0,4 до 0,5 г).

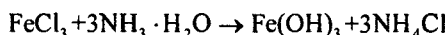
Зная требуемую массу гравиметрической формы, ее состав, а также примерное содержание определяемого компонента в исходной анализируемой пробе, можно рассчитать массу исходной навески в каждом конкретном случае.

Обычно масса исходной навески указывается в методике анализа.

Проиллюстрируем сказанное простыми примерами.

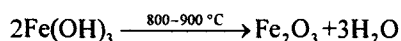
Пример 1. Расчет массы исходной навески при гравиметрическом определении железа(III) в хлориде $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ осаждением раствором аммиака в виде гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (осаждаемая форма) с последующим прокаливанием осаждаемой формы до Fe_2O_3 (гравиметрическая форма).

Получение осаждаемой формы:



Осаждаемая форма представляет собой аморфный сильно гидратированный осадок гидроксида железа(III), практически нерастворимый в воде.

Получение гравиметрической формы:



В соответствии с изложенным выше (осадок аморфный) задаваемую массу гравиметрической формы примем равной $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,1$ г.

Число атомов железа(III) в одном моле гравиметрической формы равно двум, а в одном моле исходного хлорида железа(III) — единице. Следовательно, число молей хлорида железа(III) в исходной навеске должно быть в два раза больше числа молей оксида железа(III) в навеске гравиметрической формы. Тогда масса исходной навески хлорида железа(III) будет равна:

$$\begin{aligned} m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) &= 2m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \\ &= 2 \cdot 0,1 \cdot 270,3 / 159,7 \approx 0,340 \text{ г.} \end{aligned}$$

Таким образом, масса исходной навески хлорида железа(III) не должна быть меньше ~0,340 г.

Пример 2. Расчет массы исходной навески при гравиметрическом определении бария в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в виде хромата бария BaCrO_4 (гравиметрическая форма). Осаждаемая форма — также хромат бария — представляет собой мелкокристаллический осадок.

В соответствии с изложенным ранее задаваемую массу гравиметрической формы примем равной $m(\text{BaCrO}_4) = 0,3$ г (поскольку осадок — мелкокристаллическое вещество).

Масса исходной навески нитрата бария $m[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ равна произведению числа молей n нитрата бария, содержащихся в этой навеске, на молярную массу нитрата бария $M[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$:

$$m[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = nM[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$$

Число молей нитрата бария в исходной навеске равно числу молей хромата бария в гравиметрической форме, т. е.

$$n = m(\text{BaCrO}_4)/M(\text{BaCrO}_4)$$

Тогда окончательно

$$\begin{aligned} m[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] &= m(\text{BaCrO}_4) \cdot M[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]/M(\text{BaCrO}_4) = \\ &= 0,3 \cdot 261,3/253,3 \approx 0,31 \text{ г.} \end{aligned}$$

Таким образом, масса исходной навески нитрата бария не должна быть меньше $\sim 0,31$ г.

В общем случае нижний предел оптимальной массы m исходной навески анализируемого вещества (в граммах) рассчитывают по формуле (2.3):

$$m = 100m(\text{ГФ}) F/W(X), \quad (2.3)$$

где $m(\text{ГФ})$ — масса гравиметрической формы в граммах; F — гравиметрический фактор (фактор пересчета, аналитический множитель), $W(X)$ — массовая доля (в %) определяемого компонента в анализируемом веществе.

Гравиметрический фактор F численно равен массе определяемого компонента в граммах, соответствующей одному грамму гравиметрической формы.

Гравиметрический фактор рассчитывается по формуле (2.4) как отношение молярной массы $M(X)$ определяемого компонента X к молярной массе гравиметрической формы $M(\text{ГФ})$, умноженное на число n молей определяемого компонента, из которого получается один моль гравиметрической формы:

$$F = nM(X)/M(\text{ГФ}). \quad (2.4)$$

Так, если из двух молей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получается один моль гравиметрической формы Fe_2O_3 , то $n = 2$. Если из одного моля $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ получают один моль гравиметрической формы BaCrO_4 , то $n = 1$.

В табл. 2.1 приведены в качестве примеров величины гравиметрического фактора для ряда гравиметрических форм.

Расчет количества (объема или массы) осадителя ведут с учетом возможного содержания определяемого компонента в анализируемой пробе. Для увеличения полноты выделения осадка применяют умеренный избыток осадителя. Большой избыток осадителя брать не рекомендуется

Таблица 2.1. Гравиметрические (аналитические) факторы F для пересчета массы гравиметрической формы $m(\Gamma\Phi)$ в массу $m(X)$ определяемого компонента X : $m(X) = Fm(\Gamma\Phi)$

X	Гравиметрическая форма	F
Li	Li_3PO_4	$3M(\text{Li})/M(\text{Li}_3\text{PO}_4) = 0,1798$
K	K_2PtCl_6	$2M(\text{K})/M(\text{K}_2\text{PtCl}_6) = 0,1609$
Mg	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2M(\text{Mg})/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,2184$
Mg	$\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ — оксихинолят	$M(\text{Mg})/M[\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2] = 0,07775$
Ca	CaO	$M(\text{Ca})/M(\text{CaO}) = 0,7147$
Ca	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$M(\text{Ca})/M(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,2743$
Ca	CaSO_4	$M(\text{Ca})/M(\text{CaSO}_4) = 0,2944$
Sr	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$M(\text{Sr})/M(\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,4524$
Ba	BaSO_4	$M(\text{Ba})/M(\text{BaSO}_4) = 0,5884$
Al	Al_2O_3	$2M(\text{Al})/M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5293$
Cu	$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ — оксихинолят	$M(\text{Cu})/M[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2] = 0,1806$
Ag	AgCl	$M(\text{Ag})/M(\text{AgCl}) = 0,7526$
Zn	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2M(\text{Zn})/M(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,4292$
Cr	BaCrO_4	$M(\text{Cr})/M(\text{BaCrO}_4) = 0,2053$
Fe	Fe_2O_3	$2M(\text{Fe})/M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,6994$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)/3M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,9666$
Ni	$\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ — бисдиметилглиоксимат	$M(\text{Ni})/M(\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4) = 0,2031$
P	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$M(\text{P})/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,2783$
P_2O_5	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$M(\text{P}_2\text{O}_5)/M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,6378$
SO_4	BaSO_4	$M(\text{SO}_4)/M(\text{BaSO}_4) = 0,4116$
Cl	AgCl	$M(\text{Cl})/M(\text{AgCl}) = 0,2774$
Br	AgBr	$M(\text{Br})/M(\text{AgBr}) = 0,4255$
H_2SO_4	BaSO_4	$M(\text{H}_2\text{SO}_4)/M(\text{BaSO}_4) = 0,4202$
SCN	AgSCN	$M(\text{SCN})/M(\text{AgSCN}) = 0,3500$

во избежание загрязнения осадка избыточным осадителем. Если осадитель летуч — удаляется при нагревании осадка (например, осадитель — раствор HCl), то берут двух-трехкратный его избыток по сравнению со стехиометрическим (т. е. соответствующим уравнению реакции образования осадка). Если осадитель нелетуч (например, раствор хлорида бария BaCl_2), берут меньший его избыток — примерно полтора-двакратный.

Основные требования, предъявляемые к осадителю.

1) Осадитель должен быть специфичным, селективным по отношению к осаждаемому иону.

2) Осадитель должен быть по возможности летучим, т. е. должен легко удаляться при нагревании или прокаливании осаждаемой формы.

Так, например, катионы бария осаждаются из водного раствора в форме сульфата бария при прибавлении раствора серной кислоты, растворов сульфатов натрия, калия и других растворимых сульфатов. Примеси сорбированной осадком серной кислоты удаляются при последую-

шем нагревании и прокаливании осадка сульфата бария, тогда как сорбированные примеси сульфатов натрия или калия не удаляются. Поэтому для осаждения бария в виде сульфата бария следует применять раствор серной кислоты, а не растворы сульфатов металлов.

К важнейшим неорганическим осадителям относятся растворы HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH , NH_3 , AgNO_3 , BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и др.

В качестве органических осадителей применяют растворы диметилглиоксима, 1-нитрозо-2-нафтола, 8-оксихинолина, щавелевой кислоты и т. д.

Применение органических осадителей, образующих с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения, обладает рядом преимуществ по сравнению с использованием типичных неорганических осадителей.

1) Внутрикомплексные соединения металлов, как правило, обладают незначительной растворимостью в воде, что обеспечивает высокую полноту осаждения определяемого катиона металла.

2) Адсорбционная способность осадков внутрикомплексных соединений, имеющих молекулярную кристаллическую решетку, ниже адсорбционной способности неорганических осадков с ионной структурой. Поэтому осадки внутрикомплексных соединений адсорбируют из раствора меньше примесей и получаются более чистыми.

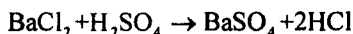
3) Возможно селективное или даже специфическое осаждение того или иного катиона металла из раствора в присутствии других катионов.

4) Благодаря сравнительно большой молекулярной массе внутрикомплексных соединений относительная ошибка определения понижается (уменьшается значение гравиметрического фактора F) по сравнению с использованием неорганических осадителей с невысокой молекулярной массой.

Расчет объема раствора осадителя проводят, исходя из требуемого количества осадителя и его концентрации. Как отмечено выше, применяют избыток осадителя. При этом масса осаждаемого вещества, остающаяся в растворе вследствие некоторой (пусть и незначительной) его растворимости, не должна, как правило, превышать 0,0002 г, т. е. ошибки взвешивания на аналитических весах. В противном случае необходимо вносить поправки на потери определяемого компонента вследствие частичного растворения осадка.

Пример. Рассчитаем количество осадителя и оптимальный объем раствора осадителя для гравиметрического определения серной кислоты в виде сульфата бария BaSO_4 (осаждаемая и гравиметрическая форма). Ориентировочная масса серной кислоты в растворе объемом 100 мл около 0,2 г: $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ г. Осадитель — водный 0,2 моль/л раствор хлорида бария BaCl_2 .

При прибавлении раствора осадителя к анализируемому раствору серной кислоты выделяется белый мелкокристаллический осадок сульфата бария (осаждаемая форма):



Осадок (после его созревания под маточным раствором) отделяют, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают.

Решение. 1) Рассчитаем приблизительное количество $n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ серной кислоты в анализируемом растворе:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 / 98,08 \approx 0,002 \text{ моль.}$$

2) Рассчитаем объем $V(\text{BaCl}_2)$ 0,2 моль/л раствора хлорида бария, необходимый для стехиометрического превращения всей серной кислоты в сульфат бария. Количество хлорида бария, требуемое для связывания 0,002 моля серной кислоты, также равно 0,002 моля, что следует из стехиометрии реакции.

В 1000 мл 0,2 моль/л раствора BaCl_2 содержится 0,2 моля BaCl_2 .

В $V(\text{BaCl}_2)$ мл 0,2 моль/л того же раствора содержится 0,002 моля BaCl_2 .

Следовательно,

$$V(\text{BaCl}_2) = 0,002 \cdot 1000 / 0,2 = 10 \text{ мл.}$$

3) Поскольку осадитель — хлорид бария — нелетучее вещество, то в соответствии с изложенным выше следует брать примерно полутора-кратный его избыток, т. е. оптимальный объем раствора осадителя равен $1,5 \cdot 10 \text{ мл} = 15 \text{ мл}$.

В приведенном примере была известна молярная концентрация раствора осадителя. Если же задается не молярная концентрация, а массовая доля осадителя в растворе, то для расчета количества осадителя и объема раствора осадителя необходимо знать плотность раствора осадителя.

Другой пример расчета количества и объема осадителя приведен далее в разделе 2.5.1 (пример 5).

2.3.3. Взвешивание (взятие) навески

Взвешивание исходной навески анализируемого вещества проводят на аналитических весах с погрешностью взвешивания, чаще всего равной $\pm 0,0002 \text{ г}$. Обычно навеску помещают в чистый сухой стеклянный бюкс, предварительно взвешенный на тех же аналитических весах. Иногда навеску вначале взвешивают на технических или аптечных весах и уже после этого — на аналитических весах. По разности масс бюкса с навеской и пустого бюкса вычисляют массу навески.

2.3.4. Растворение навески

Навеску растворяют в подходящем растворителе в условиях, предусмотренных методикой анализа. Наиболее часто в качестве растворителя

применяют дистиллированную воду или водные растворы кислот. Если в качестве растворителя используют дистиллированную воду, то в оптимальном варианте берут 100—150 мл воды.

2.3.5. Осаждение (получение осаждаемой формы)

Эта операция — одна из важнейших в методе осаждения.

Основные цели при получении осаждаемой формы состоят в том, чтобы свести к минимуму потери за счет растворения осадка в маточном растворе; чтобы осадок не содержал примесей других веществ (вследствие их адсорбции на осадке, окклюзии, соосаждения); чтобы частицы осадка были бы достаточно крупными, не проходили через поры фильтра и не забивали их.

В методе осаждения приходится сталкиваться с кристаллическими и аморфными осадками, хотя провести четкую границу между теми и другими затруднительно.

Кристаллические осадки состоят из более крупных частиц, чем аморфные, меньше сорбируют примесей из раствора, легче фильтруются. Поэтому в большинстве случаев (когда это возможно) стараются получить не аморфные, а кристаллические осадки, по возможности крупнокристаллические, проводя осаждение в условиях, благоприятствующих образованию таких осадков.

Требования к осаждаемой форме

1) Определяемый компонент должен переходить в осадок количественно. Растворимость осадка должна быть незначительной: масса растворившегося осадка не должна превышать ошибку взвешивания на аналитических весах, т. е. 0,0002 г. Поэтому, при прочих равных условиях, в качестве осаждаемой формы следует выбирать наименее растворимую.

Так, например, сульфат-ионы осаждаются из водных растворов в форме осадков CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 . Произведение растворимости этих сульфатов при комнатной температуре соответственно равно $2,5 \cdot 10^{-5}$; $3,2 \cdot 10^{-7}$; $1,1 \cdot 10^{-10}$; $1,6 \cdot 10^{-8}$. Наименьшей растворимостью обладает сульфат бария. Следовательно, в качестве осаждаемой формы нужно выбрать сульфат бария, т. е. проводить осаждение сульфат-ионов растворами солей бария.

2) Осадок не должен растворяться в избытке осадителя с образованием растворимых комплексных соединений.

3) Осадок не должен содержать посторонние примеси.

4) Осадок должен быть устойчивым к внешним воздействиям — не окисляться, не восстанавливаться и др.

5) Осаждаемая форма должна при высушивании или прокаливании нацело превращаться в гравиметрическую форму без потерь определяемого компонента.

б) Структура осадка должна обеспечивать оптимальное проведение фильтрования и промывания осадка от примесей. Наиболее удобны, как уже отмечалось, крупнокристаллические осадки, так как они не забивают поры фильтра, имеют малую поверхность (т. е. мало адсорбируют посторонние частицы из раствора), легко промываются.

Кроме перечисленных общих требований в аналитических методах могут указываться и некоторые другие, обусловленные спецификой анализа конкретного объекта.

Условия образования кристаллических и аморфных осадков. Из разбавленных растворов осадки не выпадают. В насыщенных растворах устанавливается гетерогенное равновесие между осадком и раствором, поэтому масса осадка остается неизменной. Осадок образуется только тогда, когда концентрация раствора становится выше концентрации насыщенного раствора, т. е. осадок выпадает из метастабильного пересыщенного раствора.

Пересыщенные растворы характеризуются *относительным пересыщением, или степенью пересыщения, P* в соответствии с уравнением (2.5):

$$P = (c - S)/S, \quad (2.5)$$

где c — концентрация данного пересыщенного раствора, S — равновесная концентрация насыщенного раствора (растворимость данного вещества). Очевидно, что $c > S$. Чем больше величина P , тем более пересыщенным является данный раствор.

Если величина P велика, то обычно образуется аморфный осадок; если величина P мала, то при прочих равных условиях образуется кристаллический осадок.

Пересыщенные растворы термодинамически неустойчивы (метастабильны) и рано или поздно самопроизвольно выделяют осадки растворенных веществ до тех пор, пока раствор станет насыщенным — перейдет в термодинамически устойчивое состояние. Границы (концентрационные и температурные условия) метастабильного существования пересыщенных растворов для различных сочетаний растворенных веществ и растворителей различны.

Процесс образования осадка сложный. Вначале появляются мелкие кристаллические зародыши — центры кристаллизации. Они возникают за счет собственно образования мельчайших зародышей кристаллов; однако образование зародышей инициируется также присутствием мелких частиц посторонних веществ (например, пылинок, мелких частиц стекла, образующихся при потирании стенки стеклянного сосуда стеклянной палочкой, и т. п.), которые практически всегда присутствуют в растворе. Возникшие мелкие центры кристаллизации могут либо снова раствориться, либо расти, увеличиваясь в размерах, — наблюдается рост кристаллов.

Скорость v_1 образования центров кристаллизации и скорость v_2 роста кристаллов по-разному зависят от степени пересыщения раствора P в соответствии с уравнениями (2.6) и (2.7):

$$v_1 = k_1 P^n, \quad (2.6)$$

$$v_2 = k_2 P, \quad (2.7)$$

где $n \approx 4$; k_1 и k_2 — коэффициенты, причем $k_1 < k_2$.

Согласно (2.6) и (2.7), при малой степени пересыщения $v_2 > v_1$, поэтому преобладает рост кристаллов, тогда как образование новых центров кристаллизации происходит медленнее. В этих условиях получают кристаллические осадки, частицы которых имеют сравнительно большие размеры.

Напротив, при высоких значениях степени пересыщения раствора P уже $v_1 > v_2$, т. е. доминирует образование новых центров кристаллизации; рост же кристаллов идет медленнее. В этих условиях получают либо аморфные, либо мелкокристаллические осадки, частицы которых имеют малые размеры, поэтому обладают повышенной адсорбционной способностью (адсорбируют примеси посторонних веществ из раствора), могут либо проходить через поры фильтра, либо забивать их, что в целом затрудняет проведение анализа и повышает ошибку гравиметрического определения.

При очень низкой растворимости осадка высокая степень пересыщения раствора достигается сразу, при прибавлении малых количеств осадителя. В этих условиях формируются коллоидные частицы (с размером порядка $\sim 10^{-7}$ см). При их коагуляции получают аморфные студенистые осадки. Такие осадки образуются, например, в следующих случаях:

<i>состав осадка</i>	<i>произведение растворимости</i>
Fe(OH)_3	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Al(OH)_3	$3,2 \cdot 10^{-34}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$

Обычно стараются проводить осаждение в таких условиях, когда степень пересыщения мала. Это достигается за счет медленного (по каплям) прибавления раствора осадителя (особенно в начале процесса осаждения), при интенсивном (но осторожном!) перемешивании всего раствора во избежание возникновения локальных областей с повышенной степенью пересыщения; за счет нагревания анализируемого раствора и раствора осадителя (при повышении температуры, как правило, возрастает растворимость осадка, поэтому мелкие частицы растворяются и затем осаждаются на поверхности более крупных центров кристаллизации); за счет введения веществ, увеличивающих растворимость осадка (например,

иногда добавляют небольшое количество кислоты), что также приводит к растворению мелких и росту более крупных кристаллов.

Образовавшийся осадок находится в динамическом равновесии с маточным раствором. Он постоянно обменивается ионами с маточным раствором. Происходит самопроизвольный рост более крупных кристаллов за счет растворения мелких частиц, совершенствуется кристаллическая структура осадка, сокращается его удельная поверхность, вследствие чего десорбируются и переходят в раствор примеси поглощенных ранее веществ, а окклюдированные (захваченные при выпадении осадка) капельки растворителя (раствора) высвобождаются из осадка. Эти процессы, как правило, ускоряются при повышении температуры. В целом подобное преобразование осадка обычно называют *созреванием осадка*.

Для созревания и формирования хорошо фильтрующихся кристаллических осадков их после выпадения из раствора оставляют на некоторое время (от нескольких часов до нескольких десятков часов) вместе с маточником. Время созревания кристаллических осадков можно сократить, нагревая раствор с осадком.

Учитывая изложенное, можно указать на следующие основные условия получения кристаллических осадков в гравиметрическом методе осаждения.

1) Осаждение следует вести из разбавленного анализируемого раствора разбавленным раствором осадителя.

2) Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям (особенно в начале осаждения), при непрерывном осторожном перемешивании раствора.

3) Осаждение следует вести из горячего анализируемого раствора горячим раствором осадителя.

4) В некоторых случаях осаждение полезно вести в присутствии веществ (например, небольших количеств кислоты), слегка повышающих растворимость осадка, но не образующих с ним растворимые комплексные соединения.

5) Выпавший осадок оставляют на некоторое время вместе с маточником для созревания осадка.

Однако в гравиметрическом анализе не всегда имеют дело только с кристаллическими осадками. Так, при определении железа(III) или алюминия получают объемистые аморфные, сильно гидратированные осадки гидроксидов железа(III) или алюминия. Обладая развитой поверхностью, такие осадки способны адсорбировать примеси из раствора. Кроме того, они склонны к образованию коллоидных растворов. Для предотвращения образования коллоидных растворов (для коагуляции коллоидных частиц) в анализируемый раствор вводят электролит-коагулятор и повышают температуру.

При длительном выдерживании с маточным раствором аморфные осадки часто подвергаются старению, изменяя до некоторой степени свои

свойства, вследствие чего плохо фильтруются. Правда, иногда их оставляют на какое-то время вместе с маточником для созревания осадка (что обязательно оговаривается в соответствующей методике анализа). При промывании аморфных осадков возможна их пептизация и частичная потеря вместе с промывной жидкостью, поэтому их промывают горячей водой, иногда содержащей электролиты, препятствующие пептизации осадка.

Если в качестве осаждаемой формы образуется аморфный осадок, то его стремятся получить как можно более плотным, с тем чтобы улучшить его фильтрование и уменьшить потери при его промывании.

Условия получения аморфных осадков

1) К горячему концентрированному анализируемому раствору прибавляют горячий концентрированный раствор осадителя. В этих условиях происходит коагуляция коллоидных частиц и осадки получают более плотными.

2) Горячий раствор осадителя прибавляют быстро, что уменьшает вероятность образования коллоидных растворов.

3) При необходимости в раствор вводят электролит-коагулятор.

4) Избегают длительного выдерживания осадка с маточным раствором.

Обычно условия осаждения (получения осаждаемой формы) подробно регламентируются методикой анализа.

2.3.6. Фильтрование и промывание осадка

Отделение осадка от маточного раствора фильтрованием проводят после его созревания (кристаллические осадки) или сразу после осаждения (аморфные осадки).

Фильтрование проводят с использованием стеклянных или беззольных бумажных (чаще всего) фильтров.

Бумажные беззольные фильтры имеют разную плотность и размеры пор, что обозначается разным цветом надписей на упаковках фильтров или цветом ленты (полосы) на пачке с фильтрами. Наиболее плотные фильтры снабжаются синей лентой, фильтры средней плотности — белой, наименее плотные — черной или красной. Наиболее плотные фильтры и фильтры средней плотности используют для фильтрования кристаллических осадков, наименее плотные — для фильтрования аморфных осадков. Обычный диаметр круглых беззольных фильтров фабричного производства составляет 6, 7, 9 и 11 см. Беззольные бумажные фильтры при сгорании и прокаливании образуют остаток — золу, масса которой меньше ошибки взвешивания на аналитических весах и поэтому обычно не учитывается при измерении массы гравиметрической формы.

При фильтровании вначале пропускают через фильтр прозрачный надосадочный раствор. Оставшийся осадок обычно промывают вначале непосредственно в стакане, в котором проводили осаждение, сливая на фильтр промывную жидкость вместе с частицами осадка, а затем количественно переносят на фильтр весь осадок. На фильтре осадок также промывают несколькими порциями промывной жидкости. Состав промывной жидкости (горячая, холодная вода или раствор какого-то вещества) и условия промывания указываются в аналитической методике.

При необходимости учитывают потери осадка за счет его растворения в маточном растворе и в промывной жидкости, для чего требуется знать объем маточного раствора, промывной жидкости и растворимость (концентрацию насыщенного раствора) осаждаемой формы. Примеры подобных расчетов приведены далее в разделе 2.5.1 (примеры 6—8).

2.3.7. Получение гравиметрической формы

Осадок (осаждаемая форма) после его перенесения на фильтр и промывания высушивают вместе с фильтром в сушильном шкафу при температуре около 100°C. Сухой фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель (чаще всего фарфоровый) и озолют в пламени газовой горелки, следя за тем, чтобы фильтр тлел, но не воспламенялся (во избежание потерь осадка при сгорании фильтра). По окончании обеззоливания тигель с осадком обычно прокаливают в муфельной печи до постоянной массы при температуре, зависящей от природы осадка.

Например, сульфат бария BaSO_4 прокаливают при 700—900 °C; при этом состав осадка не изменяется, а удаляются только примеси. Гидроксид железа(III) прокаливают при 800—900 °C; осаждаемая форма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ переходит в гравиметрическую Fe_2O_3 . Осадок CaSO_4 прокаливают около 900 °C; при этом его состав не изменяется.

Гравиметрическая форма должна отвечать ряду требований, важнейшими из которых являются следующие.

Требования, предъявляемые к гравиметрической форме

1) Состав гравиметрической формы должен точно соответствовать ее стехиометрии (например, CaSO_4 , BaSO_4 , BiPO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и т. д.).

2) Гравиметрическая форма должна быть стабильной на воздухе, не разлагаться, не подвергаться окислительно-восстановительным процессам и т. п.

3) Гравиметрический фактор F должен иметь по возможности минимальное значение, так как при этом понижается относительная ошибка гравиметрического определения.

Взвешивание гравиметрической формы. Доведение гравиметрической формы до постоянной массы проводят в процессе прокаливании осадка. Для этого после первого прокаливании в течение времени, указанного в методике анализа (часто — около часа — полутора часов), тигель с осадком быстро переносят из муфельной печи в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры около получаса и взвешивают на аналитических весах. Затем прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до тех пор, пока разность двух последних взвешиваний не будет превышать ошибки взвешивания на аналитических весах ($\pm 0,0002$ г). Иногда аналитическая методика предусматривает менее жесткие требования к разности между двумя последними взвешиваниями (от 0,0003 до 0,0005 г).

2.3.8. Расчет результатов анализа

После измерения массы гравиметрической формы $m(\Gamma\Phi)$ рассчитывают содержание определяемого компонента в анализируемом образце, зная состав гравиметрической формы. Если известно значение гравиметрического фактора F , то массу определяемого компонента $m(X)$ в анализируемом образце рассчитывают по формуле (2.8):

$$m(X) = Fm(\Gamma\Phi). \quad (2.8)$$

2.4. Применение гравиметрического анализа

Как следует из вышеизложенного, методы гравиметрии применяются в количественном анализе самых различных объектов.

Косвенные методы отгонки широко используются для определения содержания летучих веществ, особенно в лекарственных препаратах (чаще всего в субстанциях), а также для определения сухого остатка в настойках и экстрактах. Гравиметрическое определение потери массы при высушивании лекарственных препаратов — это универсальный фармакопейный метод, применяемый при контроле качества многих лечебных средств.

Методы отгонки в сочетании с экстракцией применяют в количественном анализе органических лекарственных препаратов.

На основе методов осаждения разработаны гравиметрические способы и методики определения большинства катионов металлов, анионов, а также ряда органических веществ.

Гравиметрические методы используют при контроле качества лекарственных препаратов и лекарственного растительного сырья для опреде-

ления таких показателей, как содержание общей золы — зольного остатка после сжигания и прокаливания анализируемого образца, сульфатной золы, а также золы, нерастворимой в хлороводородной кислоте.

Термогравиметрия применяется в анализе неорганических, координационных и (реже) органических соединений, а также в сочетании с методами ИК-спектроскопии для выяснения природы и количественной характеристики процессов термических превращений различных веществ.

Электрогравиметрию используют в анализе металлов и сплавов.

2.5. Примеры и задачи к гл. 2

2.5.1. Примеры

1. Рассчитайте минимальную массу m исходной навески лекарственного препарата метформина гидрохлорида (субстанция), необходимую для определения содержания в нем летучих примесей X косвенным методом отгонки с относительной ошибкой определения не более $\pm 0,2\%$, если известно, что потеря массы при высушивании (удаление летучих веществ X) составляет $W(X) \approx 0,5\%$.

Решение. В соответствии с формулой (2.1) масса m исходной навески препарата равна

$$m = m(X) \cdot 100\% / W(X).$$

Согласно изложенному выше в тексте, масса $m(X)$ летучих веществ X равна $m(X) = 0,1$ г. Тогда

$$m = 0,1 \cdot 100 / 0,5 = 20 \text{ г.}$$

2. Рассчитайте массу кальция $m(\text{Ca})$ в исходной навеске, необходимую для гравиметрического определения кальция в виде сульфата кальция CaSO_4 (гравиметрическая форма) с относительной (процентной) ошибкой не более $\pm 0,2\%$. Осаждаемая форма — кристаллический осадок, поэтому масса гравиметрической формы $m(\text{CaSO}_4) = 0,3$ г. Гравиметрический фактор $F = 0,2944$ (табл. 2.1).

Решение. Поскольку известны масса гравиметрической формы и гравиметрический фактор, то согласно формуле (2.8)

$$m(\text{Ca}) = Fm(\text{CaSO}_4) = 0,2944 \cdot 0,3 = 0,08832 \approx 0,09 \text{ г.}$$

Содержание кальция в исходной анализируемой навеске должно быть не менее $\sim 0,09$ г.

3. Рассчитайте минимальную массу m исходной навески препарата алюминия при гравиметрическом определении алюминия в виде Al_2O_3 (гравиметрическая форма) при относительной ошибке определения не более $\pm 0,2\%$, если массовая доля алюминия в препарате составляет около 25%. Осаждаемая форма — объемистый аморфный осадок. Гравиметрический фактор $F = 0,5293$ (табл. 2.1).

Решение. Поскольку осаждаемая форма представляет собой объемистый аморфный осадок, то в соответствии с изложенным ранее минимальная масса гравиметрической формы должна быть равна $m(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 0,1$ г. Тогда, согласно формуле (2.8), минимальная масса алюминия в исходной навеске будет равна

$$m(\text{Al}) = Fm(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5293 \cdot 0,1 = 0,0529 \text{ г.}$$

Учитывая массовую долю алюминия в анализируемом препарате (25%), получаем минимальную массу m исходной навески:

$$m = 0,0529 \cdot 100 / 25 = 0,21 \text{ г.}$$

4. Рассчитайте оптимальную массу исходной навески сульфата натрия Na_2SO_4 для гравиметрического определения сульфат-ионов в виде BaSO_4 (гравиметрическая форма) с относительной ошибкой определения не выше $\pm 0,2\%$. Осаждаемая форма — кристаллический осадок.

Решение. В соответствии с изложенным ранее в случае кристаллического осадка масса гравиметрической формы составляет $0,1—0,5$ г. Если массу гравиметрической формы принять равной $m(\text{BaSO}_4) = 0,5$ г, то соответствующая ей масса исходной навески $m(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ будет равна

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5 \cdot M(\text{Na}_2\text{SO}_4) / M(\text{BaSO}_4) = 0,5 \cdot 142 / 233,4 = 0,3042 \approx 0,3 \text{ г.}$$

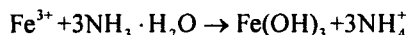
Если же принять $m(\text{BaSO}_4) = 0,1$ г, то тогда

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1 \cdot 142 / 233,4 = 0,0608 \approx 0,06 \text{ г.}$$

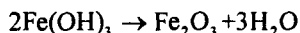
Следовательно, масса исходной навески сульфата бария должна составлять от $0,06$ г до $0,3$ г. В данном случае предпочтительно выбрать массу исходной навески около $0,3$ г, поскольку при более высокой массе навески относительная ошибка определения ниже, а в условии примера верхний предел выбора массы навески ничем не ограничен.

5. Рассчитайте объем раствора осадителя $9,87\%$ -ного водного раствора аммиака с плотностью $\rho = 0,958$ г/мл, необходимой для гравиметрического определения железа в виде Fe_2O_3 (гравиметрическая форма) в растворе соли железа(III). Осаждаемая форма — аморфный осадок гидроксида железа(III), практически нерастворимый в воде. Масса железа(III) в анализируемом растворе приблизительно равна $m(\text{Fe}) \approx 0,07$ г.

При прибавлении осадителя — раствора аммиака — к анализируемому раствору выпадает объемистый аморфный осадок гидроксида железа(III) — осаждаемая форма:



Осадок отделяют, промывают, высушивают, прокаливают до Fe_2O_3 (гравиметрическая форма)



и взвешивают гравиметрическую форму.

Решение. 1) Рассчитаем приблизительное количество $n(\text{Fe})$ железа(III) в растворе:

$$n(\text{Fe}) = m(\text{Fe}) / M(\text{Fe}) = 0,07 / 55,85 = 1,253 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

2) Рассчитаем стехиометрическое количество $n(\text{NH}_3)$ осадителя — аммиака исходя из вышеприведенного уравнения реакции:

$$n(\text{NH}_3) = 3n(\text{Fe}) = 3 \cdot 1,253 \cdot 10^{-3} = 3,759 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

3) Рассчитаем стехиометрическую массу осадителя $m(\text{NH}_3)$:

$$m(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3) = 3,759 \cdot 10^{-3} \cdot 17 \approx 0,0639 \text{ г.}$$

4) Рассчитаем стехиометрическую массу m раствора осадителя с массовой долей аммиака, равной 9,87%, исходя из пропорции:

в 100 г раствора содержится 9,87 г аммиака,

в m г раствора содержится 0,0639 г аммиака.

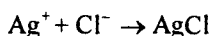
Отсюда $m = 100 \cdot 0,0639 / 9,87 \approx 0,65 \text{ г.}$

5) Рассчитаем стехиометрический объем V осадителя с плотностью $\rho = 0,958 \text{ г/мл:}$

$$V = m / \rho = 0,65 / 0,958 \approx 0,68 \text{ мл.}$$

6) Поскольку осадитель — летучее вещество и удаляется при высушивании и прокаливании осадка, то в соответствии с изложенным ранее следует брать двух-трехкратный избыток раствора осадителя по сравнению со стехиометрическим. Возьмем трехкратный избыток. Тогда оптимальный объем осадителя в рассматриваемом случае составит $3 \cdot 0,68 \approx 2 \text{ мл.}$

6. Катионы серебра Ag^+ стехиометрически осажжены из раствора эквивалентным количеством хлорид-ионов в виде осадка хлорида серебра:



Общий объем раствора после осаждения хлорида серебра равен 100 мл.

Рассчитайте массу серебра(I) $m(\text{Ag})$, оставшуюся в растворе. Произведение растворимости хлорида серебра $K_s^\circ(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Масса серебра(I) в растворе соответствует растворимости хлорида серебра. Рассчитаем молярную концентрацию серебра(I) $c(\text{Ag}^+)$ в растворе:

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_s^\circ(\text{AgCl})} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем массу серебра(I) в 0,100 л раствора:

$$m(\text{Ag}) = c(\text{Ag}^+) \cdot M(\text{Ag}^+) \cdot 0,100 = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 107,87 \cdot 0,100 \approx 0,00014 \text{ г.}$$

Поскольку $m(\text{Ag}) = 0,00014$ г меньше ошибки взвешивания на аналитических весах (0,0002 г), то осаждение серебра(I) из раствора можно считать полным.

7. Осадок сульфата бария, полученный при гравиметрическом определении серной кислоты, промыт 100 мл воды.

Рассчитайте массу бария, перешедшего в раствор при промывании осадка. Произведение растворимости сульфата бария $K_s^\circ(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Рассчитаем концентрацию катионов бария $c(\text{Ba}^{2+})$, считая раствор насыщенным:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = \sqrt{K_s^\circ(\text{BaSO}_4)} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем массу катионов бария $m(\text{Ba}^{2+})$, перешедших в 100 мл = 0,1 л воды:

$$m(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot M(\text{Ba}^{2+}) \cdot 0,1 = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 137,33 \cdot 0,1 \approx 0,00014 \text{ г.}$$

8. Катионы кадмия Cd^{2+} осадили из раствора соли кадмия в форме осадка малорастворимого сульфида кадмия CdS . Осадок отделили от маточного раствора объемом 300 мл и промыли 300 мл воды.

Рассчитайте массу катионов кадмия и массу осадка сульфида кадмия, потерянные при проведении анализа за счет растворения сульфида кадмия в маточном растворе и в промывной жидкости, считая, что маточный раствор и промывная жидкость (после ее контакта с осадком) представляют собой насыщенный водный раствор сульфида кадмия. Влиянием ионов, находящихся в маточном растворе, на растворимость сульфида кадмия пренебречь. Произведение растворимости сульфида кадмия $K_s^\circ(\text{CdS}) = 1,6 \cdot 10^{-28}$.

Решение. Найдём молярную концентрацию катионов кадмия $c(\text{Cd}^{2+})$ и сульфида кадмия $c(\text{CdS})$ исходя из произведения растворимости сульфида кадмия:

$$c(\text{CdS}) = c(\text{Cd}^{2+}) = \sqrt{K_s^\circ(\text{CdS})} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-28}} = 1,26 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем массу катионов кадмия $m(\text{Cd}^{2+})$ и сульфида кадмия $m(\text{CdS})$ в суммарном объеме V маточного раствора и промывной жидкости:

$$V = 300 \text{ мл} + 300 \text{ мл} = 600 \text{ мл} = 0,6 \text{ л},$$

$$m(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot M(\text{Cd}^{2+}) \cdot V = 1,26 \cdot 10^{-14} \cdot 112,4 \cdot 0,6 \approx 8,5 \cdot 10^{-13} \text{ г},$$

$$m(\text{CdS}) = c(\text{CdS}) \cdot M(\text{CdS}) \cdot V = 1,26 \cdot 10^{-14} \cdot 144,5 \cdot 0,6 \approx 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ г}.$$

Таким образом, потеря определяемого компонента за счет растворимости сульфида кадмия незначительна и намного меньше ошибки взвешивания на аналитических весах.

9. При гравиметрическом определении хлорид-ионов в образце хлорида натрия получили массу гравиметрической формы — хлорида серебра AgCl , равную $m(\text{AgCl}) = 0,2547 \text{ г}$.

Рассчитайте массу хлорид-ионов $m(\text{Cl}^-)$ и хлорида натрия $m(\text{NaCl})$ в анализируемом образце. Гравиметрический фактор для определения хлорид-ионов в форме AgCl равен $F = 0,2774$ (табл. 2.1).

Решение. Рассчитаем массу хлорид-ионов в анализируемом образце через гравиметрический фактор:

$$m(\text{Cl}^-) = Fm(\text{AgCl}) = 0,2774 \cdot 0,2547 = 0,0707 \text{ г}.$$

Рассчитаем массу хлорида натрия в анализируемом образце:

$$m(\text{NaCl}) = m(\text{Cl}^-) \cdot M(\text{NaCl}) / M(\text{Cl}^-) = 0,0707 \cdot 58,443 / 35,453 = 0,1165 \text{ г}.$$

10. При гравиметрическом определении фосфора в анализируемом образце фосфата получили массу гравиметрической формы — пирофосфата магния $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, равную $0,4895 \text{ г}$. Масса исходной навески равна $0,9952 \text{ г}$.

Рассчитайте содержание фосфора в пересчете на P_2O_5 , т. е. массу $m(\text{P}_2\text{O}_5)$, а также массу фосфора $m(\text{P})$ и массовую долю фосфора $W(\text{P})$ в процентах в анализируемом образце.

Гравиметрический фактор для определения P_2O_5 в форме пирофосфата магния равен $F_1 = 0,6378$, а для определения фосфора в той же форме равен $F_2 = 0,2783$ (табл. 2.1).

Решение. Рассчитаем массу P_2O_5 , соответствующую содержанию фосфора в анализируемом образце, через гравиметрический фактор F_1 :

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) = F_1 m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,6378 \cdot 0,4895 = 0,3122 \text{ г}.$$

Аналогично рассчитаем массу фосфора $m(\text{P})$ в анализируемом образце:

$$m(\text{P}) = F_2 m(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 0,2783 \cdot 0,4895 = 0,1362 \text{ г}.$$

Рассчитаем массовую долю фосфора $W(P)$, % в анализируемом образце массой $m = 0,9952$ г:

$$W(P), \% = m(P) \cdot 100\% / m = 0,1362 \cdot 100 / 0,9952 = 13,69\%.$$

2.5.2. Задачи

1. Рассчитайте минимальную массу исходной навески дигидрата хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, необходимую для определения содержания в нем кристаллизационной воды косвенным методом отгонки с относительной ошибкой определения не более $\pm 0,2\%$. *Ответ:* 0,6785 г.

2. Рассчитайте минимальную массу исходной навески лекарственного препарата пирасетама (субстанция), необходимую для определения содержания летучих веществ косвенным методом отгонки с относительной ошибкой не более $\pm 0,2\%$ и $\pm 8\%$, если потеря массы при высушивании (удаление летучих веществ) составляет около 0,5%. *Ответ:* 20 г (ошибка $\pm 0,2\%$) и 1 г (ошибка $\pm 8\%$).

3. Рассчитайте массу никеля в минимальной навеске образца препарата, содержащего никель, при гравиметрическом определении никеля в форме бисдиметилглиоксимата никеля(II) состава $NiC_8H_{14}N_4O_4$ (гравиметрическая форма) с относительной ошибкой определения не более $\pm 0,2\%$. Осадок — кристаллический, поэтому масса гравиметрической формы равна 0,2—0,3 г. Гравиметрический фактор $F = 0,2031$ (табл. 2.1). *Ответ:* 0,0406—0,0609 г.

4. Вычислите минимальную массу исходной навески препарата никеля, содержащего 10% никеля, при гравиметрическом определении никеля в форме бисдиметилглиоксимата никеля(II) с относительной ошибкой определения не более $\pm 0,2\%$. Используйте условия предыдущей задачи. *Ответ:* 0,406—0,609 г.

5. Рассчитайте минимальную массу железа(III), необходимую при его гравиметрическом определении в препарате железа в виде Fe_2O_3 (гравиметрическая форма) с относительной ошибкой определения не более $\pm 0,2\%$. Осаждаемая форма — объемистый аморфный осадок, поэтому масса гравиметрической формы равна 0,1 г. Гравиметрический фактор $F = 0,6994$ (табл. 2.1). *Ответ:* 0,0699 г.

6. Вычислите минимальную массу исходной навески препарата железа при гравиметрическом определении железа в виде Fe_2O_3 (гравиметрическая форма) с относительной ошибкой определения не более $\pm 0,2\%$, если массовая доля железа в препарате составляет 30%. Используйте условия предыдущей задачи. *Ответ:* 0,233 г.

7. Вычислите оптимальную массу исходной навески карбоната кальция $CaCO_3$ для гравиметрического определения кальция в виде CaO (гравиметрическая форма) с относительной ошибкой определения не более $\pm 0,2\%$. Осаждаемая форма — кристаллический осадок, поэтому для оптимальной массы гравиметрической формы можно принять $m(CaO) = 0,5$ г. *Ответ:* 0,8924 г.

8. Рассчитайте оптимальную массу исходной навески $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ для гравиметрического определения алюминия в виде оксихинолината (оксихинолята) алюминия $Al(C_9H_6ON)_3$ (гравиметрическая форма) с относительной ошибкой

определения не выше $\pm 0,2\%$. Осаждаемая форма, состав которой совпадает с составом гравиметрической формы, представляет собой кристаллический осадок, поэтому массу гравиметрической формы можно принять равной 0,5 г. *Ответ:* 0,3626 г.

9. Рассчитайте оптимальный объем осадителя — 1%-ного раствора диметилглиоксима $C_4H_8N_2O_2$ для гравиметрического определения никеля(II) в виде бисдиметилглиоксимата никеля(II) $NiC_8H_{14}N_4O_4$ (осаждаемая и гравиметрическая форма). Анализируемый раствор содержит массу никеля(II), равную приблизительно 0,025 г. Плотность раствора осадителя принять равной 1 г/см³. Оптимальный объем раствора осадителя берется в полуторакратном избытке по сравнению со стехиометрическим. *Ответ:* 14,84 мл.

10. Найдите оптимальный объем раствора осадителя — 5%-ного раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, необходимый для осаждения оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ из раствора, содержащего 0,1 г кальция. Плотность раствора оксалата аммония принять равной 1 г/см³. Оптимальный объем раствора осадителя берется в двукратном избытке по сравнению со стехиометрическим. *Ответ:* 14,2 мл.

11. Рассчитайте стехиометрический и оптимальный (трехкратный избыток) объем раствора осадителя — 5,65 моль/л раствора аммиака, необходимого для осаждения $Fe(OH)_3$ из раствора, содержащего 0,14 г железа(III). *Ответ:* 1,33 мл; 3,99 мл.

12. Рассчитайте стехиометрический и оптимальный (двукратный избыток) объем раствора осадителя — 1,2%-ного раствора HCl , необходимый для осаждения хлорида серебра $AgCl$ из раствора, содержащего около 0,15 г серебра(I). Плотность раствора осадителя принять равной 1 г/см³. *Ответ:* 4,23 мл; 8,46 мл.

13. Рассчитайте массу бромид-ионов, оставшихся в растворе объемом 100 мл после их осаждения в виде бромида серебра $AgBr$ эквивалентным количеством катионов серебра. Произведение растворимости бромида серебра равно $5,3 \cdot 10^{-13}$. *Ответ:* $6 \cdot 10^{-6}$ г.

14. Катионы магния Mg^{2+} осадил из раствора в виде осадка магнийаммонийфосфата $NH_4MgPO_4 \cdot xH_2O$. Осадок промыли 100 мл разбавленного раствора аммиака. Определите массу катионов магния, перешедших в раствор при промывании осадка. Произведение растворимости $K_s(NH_4MgPO_4) = 2,5 \cdot 10^{-11}$. Изменением растворимости магнийаммонийфосфата в воде за счет присутствия аммиака пренебречь. *Ответ:* 0,00015 г.

15. При гравиметрическом определении висмута(III) в виде ортофосфата висмута(III) $BiPO_4$ из объема раствора 250 мл получили осадок $BiPO_4$ (осаждаемая форма), который отделили от маточного раствора и промыли 100 мл воды. Определите массу висмута(III), потерянную вследствие растворения ортофосфата висмута(III) в маточном растворе и в промывной жидкости. Произведение растворимости ортофосфата висмута(III) $K_s(BiPO_4) = 1,3 \cdot 10^{-21}$. Изменением растворимости ортофосфата висмута(III) за счет влияния присутствующих в растворе ионов пренебречь. *Ответ:* $2,6 \cdot 10^{-10}$ г.

16. Катионы свинца Pb^{2+} осадил из раствора в виде осадка малорастворимого сульфида свинца(II) PbS . Осадок отделили от маточного раствора и промы-

ли 200 мл воды. Объем маточного раствора равен 300 мл. Определите массу осадка сульфида свинца PbS , потерянную за счет его растворения в маточном растворе и в промывной жидкости. Произведение растворимости сульфида свинца(II) равно $K_s^\circ(PbS) = 2,5 \cdot 10^{-27}$. Влиянием ионов, присутствующих в растворе, на растворимость сульфида свинца пренебречь. *Ответ:* $6 \cdot 10^{-12}$ г.

17. Провели гравиметрический анализ образца массой 0,5152 г, содержащего Fe_3O_4 , и нашли массу гравиметрической формы Fe_2O_3 равной 0,1021 г. Рассчитайте массу Fe_3O_4 и массовую долю Fe_3O_4 в анализируемом образце. *Ответ:* 0,0987 г; 19,16%.

18. При гравиметрическом определении серы в виде сульфата бария $BaSO_4$ нашли массу гравиметрической формы — сульфата бария — равной 0,4540 г. Масса исходной навески анализируемого образца составляет 0,7245 г. Рассчитайте массовую долю серы в анализируемом образце. *Ответ:* 8,61%.

19. Для водного раствора серной кислоты H_2SO_4 объемом 10 мл провели гравиметрическое определение содержания серной кислоты в виде сульфата бария и нашли массу гравиметрической формы $BaSO_4$ равной 0,5913 г. Рассчитайте массу, массовую долю (в процентах) и молярную концентрацию серной кислоты в исходном анализируемом растворе. Плотность раствора равна 1,015 г/см³. *Ответ:* 0,2485 г; 2,45%; 0,2534 моль/л.

Многие вещи, сами по себе прекрасные и изумительные, при сопоставлении с другими, еще лучшими, кажутся как бы несколько померкнувшими.

Дионисий Галикарнасский (примерно 55—82 гг до н э) — древнегреческий историк («Письмо к Помпею», 754)

Глава 3

Химические титриметрические методы анализа. Кисотно-основное титрование

3.1. Титриметрический (объемный) анализ. Основные понятия

*Титриметрический, или объемный, анализ*¹ — метод количественного анализа, основанный на измерении объема (или массы) реагента Т, затраченного на реакцию с определяемым веществом Х. Другими словами, титриметрический анализ — это анализ, основанный на *титровании*.

Титрование — процесс определения вещества Х постепенным прибавлением небольших количеств вещества Т, при котором каким-нибудь способом обеспечивают обнаружение точки (момента), когда все вещество Х прореагировало. Титрование позволяет найти количество вещества Х по известному количеству вещества Т, прибавленного до этой точки (момента), с учетом того, что соотношение, в котором реагируют Х и Т, известно из стехиометрии или как-то иначе.

Титрант — раствор, содержащий активный реагент Т, с помощью которого проводят титрование.

Обычно титрование проводят, прибавляя титрант из калиброванной бюретки в колбу для титрования с анализируемым раствором. В эту колбу перед титрованием вносят *аликвотную долю* анализируемого раствора.

Аликвотная доля (аликвота) — это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Часто она отбирается калиброванной пипеткой и ее объем обычно обозначается символом V_n .

Точка эквивалентности (ТЭ) — такая точка (момент) титрования, в которой количество прибавленного титранта Т эквивалентно количеству титруемого вещества Х. Синонимы ТЭ: *стехиометрическая точка, теоретическая конечная точка*

¹ Здесь и далее мы придерживаемся в основном формулировок, рекомендованных в Журнале аналитической химии еще в 1973 г

Конечная точка титрования (КТТ) — точка (момент) титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, его окраска) оказывает заметное (резкое) изменение. КТТ соответствует более или менее ТЭ, но чаще всего не совпадает с ней.

Индикатор — вещество, которое проявляет видимое изменение в ТЭ или вблизи ее. В идеальном случае индикатор присутствует в достаточно малой концентрации, чтобы в *интервале его перехода* не затрачивалось существенное количество титранта Т. Резкое видимое изменение индикатора (например, его окраски) соответствует КТТ.

Интервал перехода индикатора — область концентрации ионов водорода, металла или других ионов, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски, флуоресценции или другого свойства визуального индикатора, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора. Эту область обычно выражают в виде отрицательного логарифма концентрации (например, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$). Для окислительно-восстановительного индикатора интервал перехода представляет собой соответствующую область окислительно-восстановительного потенциала.

Степень оттитрованности f — отношение объема $V(\text{T})$ добавленного титранта к объему $V(\text{ТЭ})$ титранта, соответствующему ТЭ:

$$f = V(\text{T})/V(\text{ТЭ}).$$

Другими словами, степень оттитрованности раствора — это отношение количества оттитрованного вещества к его исходному количеству в анализируемом растворе.

Уровень титрования — это порядок (10^{-x}) концентрации используемого раствора титранта, например 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} и т. д.

Кривая титрования — графическое изображение зависимости изменения концентрации $c(\text{X})$ определяемого вещества X или некоторого связанного с ним свойства системы (раствора) от объема $V(\text{T})$ прибавленного титранта Т. Величина $c(\text{X})$ в ходе титрования изменяется на несколько порядков, поэтому кривая титрования часто строится в координатах $\lg c(\text{X}) - V(\text{T})$.

По оси абсцисс откладывают объем прибавляемого титранта $V(\text{T})$ или степень оттитрованности f .

Если по оси ординат откладывать равновесную концентрацию $c(\text{X})$ или интенсивность пропорционального ей свойства, то получают *линейную кривую титрования*.

Если по оси ординат откладывать $\lg c(\text{X})$ или логарифм интенсивности свойства, пропорционального $c(\text{X})$, то получают *логарифмическую (или монологарифмическую) кривую титрования*.

Для более четкого выявления особенностей процесса титрования и в прикладных целях иногда строят *дифференциальные кривые титрования*,

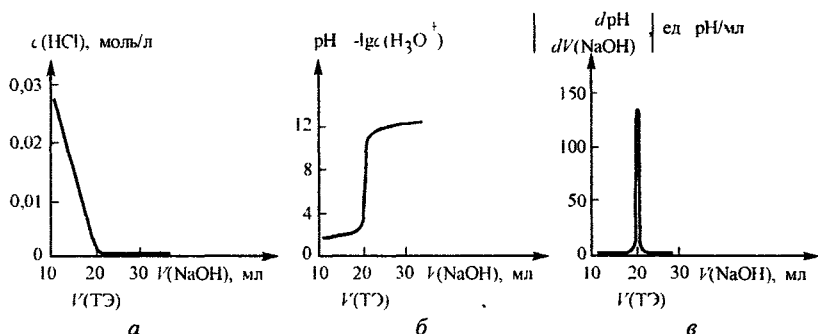


Рис. 3.1. Различные типы расчетных кривых титрования 20 мл 0,1 моль/л раствора HCl эквивалентным раствором NaOH:

а — линейная кривая титрования, *б* — логарифмическая кривая титрования, *в* — дифференциальная кривая титрования

откладывая по оси абсцисс объем прибавляемого титранта $V(T)$, а по оси ординат — первую производную от логарифма концентрации (или интенсивности пропорционального ей свойства) по объему прибавляемого титранта $d \lg c(X)/dV(X)$. Такие кривые титрования обычно используют в физико-химических методах анализа, например при потенциометрическом титровании.

На линейных кривых титрования изменение концентрации титруемого вещества или титранта в ТЭ проявляется в форме более или менее четкого излома (рис. 3.1, *а*). При постепенном прибавлении титранта концентрация титруемого вещества уменьшается, что соответствует левой части графика на рис. 3.1, *а*. В ТЭ титруемое вещество прореагировало с титрантом полностью, концентрация его практически равна нулю и при дальнейшем прибавлении титранта остается такой же — правая часть графика на рис. 3.1, *а* совпадает с осью абсцисс. Однако вследствие большого изменения концентрации (на несколько порядков) вблизи ТЭ очень точное определение самой ТЭ и интервала перехода становится затруднительным. Поэтому при применении визуальных индикаторов линейные кривые титрования используют сравнительно редко.

Изменение концентрации в ТЭ на логарифмических кривых титрования (рис. 3.1, *б*) проявляется (при определенных условиях) четко, в форме скачка. Поэтому логарифмические кривые титрования обычно используют для определения ТЭ и интервала перехода (скачка титрования).

На дифференциальных кривых титрования (рис. 3.1, *в*) положение ТЭ соответствует максимуму кривой и поэтому определяется достаточно надежно.

Иногда строят *билогарифмические* кривые титрования, откладывая по оси ординат не логарифм концентрации, а логарифм отношения концентраций сопряженной пары веществ.

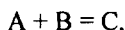
Используют также кривые титрования в *концентрационно-логарифмических* координатах, когда по обеим осям откладывают логарифмы концентраций веществ, участвующих в реакции.

3.2. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать следующим основным требованиям.

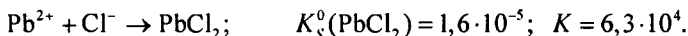
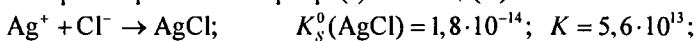
1) Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению. Побочные реакции должны быть исключены.

2) Реакция должна протекать количественно, т. е. практически до конца. Равновесие в системе должно быть полностью смещено в сторону продуктов реакции. Степень превращения исходных веществ в продукты реакции в ТЭ должна быть не менее 99,90—99,99%. Константа равновесия должна быть достаточно большой. Для реакции типа



в которой участвуют два исходных реагента А и В, значение константы равновесия K должно быть $K \geq 10^8$, в этих условиях реакция протекает не менее чем на 99,99%. Для реакций с участием большего числа реагентов величина константы равновесия должна быть еще больше.

Так, например, хлорид-ионы осаждаются из водного раствора при прибавлении растворов солей серебра(I) и свинца(II):



Константы равновесия K этих реакций (обратные величине произведения растворимости) равны $5,6 \cdot 10^{13}$ и $6,3 \cdot 10^4$ соответственно. Следовательно, первую реакцию можно использовать для титрования хлорид-ионов, поскольку константа равновесия $K = 5,6 \cdot 10^{13} > 10^8$. Вторую реакцию нецелесообразно применять для титрования хлорид-ионов, так как эта реакция идет не до конца (константа ее равновесия невелика), и при достижении равновесия в растворе все еще остается значительное количество хлорид-ионов.

3) Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования равновесие устанавливалось практически мгновенно. Иногда для ускорения достижения равновесия растворы нагревают или же вводят в них катализаторы.

4) Реакция должна позволять точно и удобно определять КТТ вблизи ТЭ.

3.3. Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе

Для приготовления растворов с точно известной концентрацией, применяемых в титриметрическом анализе, используют *стандартные вещества* (*установочные вещества*).

Первичное стандартное вещество (*первичный стандарт*) — вещество высокой чистоты, которое применяется для установления концентрации титранта — для *стандартизации* титранта, в основе чего лежит стехиометричность их взаимодействия, или может быть само использовано для приготовления раствора титранта с точно известной концентрацией.

Вторичное стандартное вещество (*вторичный стандарт*) — вещество, используемое для стандартизации; содержание активного компонента в нем находят с помощью первичного стандарта.

Первичные стандартные вещества должны удовлетворять ряду требований, важнейшими из которых являются: высокая чистота (строгая стехиометричность состава); устойчивость на воздухе; отсутствие гигроскопической влаги (вещества должны быть негигроскопичными), большая молярная масса эквивалента (что уменьшает относительную ошибку взвешивания), доступность, отсутствие токсичности.

В качестве первичных стандартов в титриметрическом анализе применяют буру — десятиводный кристаллогидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, безводный карбонат натрия Na_2CO_3 , бикарбонат калия KHCO_3 , карбонат таллия(I) Tl_2CO_3 , дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, триметоксиметиламин $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, бромат калия KBrO_3 , йодат калия KIO_3 , хлорид натрия, двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б) и др.

Стандартный раствор — раствор, имеющий известную концентрацию активного вещества.

Первичный стандартный раствор — приготовленный из первичного стандартного вещества стандартный раствор, концентрация которого известна по массе этого вещества в определенном объеме (или массе) раствора.

Вторичный стандартный раствор — раствор, концентрация которого установлена стандартизацией или приготовленный по известной массе вторичного стандартного вещества.

Стандартизация — процесс нахождения концентрации активного реагента в растворе (чаще всего путем титрования его стандартным раствором).

Иногда стандартные растворы готовят с помощью *фиксаналов*, которые представляют собой запаянные стеклянные ампулы, содержащие

точно известное количество стандартного вещества или раствора (стандарт-титры). Для приготовления стандартного раствора из фиксала содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают раствор. Разработаны простые приемы количественного перенесения содержимого ампулы в мерную колбу. Соответствующие прописи обычно прилагаются к комплекту фиксала.

3.4. Типовые расчеты в титриметрическом анализе

3.4.1. Способы выражения концентраций в титриметрическом анализе

В титриметрическом анализе используют следующие основные способы выражения концентраций растворов.

Молярная концентрация $c(A)$ — количество растворенного вещества A в молях, содержащееся в одном литре раствора:

$$c(A) = n(A)/V(A) = m(A)/M(A)V(A), \quad (3.1)$$

где $n(A)$ — количество растворенного вещества A , моль; $V(A)$ — объем раствора, л; $m(A)$ — масса растворенного вещества A , г; $M(A)$ — молярная масса растворенного вещества A , г/моль. Молярная концентрация измеряется в моль/л.

Молярная концентрация эквивалента $c(\frac{1}{2}A)$, или *нормальность* (старое название), — количество растворенного вещества A в молях, соответствующее эквиваленту A , содержащееся в одном литре раствора:

$$c(\frac{1}{2}A) = n(\frac{1}{2}A)/V(A) = m(A)/M(\frac{1}{2}A)V(A), \quad (3.2)$$

где $\frac{1}{2}$ — фактор эквивалентности; рассчитывается для каждого вещества на основании стехиометрии реакции; $n(\frac{1}{2}A)$ — количество вещества, равное эквиваленту A в растворе, моль; $M(\frac{1}{2}A)$ — молярная масса эквивалента растворенного вещества A , г/моль.

Молярная концентрация эквивалента измеряется в моль/л.

Титр $T(A)$ растворенного вещества A — это масса растворенного вещества A , содержащаяся в одном миллилитре раствора:

$$T(A) = m(A)/V(A) = c(\frac{1}{2}A)M(\frac{1}{2}A)/1000, \quad (3.3)$$

где объем раствора $V(A)$ измеряется в мл.

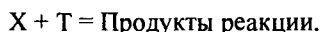
Титр измеряется в г/мл; в некоторых случаях — в мкг/мл. Иногда титр обозначают символом $l(A)$.

Титр раствора по определяемому веществу X, или титриметрический фактор пересчета $t(T/X)$, — масса титруемого вещества X, взаимодействующая с одним миллилитром титранта T:

$$t(T/X) = T(T) M(\frac{1}{2} X) / M(\frac{1}{2} T) = c(\frac{1}{2} T) M(\frac{1}{2} X) / 1000. \quad (3.4)$$

Измеряется, как и титр раствора, в г/мл.

Выведем формулу (3.4). Пусть при титровании протекает реакция



Согласно закону эквивалентов, вещества X и T реагируют в эквивалентных соотношениях, т. е. их эквивалентные количества равны $n(\frac{1}{2} X) = n(\frac{1}{2} T)$.

Учитывая, что

$$n(\frac{1}{2} X) = t(T/X) / M(\frac{1}{2} X); \quad n(\frac{1}{2} T) = T(T) / M(\frac{1}{2} T),$$

можно записать:

$$t(T/X) / M(\frac{1}{2} X) = T(T) / M(\frac{1}{2} T). \quad (3.5)$$

Отсюда

$$t(T/X) = T(T) M(\frac{1}{2} X) / M(\frac{1}{2} T),$$

что совпадает с первой частью формулы (3.4). Согласно (3.3),

$$T(T) = c(\frac{1}{2} T) M(\frac{1}{2} T) / 1000.$$

Проводя подстановку этого выражения в (3.5), получаем

$$t(T/X) = c(\frac{1}{2} T) M(\frac{1}{2} X) / 1000,$$

что совпадает со второй частью формулы (3.4).

Титр по определяемому веществу используется при расчете массы определяемого компонента по результатам титриметрического анализа лекарственных препаратов и других веществ.

Пусть, например, на титрование анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент X, израсходован объем титранта $V(T)$ мл с молярной концентрацией эквивалента $c(\frac{1}{2} T)$. Тогда масса $m(X)$ определяемого компонента X в анализируемом растворе будет равна

$$m(X) = t(T/X) V(T) = c(\frac{1}{2} T) M(\frac{1}{2} X) V(T) / 1000.$$

Поправочный коэффициент F (или K) — число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации $c(\frac{1}{2} A)_{\text{пр}}$ вещества A в растворе к его заданной (теоретической) концентрации $c(\frac{1}{2} A)_{\text{теор}}$:

$$F = c(\frac{1}{2} A)_{\text{пр}} / c(\frac{1}{2} A)_{\text{теор}}. \quad (3.6)$$

Пусть, например, требуется приготовить раствор с заданной (теоретической) концентрацией 0,1000 моль/л. Практически приготовлен раствор с

близкой (но не точно равной 0,1000 моль/л) концентрацией 0,1056 моль/л. Тогда поправочный коэффициент равен

$$F = 0,1056/0,1000 = 1,056.$$

В дальнейшем при применении приготовленного раствора можно во всех расчетах использовать теоретическую концентрацию, вводя поправочный (для данного раствора) коэффициент, что упрощает проведение расчетов.

Отечественная Государственная Фармакопея рекомендует готовить стандартные растворы с поправочным коэффициентом в пределах 0,98—1,02.

3.4.2. Расчет массы навески стандартного вещества для приготовления титранта и определение концентрации титранта при его стандартизации

Массу навески $m(A)$ стандартного вещества A , необходимую для получения раствора с заданной молярной концентрацией эквивалента $c(\frac{1}{2}A)$, рассчитывают по формуле (3.7):

$$m(A) = c(\frac{1}{2}A)M(\frac{1}{2}A)V(A), \quad (3.7)$$

где $M(\frac{1}{2}A)$ — молярная масса эквивалента вещества A .

Если задается молярная концентрация $c(A)$, то масса навески вычисляется аналогично по формуле (3.8):

$$m(A) = c(A)M(A)V(A), \quad (3.8)$$

где $M(A)$ — молярная масса вещества A .

Массу навески обычно взвешивают на аналитических весах с ошибкой взвешивания $\pm 0,0002$ г.

Расчет концентрации титранта T при его стандартизации по стандартному раствору вещества A проводят следующим образом.

Пусть при стандартизации протекает реакция



Согласно закону эквивалентов, эквивалентные количества веществ T , A и B равны

$$n(\frac{1}{2}T) = n(\frac{1}{2}A) = n(\frac{1}{2}B).$$

Эквивалентное количество вещества равно произведению молярной концентрации эквивалента этого вещества на объем его раствора:

$$n(\frac{1}{2}T) = c(\frac{1}{2}T)V(T); \quad n(\frac{1}{2}A) = c(\frac{1}{2}A)V(A); \quad n(\frac{1}{2}B) = c(\frac{1}{2}B)V(B).$$

Отсюда

$$c(\frac{1}{2}T) = c(\frac{1}{2}A)V(A)/V(T) = c(\frac{1}{2}B)V(B)/V(T). \quad (3.9)$$

3.4.3. Методы отдельных навесок и пипетирования

При проведении титрования можно брать либо определенную массу анализируемого вещества, либо точно отмеренный объем анализируемого раствора. В соответствии с этим различают два подхода: *метод отдельных навесок и метод пипетирования*

В методе *отдельных навесок* взвешивают на аналитических весах точную навеску $m(A)$ вещества А, количественно переносят ее в колбу для титрования, растворяют, прибавляя в колбу некоторое количество растворителя, и титруют полученный раствор. При этом объем титруемого раствора можно не измерять.

Пусть на титрование раствора вещества А затрачен объем $V(T)$ титранта с неизвестной молярной концентрацией эквивалента $c(\frac{1}{2}T)$. Поскольку А и Т реагируют в эквивалентных соотношениях, то их эквивалентные количества равны $n(\frac{1}{2}A) = n(\frac{1}{2}T)$. Эти эквивалентные количества можно выразить в виде

$$n(\frac{1}{2}A) = m(A)/M(\frac{1}{2}A), \quad n(\frac{1}{2}T) = c(\frac{1}{2}T)V(T),$$

где $M(\frac{1}{2}A)$ — молярная масса эквивалента вещества А. Левые части этих уравнений равны; значит, равны и правые части:

$$c(\frac{1}{2}T)V(T) = m(A)/M(\frac{1}{2}A).$$

Отсюда

$$c(\frac{1}{2}T) = m(A)/M(\frac{1}{2}A)V(T).$$

Титрование проводят заданное число раз (обычно от двух до пяти), каждый раз взвешивая новую навеску вещества А.

В *методе пипетирования* отбирают с помощью калиброванной пипетки аликвоту — точно измеренный объем $V(X)$ анализируемого раствора вещества X с неизвестной молярной концентрацией эквивалента $c(\frac{1}{2}X)$ и титруют аликвоту стандартным раствором титранта с молярной концентрацией эквивалента $c(\frac{1}{2}T)$.

Пусть на титрование затрачен объем титранта $V(T)$. Тогда, поступая аналогично изложенному выше в (3.4.2) при выводе формулы (3.9), получим

$$c(\frac{1}{2}X) = c(\frac{1}{2}T)V(T)/V(X).$$

Определив концентрацию анализируемого раствора, можно по формуле (3.7) рассчитать массу $m(X)$ вещества X во всем анализируемом растворе:

$$m(X) = c(\frac{1}{2}X)M(\frac{1}{2}X)V_K,$$

где V_K — объем всего анализируемого раствора в мерной колбе (объем мерной колбы).

Если известна масса m исходной навески, содержащей определяемый компонент X , которая была растворена в мерной колбе при приготовлении анализируемого раствора, можно вычислить массовую долю $W(X)$ определяемого компонента X в исходной анализируемой навеске:

$$W(X), \% = m(X) \cdot 100\% / m.$$

3.5. Классификация методов титриметрического анализа

Наиболее распространенная классификация титриметрических методов основана на различных типах используемых реакций.

1) *Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)* — титрование, основанное на реакции переноса протонов от одной реагирующей частицы к другой в растворе. Различают ацидиметрию и алкалиметрию.

Ацидиметрия (ацидиметрическое титрование) — определение веществ титрованием стандартным раствором кислоты.

Алкалиметрия (алкалиметрическое титрование) — определение веществ титрованием стандартным раствором сильного основания.

2) *Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)* — титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) к акцептору (окислителю).

3) *Осадительное титрование* — такое титрование, когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом выделяется из раствора в виде осадка.

4) *Комплексиметрическое титрование* — титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабодиссоциирующий растворимый комплекс.

Разновидностью комплексиметрического титрования является *комплексометрическое титрование (комплексометрия)* — такое титрование, когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом — раствором комплексонов — образует комплексоны металлов.

В дальнейшем эта классификация будет детализирована.

3.6. Виды титрования, применяемые в титриметрическом анализе

В титриметрическом анализе применяют *прямое титрование, обратное титрование и косвенное титрование, или титрование по заместителю (заместительное титрование)*.

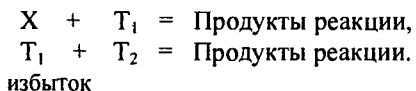
Прямое титрование — это такое титрование, когда определяемое вещество непосредственно титруется стандартным раствором титранта или наоборот. Расчет результатов прямого титрования проводится аналогично описанному выше при характеристике метода пипетирования (см. раздел 3.4.3):

$$\begin{aligned} n(\frac{1}{2} X) &= n(\frac{1}{2} T), \\ c(\frac{1}{2} X)V(X) &= c(\frac{1}{2} T)V(T), \\ c(\frac{1}{2} X) &= c(\frac{1}{2} T)V(T)/V(X), \quad T(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)/1000, \\ m(X) &= c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)V'_k = T(X)V'_k, \end{aligned}$$

где все обозначения соответствуют принятым ранее, причем объем мерной колбы V_k измеряется в литрах, а объем той же мерной колбы V'_k — в миллилитрах: $V'_k = 1000V_k$.

Обратное титрование (титрование по остатку) — титрование непрореагировавшего вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора.

К аликвотной доле анализируемого раствора объемом $V(X)$, прибавляют в избытке точно известный объем $V(T_1)$ стандартного раствора вещества T_1 с молярной концентрацией эквивалента $c(\frac{1}{2} T_1)$. Определяемое вещество X реагирует с T_1 нацело. Затем непрореагировавший избыток вещества T_1 оттитровывают стандартным раствором титранта T_2 . Схема реакций при обратном титровании:



избыток

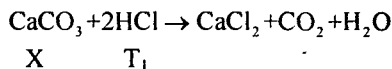
Расчет концентрации $c(\frac{1}{2} X)$ определяемого вещества X .

Вещество T_1 реагирует с X и T_2 , поэтому

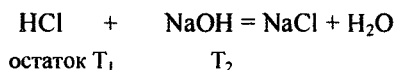
$$\begin{aligned} n(\frac{1}{2} T_1) &= n(\frac{1}{2} X) + n(\frac{1}{2} T_2), \\ c(\frac{1}{2} T_1)V(T_1) &= c(\frac{1}{2} X)V(X) + c(\frac{1}{2} T_2)V(T_2), \\ c(\frac{1}{2} X) &= [c(\frac{1}{2} T_1)V(T_1) - c(\frac{1}{2} T_2)V(T_2)]/V(X). \end{aligned}$$

Здесь все обозначения соответствуют принятым ранее.

Пример. *Определение кальция в карбонате кальция методом обратного титрования.* Пусть требуется определить содержание кальция в анализируемом образце карбоната кальция. Для этого образец растворяют в хлороводородной кислоте (вещество T_1) с точно известным содержанием HCl :



Избыток непрореагировавшей HCl оттитровывают стандартным раствором $NaOH$ (вещество T_2) с известной концентрацией:



В соответствии с законом эквивалентов можно записать:

$$n(\text{HCl}) = n(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) + n(\text{NaOH}),$$

$$n(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}),$$

$$n(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}).$$

Зная эквивалентное количество катионов кальция $n(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$, можно рассчитать массу кальция $m(\text{Ca}^{2+})$ в анализируемом образце:

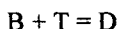
$$m(\text{Ca}^{2+}) = n(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})M(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}).$$

Косвенное титрование (заместительное титрование) — титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом непосредственно, а определяется косвенно в результате использования стехиометрически протекающей реакции с образованием другого вещества, реагирующего с титрантом.

К анализируемому раствору, содержащему определяемый компонент X, прибавляют реагент А в избытке (для обеспечения полноты протекания реакции) по сравнению со стехиометрическим количеством. При этом образуется вещество В — заместитель в количестве, эквивалентном прореагировавшему компоненту X:



Образовавшийся заместитель В оттитровывают стандартным раствором титранта Т:



По результатам титрования рассчитывают молярную концентрацию эквивалента $c(\frac{1}{2}\text{X})$, титр $T(\text{X})$ и массу $m(\text{X})$ определяемого компонента X в анализируемом растворе, исходя из закона эквивалентов:

$$n(\frac{1}{2}\text{X}) = n(\frac{1}{2}\text{B}) = n(\frac{1}{2}\text{T}),$$

$$c(\frac{1}{2}\text{X})V(\text{X}) = c(\frac{1}{2}\text{T})V(\text{T}),$$

$$c(\frac{1}{2}\text{X}) = c(\frac{1}{2}\text{T})V(\text{T})/V(\text{X}), \quad T(\text{X}) = c(\frac{1}{2}\text{X})M(\frac{1}{2}\text{X})/1000,$$

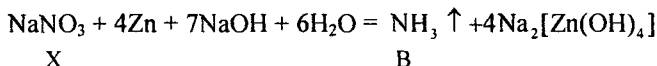
$$m(\text{X}) = c(\frac{1}{2}\text{X})M(\frac{1}{2}\text{X})V_{\kappa} = T(\text{X})V_{\kappa},$$

где все обозначения соответствуют принятым ранее.

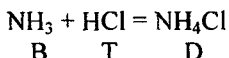
Таким образом, расчеты результатов анализа в методе косвенного титрования аналогичны таковым при прямом титровании.

Пример. Определение нитратов методом заместительного титрования. Навеску анализируемого нитрата, например нитрата натрия, растворяют

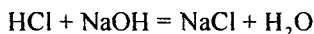
в воде и получают раствор объемом V_K . К аликвотной части раствора прибавляют металлический цинк в небольшом избытке по сравнению со стехиометрическим количеством и щелочь. При этом протекает реакция



Образовавшийся аммиак отгоняют в приемник со стандартным раствором HCl объемом $V(\text{HCl})$, где он связывается в катион аммония:



Непрореагировавшую HCl оттитровывают стандартным раствором щелочи:



Расчеты:

$$n(\text{NaNO}_3) = n(\text{NH}_3),$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NH}_3) + n(\text{NaOH}),$$

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaNO}_3) + n(\text{NaOH}),$$

$$n(\text{NaNO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}),$$

$$c(\text{NaNO}_3)V(\text{NaNO}_3) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}),$$

$$c(\text{NaNO}_3) = [c(\text{HCl})V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})]/V(\text{NaOH}).$$

Здесь все обозначения соответствуют принятым ранее.

Все величины в правой части последнего уравнения известны, поэтому можно найти концентрацию нитрата натрия. Зная объем V_K исходного анализируемого раствора, рассчитывают массу нитрата натрия в этом растворе:

$$m(\text{NaNO}_3) = c(\text{NaNO}_3)M(\text{NaNO}_3)V_K.$$

3.7. Методы установления конечной точки титрования

Существуют две группы методов фиксирования КТТ: визуальные и инструментальные.

Визуальные методы. За ходом реакции следят визуально, наблюдая изменение окраски (или другого свойства) специально внесенного индикатора при нейтрализации, окислении-восстановлении, осаждении или комплексообразовании. КТТ устанавливают по резкому изменению видимого свойства системы в присутствии индикатора или без него: появление, изменение, исчезновение окраски, образование или растворение осадка.

В *индикаторных* визуальных методах в титруемый раствор вносят индикатор. В зависимости от специфики титруемого раствора и титранта применяют различные индикаторы: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, металлохромные, адсорбционные, металлофлуоресцентные, флуоресцентные, хемилюминесцентные, экранирующие, экстракционные. Важнейшие из этих индикаторов рассмотрены далее при характеристике различных видов и способов титрования.

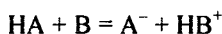
В *безиндикаторных* визуальных методах используют окраску титранта или титруемого вещества. КТТ определяют по появлению окраски титранта или по исчезновению окраски титруемого вещества.

Инструментальные методы. КТТ устанавливают по изменению физико-химических свойств раствора — флуоресценции, оптической плотности, потенциала, удельной электропроводности, силы тока, радиоактивности и др. Изменение физико-химических свойств фиксируют на различных приборах.

3.8. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

3.8.1. Сущность метода

Кислотно-основное титрование — это метод определения кислот, оснований, солей, основанный на реакции взаимодействия между протолитами — кислотой HA и основанием B :



В водных растворах — это реакция нейтрализации



поэтому метод кислотно-основного титрования также называют методом нейтрализации.

Титрантами метода являются растворы сильных кислот и оснований: HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH . Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому концентрацию титрантов устанавливают стандартизацией их растворов. В качестве первичных стандартов чаще всего используют буру $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, безводный карбонат натрия Na_2CO_3 , дигидрат щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и некоторые другие.

Типы кислотно-основного титрования

Как упоминалось ранее при характеристике классификации титриметрических методов, кислотно-основное титрование бывает двух типов.

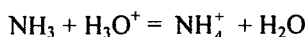
Ацидиметрическое титрование (ацидиметрия) — метод определения сильных и слабых оснований, солей слабых кислот, основных солей и других соединений, обладающих основными свойствами, путем титрования стандартным раствором сильной кислоты.

При титровании сильных оснований протекает реакция

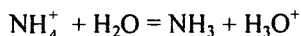


Среда в ТЭ — нейтральная.

При титровании слабых оснований, например аммиака,

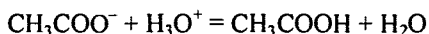


образуются катионы слабого основания, подвергающиеся гидролизу:



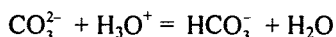
поэтому среда в ТЭ — слабокислая, $\text{pH} < 7$.

При титровании солей слабых одноосновных кислот, например ацетатов,

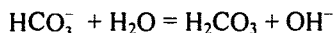


в ТЭ в растворе присутствует слабая кислота, вследствие диссоциации которой раствор имеет слабокислую реакцию, $\text{pH} < 7$.

При титровании солей слабых двухосновных кислот, например карбонатов, после присоединения к аниону кислоты одного протона образуется кислый анион слабой кислоты

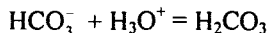


подвергающийся гидролизу:



вследствие чего реакция среды в первой ТЭ — слабощелочная, $\text{pH} > 7$.

При продолжении титрования кислого аниона слабой двухосновной кислоты во второй ТЭ присутствует эта слабая кислота:



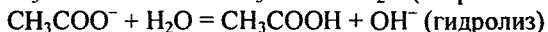
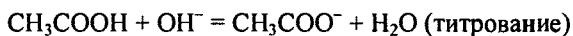
вследствие частичной диссоциации которой среда во второй ТЭ — слабокислая, $\text{pH} < 7$.

Таким образом, при ацидиметрическом титровании среда в ТЭ может быть нейтральной, слабо щелочной или слабокислой в зависимости от природы титруемого вещества.

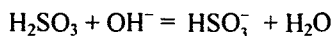
Алкалиметрическое титрование (алкалиметрия) — метод определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований путем титрования стандартным раствором сильного основания.

При титровании сильных кислот реакция среды в ТЭ — нейтральная.

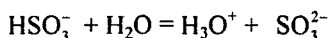
При титровании слабых одноосновных кислот реакция среды в ТЭ слабощелочная вследствие гидролиза образующихся анионов слабой кислоты, например:



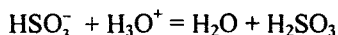
При титровании многоосновных кислот реакция среды в разных ТЭ неодинакова. Так, при титровании щелочью двухосновной сернистой кислоты H_2SO_3 с последовательными константами кислотной диссоциации, равными $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ (кислота средней силы) и $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ (слабая кислота), в первой ТЭ присутствует амфолит HSO_3^-



Амфолит HSO_3^- проявляет как кислотные свойства



так и основные

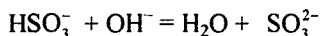


Основные свойства выражены слабо, так как H_2SO_3 — кислота средней силы. В данном случае преобладают кислотные свойства; значение pH в первой ТЭ определяется, как обычно для амфолитов, по формуле

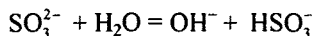
$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 0,5(1,85 + 7,20) = 4,53 < 7.$$

Поэтому реакция среды в первой ТЭ — кислая.

При продолжении титрования во второй ТЭ присутствует анион SO_3^{2-} слабой кислоты HSO_3^- :

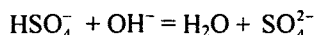


Этот анион подвергается гидролизу:



Поэтому среда во второй ТЭ — щелочная, $\text{pH} > 7$.

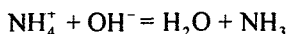
При титровании кислых солей образуются средние анионы соответствующей кислоты, свойства которых и определяют значение pH среды в ТЭ. Например, при титровании раствора NaHSO_4 щелочью образуется сульфат-ион SO_4^{2-} :



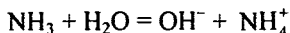
Сульфат-ион практически не подвергается гидролизу, поэтому среда в ТЭ — нейтральная.

Соли, содержащие катионы слабых оснований, титруются щелочами с выделением свободного основания. В ТЭ присутствует это основание, поэтому и реакция среды в ТЭ — слабощелочная.

Например, при титровании щелочью раствора аммонийной соли



образуется слабое основание — аммиак. В ТЭ вследствие диссоциации аммиака как основания



присутствуют гидроксильные группы, поэтому $\text{pH} > 7$.

3.8.2. Индикаторы метода кислотно-основного титрования

Индикатор — это вещество, которое проявляет видимое изменение в точке эквивалентности или вблизи ее (см. 3.1).

Кислотно-основной индикатор сам является кислотой или основанием и при кислотно-основном титровании изменяет свою окраску в ТЭ или вблизи ее.

При визуальном индикаторном методе фиксации КТТ в кислотно-основном титровании прибавление титранта к титруемому раствору преобразуют, когда резко меняется окраска раствора вследствие изменения цвета индикатора, введенного в титруемый раствор.

Требования, предъявляемые к кислотно-основным индикаторам

Индикаторы кислотно-основного титрования должны отвечать, по крайней мере, следующим основным требованиям.

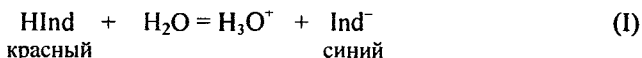
- 1) Окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной среде.
- 2) Изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым.
- 3) Окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения pH раствора.
- 4) Индикатор должен быть чувствительным и менять свою окраску в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи.
- 5) Индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

Теория кислотно-основных индикаторов. Кислотно-основные индикаторы в кислых и щелочных растворах имеют различную окраску. Так, лакмус в кислой среде ($\text{pH} < 7$) окрашен в красный цвет, а в щелочной ($\text{pH} > 7$) — в синий; фенолфталеин при $\text{pH} < 8$ бесцветен, а при $\text{pH} > 9$ имеет красную или красно-малиновую окраску; метиловый оранжевый при $\text{pH} > 4$ окрашен в желтый цвет, а в более кислых растворах — в красный.

Для объяснения природы изменения окраски индикаторов при изменении pH раствора предложены различные теории, наиболее известными из которых являются *ионная, хромофорная и ионно-хромофорная*.

Ионная теория кислотно-основных индикаторов. Эта наиболее ранняя теория была предложена В. Оствальдом (1853—1932). В рамках данной теории принимается, что кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты или слабые основания, подвергающиеся ионизации в водных растворах, причем нейтральная и ионизированная формы индикатора обладают различной окраской.

Пусть индикатор — слабая кислота HInd . В водном растворе индикатора устанавливается равновесие (I):



Предположим, что нейтральная молекула индикатора HInd (назовем ее *кислой формой*) обладает красной окраской, а анионы Ind^- (*основная форма*) — синей. При увеличении концентрации ионов водорода (понижении pH раствора) равновесие (I) сместится влево — в сторону кислой формы индикатора, которая после понижения pH раствора до некоторой величины будет преобладать в растворе и придаст ему красный цвет. Напротив, при уменьшении концентрации ионов водорода (повышении pH раствора) равновесие (I) сместится вправо — в сторону основной формы индикатора. После увеличения pH раствора до некоторой величины эта форма будет доминировать в растворе и придаст ему синий цвет.

Аналогичное рассмотрение можно провести и в том случае, когда индикатор — слабое основание.

Так ионная теория объясняет изменение окраски кислотно-основных индикаторов при изменении pH раствора.

Несмотря на свою простоту и ясность, ионная теория обладает рядом недостатков.

а) Она констатирует различие окрасок кислой и основной форм, но не объясняет природы наличия и изменения самой окраски.

б) Она не связывает окраску индикаторов с их строением.

в) Согласно ионной теории, переход одной формы индикатора в другую должен происходить как ионная реакция. Известно, что ионные реакции протекают быстро, практически мгновенно. Однако в целом ряде случаев кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску не мгновенно, а во времени, что не укладывается в рамки ионной теории.

Хромоформная теория кислотно-основных индикаторов. В рамках данной теории принимается, что наличие окраски кислотно-основных индикаторов, являющихся органическими соединениями, обусловлено присутствием в молекулах индикаторов *хромоформных групп, или хромофоров*. В роли хромоформных групп могут выступать такие группировки атомов и связей, как $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}=\text{S}$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, хиноидные струк-

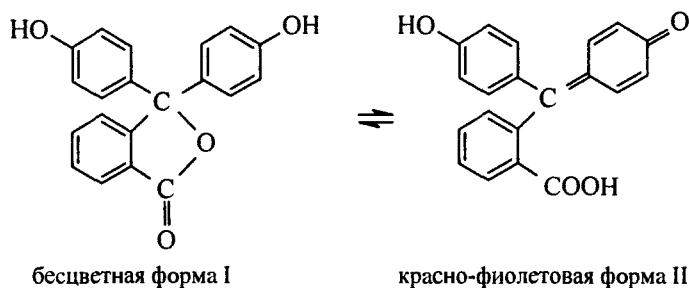


туры и некоторые другие.

Светопоглощение хромофоров изменяется в присутствии в молекуле *ауксохромных* групп (амино-, гидрокси-, метоксигруппы и др.), которые сами по себе не придают окраску молекуле органического соединения, но влияют на свойства хромофоров (изменяют оттенок или интенсивность окраски).

Далее предполагается, что индикаторы в растворе могут присутствовать в разных таутомерных формах, находящихся в равновесии. В кислой среде доминирует одна таутомерная форма индикатора с какой-то хромофорной группой, а в щелочной — другая таутомерная форма индикатора с иной хромофорной группой. Разные хромофорные группы придают неодинаковую окраску таутомерным формам индикатора.

Проиллюстрируем сказанное на примере индикатора фенолфталейна, который в кислой среде бесцветен, а в щелочной окрашен в красный цвет. Согласно хромофорной теории, предполагается, что в водном растворе фенолфталейна устанавливается равновесие:



Таутомерная форма I не имеет хромофорной группы и поэтому бесцветна, тогда как таутомерная форма II обладает хиноидным хромофором и поэтому окрашена в красный цвет.

Другой пример. Индикатор метиловый оранжевый является натриевой солью диметиламиноазобензолсульфокислоты $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$. В водном растворе анион этой кислоты присоединяет протон и переходит в кислоту, которая подвергается превращению по схеме



Таутомерная форма I имеет хромофор $-\text{N}=\text{N}-$, придающий индикатору желтый цвет, а таутомерная форма II имеет другую хромофорную группу, придающую индикатору красный цвет.

Аналогично объясняется изменение окраски и других кислотно-основных индикаторов.

Становится также понятным, почему в ряде случаев изменение цвета индикатора происходит не мгновенно, а во времени, поскольку таутомерные превращения — это внутримолекулярные перегруппировки, которые в отличие от ионных реакций осуществляются медленнее, во времени.

Хромофорная теория объясняет наличие окраски разных форм индикатора и связывает цвет индикатора с его строением.

Однако хромофорная теория обладает рядом недостатков.

а) Она не объясняет, почему таутомерные превращения и изменение окраски индикатора происходят при изменении pH раствора.

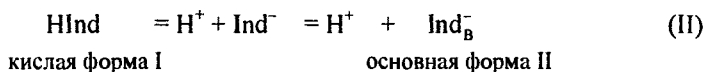
б) Во многих случаях (хотя и не всегда) изменение окраски индикатора происходит мгновенно, по типу ионных реакций, что не укладывается в рамки хромофорной теории.

в) Хромофорная теория не поддается количественной трактовке.

Ионно-хромофорная теория. Эта теория объединила представления ионной и хромофорной теорий.

В рамках ионно-хромофорной теории принимается, что кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты и основания, причем нейтральная молекула индикатора и ее ионизированная форма содержат разные хромофорные группы. Молекулы индикатора в водном растворе способны либо отдавать ионы водорода (индикатор — слабая кислота), либо принимать их (индикатор — слабое основание), подвергаясь при этом таутомерным превращениям.

Пусть индикатор представляет собой слабую одноосновную кислоту HInd. В соответствии с ионно-хромофорной теорией в водном растворе индикатора устанавливается равновесие (II):



Кислая форма I индикатора представляет собой нейтральную молекулу слабой кислоты HInd в какой-то таутомерной форме. *Основная форма Ind_B⁻* — это анион *кислотной* формы HInd_B, которая является *сильной* кислотой в другой таутомерной форме, отличающейся от таутомерной формы слабой кислоты HInd. Поскольку HInd_B — сильная кислота, то концентрация ее недиссоциированной формы в растворе ничтожно мала и в схеме (II) не указана. Таутомерная форма аниона Ind_B⁻ соответствует таутомерной форме HInd_B, т.е. также отличается от таутомерной формы HInd. Хромофорные группы обеих таутомерных форм HInd и Ind_B⁻ неодинаковы, поэтому и окраска этих двух форм различна.

При подкислении раствора (понижении его pH) равновесие (II) смещается влево — в сторону кислой формы I и после понижения pH до такого значения pH_1 , когда в растворе доминирует эта форма, раствор принимает окраску формы I.

Напротив, при уменьшении концентрации ионов водорода (увеличении pH раствора) равновесие (II) смещается вправо — в сторону основной формы II и после повышения pH до некоторого значения pH_2 , когда в растворе доминирует уже форма II, раствор принимает окраску формы II.

Таким образом, в интервале изменения pH раствора от pH_1 до pH_2 наблюдается переход окраски индикатора из одной в другую.

Так, например, в случае индикатора фенолфталеина схему превращений *упрощенно* можно представить следующим образом:



При подкислении раствора равновесие, как было показано выше в общем случае, смещается влево. После понижения pH до некоторого значения pH_1 в растворе доминирует бесцветная кислая форма I и раствор — бесцветный.

При подщелачивании раствора равновесие смещается вправо; после повышения pH до некоторого значения pH_2 в растворе доминирует основная форма II красного цвета, поэтому раствор окрашивается в красный (или красно-фиолетовый) цвет. В интервале от pH_1 до pH_2 происходит изменение (переход) окраски индикатора.

В случае индикатора метилового оранжевого в рамках ионно-хромофорной теории предполагается, что в растворе устанавливается равновесие



При увеличении концентрации ионов водорода равновесие смещается вправо — в сторону кислой красной формы II, состоящей, в свою очередь, из равновесной смеси двух форм, каждая из которых окрашена в красный цвет. Поэтому после понижения pH раствора до некоторого значения pH₁ раствор принимает красную окраску.

При уменьшении концентрации ионов водорода равновесие, напротив, смещается влево — в сторону основной желтой формы I и после увеличения pH раствора до некоторого значения pH₂ раствор окрашивается в желтый цвет.

В интервале от pH₁ до pH₂ происходит изменение цвета раствора.

Для кислотно-основных индикаторов других типов структурные преобразования при изменении pH раствора могут быть различными в зависимости от природы индикатора. Общее, что объединяет все кислотно-основные индикаторы, состоит в том, что, во-первых, все они обладают выраженными кислотно-основными свойствами и, во-вторых, цвет кислой и основной форм — различный, что обусловлено либо наличием неодинаковых хромофоров у той и другой формы, либо отсутствием хромофорной группы у одной из форм (бесцветная форма).

Интервал изменения (перехода) окраски индикатора. Из изложенного выше следует, что для каждого кислотно-основного индикатора существует такой интервал изменения pH раствора, в котором происходит изменение окраски индикатора.

Интервал перехода кислотно-основного индикатора — это область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски визуального индикатора, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора.

Пусть индикатор — слабая одноосновная кислота HInd, в растворе которой устанавливается кислотно-основное равновесие (II), см. выше. Опуская промежуточную стадию, представим это равновесие в виде (III):



с константой равновесия

$$K_a = [H^+][Ind^-]/[HInd].$$

Найдем концентрацию ионов водорода и pH раствора:

$$\begin{aligned} [H^+] &= K_a [HInd]/[Ind^-], \\ -\lg[H^+] &= -\lg K_a - \lg([HInd]/[Ind^-]), \\ pH &= pK_a - \lg([HInd]/[Ind^-]). \end{aligned}$$

Из последнего уравнения следует, что pH раствора индикатора зависит от pK_a индикатора и отношения концентраций различных форм индикатора разного цвета.

Считается, что если интенсивность поглощения (интенсивность окраски) обеих форм индикатора примерно одинакова, то человеческий глаз воспринимает окраску доминирующей формы индикатора тогда, когда концентрация этой формы примерно в 10 раз превышает концентрацию другой формы. Следовательно, граничное условие, при котором раствор принимает окраску формы HInd, будет

$$pH = pK_a - \lg(10/1); \quad pH = pK_a - 1.$$

Аналогично граничным условием, при котором раствор принимает окраску формы Ind^- , будет

$$pH = pK_a - \lg(1/10); \quad pH = pK_a + 1.$$

Если концентрации обеих форм равны, то $pH = pK_a$. При этом значении pH наблюдается промежуточная окраска раствора.

Объединяя оба граничные условия, получаем

$$pH = pK_a \pm 1.$$

Введем обозначение $pT = pK_a$ и назовем его *показателем титрования* индикатора. Тогда окончательно получим выражение (3.10) для *интервала перехода* окраски индикатора:

$$pH = pT \pm 1. \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) позволяет оценить интервал изменения окраски индикатора, если известна константа его кислотной диссоциации.

Уравнение (3.10) является приближенным, поскольку не всегда интенсивность поглощения (интенсивность окраски) обеих форм индикатора одинакова и, в частности, поэтому не всегда граничное условие доминирования той или иной формы индикатора соблюдается при десятикратном избытке концентрации этой формы.

Аналогичные рассуждения можно провести и тогда, когда индикатор — слабое основание.

На величину интервала перехода и показателя титрования pT индикатора влияют различные факторы: неодинаковая интенсивность окраски

кислой и основной форм индикатора, концентрация индикатора, ионная сила раствора, концентрация растворенного диоксида углерода, присутствие белковых веществ и коллоидов, температура.

При неодинаковой интенсивности окраски кислой и основной форм индикатора, как отмечалось выше, отношение их концентраций для граничного условия не равно 10 или 0,1, поэтому в уравнении (3.10) величина второго слагаемого будет отличаться от единицы.

Если одна из форм индикатора бесцветна, то для оценки интервала перехода окраски индикатора уравнение (3.10) непригодно.

На практике интервал перехода окраски индикатора часто определяют не по формуле (3.10), а опытным путем. За величину pT индикатора принимают приблизительно середину найденного интервала перехода. Поэтому pT и pK_a индикатора могут не совпадать, хотя различия между ними обычно невелики.

По причинам, описанным выше, величины pK_a , pT и перехода окраски индикатора, приводимые разными авторами, могут несколько различаться (обычно не очень существенно). Поэтому иногда дается такое определение показателя титрования (см., например, «Справочник по аналитической химии» Ю.Ю. Лурье): «Показатель титрования pT — значение pH , при котором наблюдатель отчетливо отмечает изменение окраски индикатора и признает титрование законченным. Это несколько условная величина, неодинаковая у разных лиц, проводящих титрование».

В табл. 3.1 охарактеризованы в качестве примера интервалы перехода, значения pK_a , pT некоторых кислотно-основных индикаторов.

Таблица 3.1. Величины pK_a (при ионной силе около 0), pT и интервал перехода некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	pK_a	pT	Интервал перехода	Изменение окраски
Тимоловый синий	1,65	2,0	1,2—2,8	красная — желтая
Метиловый желтый	3,1	3,0	2,9—4,0	то же
Метиловый оранжевый	3,5	4,0	3,2—4,4	»
Бромкрезоловый зеленый	4,9	4,5	3,8—5,4	желтая — синяя
Метиловый красный	5,0	5,5	4,2—6,2	красная — желтая
Бромкрезоловый пурпурный	6,4	6,0	5,2—6,8	желтая — фиолетовая
Бромтимоловый синий	7,3	7,0	6,0—7,6	желтая — синяя
Феноловый красный	8,0	7,5	6,8—8,4	желтая — красная
Тимоловый синий	9,2	8,5	8,0—9,6	то же
Фенолфталеин	9,5	9,0	8,2—10,0	бесцветная — красная
Тимолфталеин	9,6	10,0	9,4—10,6	бесцветная — синяя
Ализариновый желтый	10,1	11,0	9,7—10,8	желтая — фиолетовая

Классификация кислотно-основных индикаторов. Кислотно-основные индикаторы, как правило, — обратимые индикаторы, способные обратимо изменять окраску в зависимости от pH раствора.

Предложено более 200 органических соединений в качестве кислотно-основных индикаторов. Их классифицируют различным образом.

Классификация по строению индикаторов. Среди предложенных кислотно-основных индикаторов имеются соединения, относящиеся к различным структурным типам.

Индикаторы группы азосоединений (азоиндикаторы). Это довольно многочисленная группа кислотно-основных индикаторов, являющихся производными пара-аминобензола и пара-диметиламиноазобензола, которые сами по себе практически не растворяются в воде. При введении сульфогрупп или карбоксильных групп в молекулы этих соединений получаются растворимые в воде азокрасители, обычно имеющие (с различными оттенками) красную окраску в кислой среде и желтую — в щелочной.

В структуре молекул этих соединений имеется хромофорная азогруппа. Характер таутомерных превращений при изменении pH раствора у индикаторов этой группы аналогичен рассмотренным выше для метилового оранжевого.

К индикаторам этой группы, помимо метилового оранжевого относятся ализариновый желтый, метиловый желтый, метиловый красный, тропеолины и др.

Трифенилметановые индикаторы. Индикаторы этой группы также часто применяются в кислотно-основном титровании. Все они формально могут рассматриваться как производные трифенилметана, имеющие различные заместители в ароматических ядрах. Из индикаторов этой группы распространены *фенолфталеины, сульфофталеины, анилинсульфофталеины, бензеины, собственно трифенилметановые красители.*

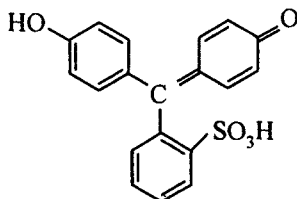
Иногда фенолфталеины, сульфофталеины выделяют в отдельную от трифенилметановых красителей группу, учитывая специфику их строения, поскольку их получают из фталевого ангидрида. Однако они являются производными трифенилметана, содержащими карбоксильную группу и фенольные оксигруппы (возможны и другие заместители).

Характер таутомерных превращений фталейнов аналогичен описанным выше для фенолфталеина. К фталейнам относятся α -нафтолфталеин, фенолфталеин, тимолфталеин и некоторые другие индикаторы.

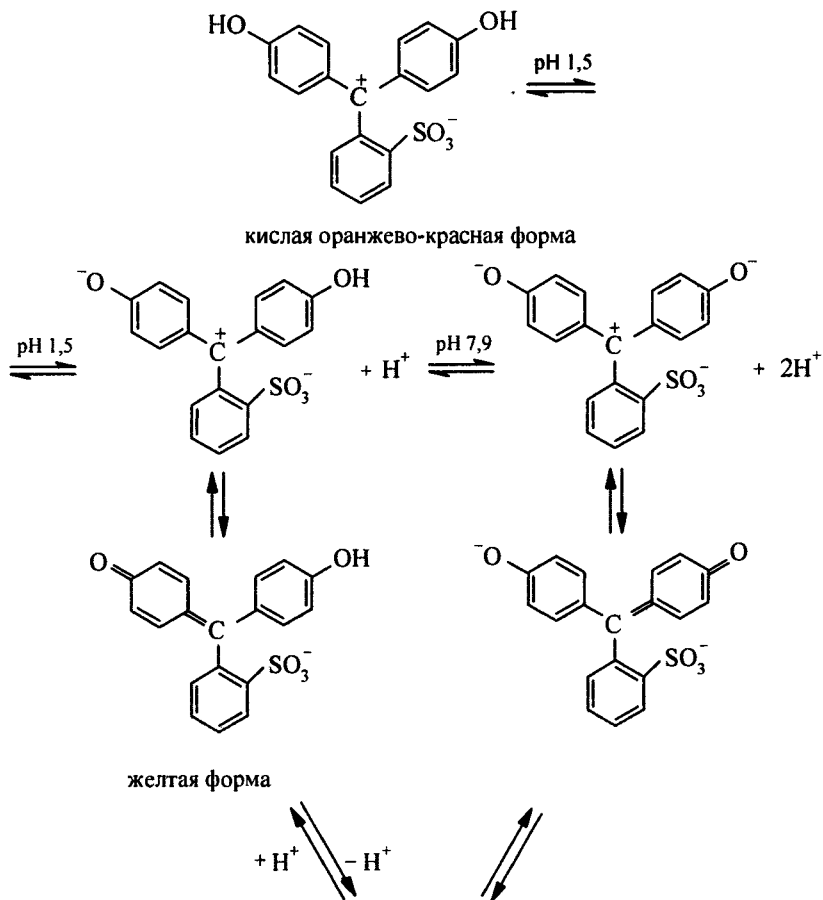
К сульфофталеинам, содержащим сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$ в качестве заместителя в ароматических ядрах (наряду с возможными другими заместителями), принадлежат бромкрезоловый зеленый, бромкрезоловый пурпуровый, бромфеноловый синий, хлорфеноловый красный, мета-крезоловый пурпуровый, крезоловый красный, тимоловый синий.

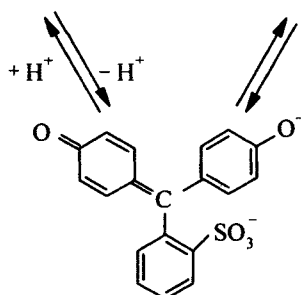
Сульфогруппа играет роль ауксохрома. Сульфофталеины обладают интенсивной окраской и резким ее изменением при переходе от одной

формы индикатора к другой. Различные индикаторы этой группы можно рассматривать в качестве производных фенолового красного (фенол-сульфоталеина)



Предполагается, что в растворе феноловый красный претерпевает в зависимости от pH раствора превращения по схеме



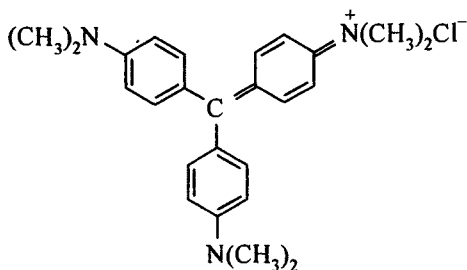


основная красная форма

Интервал перехода окраски индикатора наблюдается в пределах pH от ~6,8 (желтая) до ~8,4 (красная).

К собственно трифенилметановым красителям относятся кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый, метиловый фиолетовый, пентаметоксикрасный, гексаметоксикрасный.

Одним из индикаторов данной группы является кристаллический фиолетовый (кристаллвиолет):



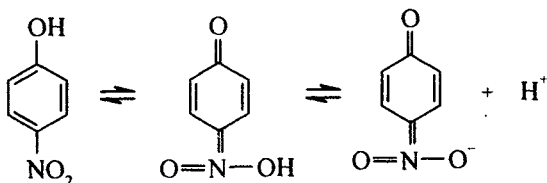
фиолетовая форма, pH > 2,6

В водных растворах кристаллический фиолетовый протонируется: к атомам азота двух ароматических диметиламиногрупп последовательно присоединяются один или два протона в зависимости от кислотности раствора с образованием катионов зеленой, желтовато-зеленой и оранжевой форм.

Интервал перехода лежит в пределах изменения pH раствора от ~0,8 (зеленая окраска) до ~2,6 (синяя окраска).

Изменение окраски индикаторов этой группы в водных растворах не очень резкое; они чаще применяются при кислотно-основном титровании в неводных средах.

Нитроиндикаторы представляют собой ароматические нитропроизводные, например пара-нитрофенол, который в растворе претерпевает превращения:



бесцветная кислая форма

желтая основная форма

Интервал перехода лежит в пределах изменения pH от 5,6 (бесцветный) до 7,6 (желтый).

К этой группе индикаторов относятся также мета- и ортонитрофенолы, динитрофенолы и некоторые другие.

Индикаторы других структурных типов. Эта группа включает все остальные индикаторы различного строения, не относящиеся к вышеописанным, например лакмус, оксиновый синий, нейтральный красный, индофенолы, производные фенолгидразина, экстракты растений и др.

Из индикаторов данной группы наиболее распространенным является, по-видимому, лакмус. Обычно он применяется в виде лакмусовой бумаги (бумага, пропитанная лакмусом), которая окрашивается в кислой среде в красный цвет, а в щелочной — в синий.

Лакмус представляет собой органическое вещество синего цвета, которое получают из лишайников в виде синего порошка (или шариков, кубиков). Частично растворим в воде и в этаноле. Главный компонент лакмуса, обладающий индикаторными свойствами, — азолитимин, его содержание в лакмусе составляет 4—5%. Интервал перехода лакмуса как кислотно-основного индикатора лежит в пределах pH от 4,5 до 8,3; при этом окраска изменяется из красной на синюю. Значение $pT \approx 7,0$.

Классификация по способу применения. **Внутренние индикаторы** добавляются непосредственно в титруемый раствор. Подавляющее число кислотно-основных индикаторов — внутренние.

Внешние индикаторы находятся вне титруемого раствора. Примером может служить лакмусовая бумага (красная, нейтральная, синяя). Так, при удалении паров аммиака нагреванием щелочного раствора соли аммония влажную красную лакмусовую бумагу периодически вносят в пары над сосудом, из которого удаляется аммиак. В парах аммиака влажная красная лакмусовая бумага синее. О полном удалении аммиака судят по прекращению посинения этой бумаги.

К внешним индикаторам относится *индикаторная бумага*, предназначенная для приблизительного определения значений pH раствора. Индикаторная бумага представляет собой полоски бумаги, пропитанной различными индикаторами (ализарин, конго красный, синий и красный лакмус и др.). Сухую полоску индикаторной бумаги смачивают испытуемым раствором и немедленно по окраске бумаги судят о величине pH

раствора. Обычно комплект индикаторной бумаги снабжается цветной шкалой с указанием того, какая окраска бумаги отвечает тому или иному значению рН испытуемого раствора.

Производятся различные виды индикаторной бумаги, позволяющей определять различия в значениях рН раствора вплоть до 0,2—0,3 единиц рН.

Индикаторную бумагу применяют *при комнатной температуре* для определения рН растворов, не содержащих сильных окислителей, органических растворителей и при невысоких концентрациях солей в растворе.

Кроме лакмусовой и индикаторной бумаги применяют также красную бумагу конго (переход окраски от сине-фиолетовой к красной в интервале рН 3,0—5,2), желтую куркумовую бумагу (переход окраски от желтой к буро-красной в интервале рН 7,4—9,2 и от буро-красной в оранжево-желтую при рН 10,2—11,8), белую фенолфталеиновую бумагу (переход окраски от белой до ярко-розовой в интервале рН 8,2—10,0).

Классификация по составу индикаторов. Индикаторы бывают индивидуальные и смешанные.

Индивидуальные индикаторы состоят из одного соединения.

Смешанные индикаторы представляют собой смесь двух индикаторов или индикатора и красителя.

Смешанные индикаторы обладают более резким изменением окраски, чем составляющие их индивидуальные индикаторы.

В табл. 3.2 приведены характеристики некоторых смешанных индикаторов.

Таблица 3.2. Характеристики некоторых смешанных индикаторов (V_1/V_2 — отношение объемов растворов первого и второго компонентов)

Составные компоненты	V_1/V_2	рТ	Цвет формы	
			кислая	щелочная
Метиловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор; индиго кармин; 0,25%-ный водный раствор	1:1	4,1	фиолетовый	зеленый
Бромкрезоловый синий, Na-соль, 0,1%-ный водный раствор; метиловый оранжевый, 0,2%-ный водный раствор	1:1	4,3	желтый	сине-зеленый
Метиловый красный, 0,2%-ный спиртовой раствор; метиленовая синяя, 0,1%-ный спиртовой раствор	1:1	5,4	красно-фиолетовый	зеленый
Нейтральный красный, 0,1%-ный спиртовой раствор; метиленовая синяя, 0,1%-ный спиртовой раствор	1:1	7,0	фиолетово-синий	»
Крезоловый красный, Na-соль, 0,1%-ный водный раствор; тимоловый синий. Na-соль, 0,1%-ный водный раствор	1:3	8,3	желтый	фиолетовый
Тимоловый синий, 0,1%-ный раствор в 50%-ном спирте; фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в 50%-ном спирте	1:3	9,0	»	»

Продолжение табл. 3.2

Составные компоненты	V_1/V_2	рТ	Цвет формы	
			кислая	щелочная
Фенолфталеин, 0,1%-ный спиртовой раствор; тимолфталеин, 0,1%-ный спиртовой раствор	1:1	9,9	бесцветный	фиолетовый
Тимолфталеин, 0,1 %-ный спиртовой раствор; ализариновый желтый Р, 0,1%-ный спиртовой раствор	2:1	10,2	желтый	»

Классификация индикаторов по цветности. Индикаторы бывают одноцветные и двухцветные.

Одноцветный индикатор — это такой индикатор, который окрашен только по одной стороне своего интервала перехода и бесцветен с другой или же имеет большую или меньшую интенсивность одной и той же окраски на одной из сторон своего интервала перехода.

Одноцветные индикаторы встречаются сравнительно редко.

К одноцветным индикаторам относятся фенолфталеин, который при $\text{pH} < 8$ бесцветен, а при $\text{pH} > 9$ окрашен в красный цвет, а также паранитрофенол, который бесцветен при $\text{pH} \leq 5,6$ и имеет желтую окраску при $\text{pH} \geq 7,6$. Одноцветным является смешанный индикатор из фенолфталеина и тимолфталеина, который бесцветен в кислой среде и имеет фиолетовую окраску в щелочных растворах (табл. 3.2).

Двухцветный индикатор — это индикатор, который имеет две разные окраски — по одной по каждой стороне своего интервала перехода.

Большинство кислотно-основных индикаторов — двухцветные.

Растворы индикаторов. Для целей кислотно-основного титрования обычно применяют сильно разбавленные водные, спиртовые, водно-спиртовые растворы индикаторов с концентрацией от сотых до десятых долей процента. Используют и другие растворители.

Ниже в качестве примера указана концентрация растворов некоторых распространенных кислотно-основных индикаторов (если растворитель неводный, то назван растворитель):

ализариновый желтый (0,1%), бромкрезоловый зеленый (0,04%), бромтимоловый синий (0,1 г индикатора в смеси 50 мл 95%-ного этанола и 50 мл воды; 1%-ный раствор в диметилформамиде), метиловый желтый (0,1%-ный раствор в 95%-ном этаноле; 0,1%-ный раствор в бензоле), индигокармин (0,1%; 0,25%), кристаллический фиолетовый (0,1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте), малахитовый зеленый (0,5%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте; 0,1 г индикатора в смеси 20 мл 95%-ного этанола и 80 мл воды), метиловый красный (0,1%-ный раствор в 95%-ном этаноле), метиловый оранжевый (0,1%; 0,025 г индикатора в 100 мл ацетона), метиловый фиолетовый (0,1%; 0,1 в ледяной уксусной кислоте), тимолфталеин (0,1%-

ный раствор в 95%-ном этаноле), фенолфталеин (1%-ный раствор в 95%-ном этаноле).

Для приготовления растворов индикаторов используют реагенты высокой степени чистоты — «химически чистые» и «чистые для анализа». Навеску индикатора и вспомогательные вещества (если они добавляются к индикатору) тонко истирают в ступке и растворяют в соответствующем растворителе в мерной колбе. *Все операции проводят под тягой, соблюдая необходимую предосторожность!*

Индикаторы и растворы индикаторов хранят в темном месте.

Срок годности при хранении растворов индикаторов — различный для разных индикаторов и обычно указывается либо в прописи для приготовления раствора индикатора, если его готовят в лабораторных условиях, либо в маркировке на упаковке индикатора, если его готовят в производственных условиях.

3.8.3. Кривые кислотно-основного титрования

Кривые кислотно-основного титрования графически отображают зависимость изменения pH титруемого раствора от объема прибавленного титранта или от степени оттитрованности $f = V(T)/V$, где $V(T)$ и V — соответственно объем прибавленного титранта в данный момент и в ТЭ.

Чаще всего (хотя не всегда) при построении кривых кислотно-основного титрования вдоль оси абсцисс откладывают объем прибавленного титранта или степень оттитрованности, а вдоль оси ординат — значения pH титруемого раствора. В дальнейшем мы будем рассматривать кривые титрования, построенные в таких координатах.

Анализ кривых титрования позволяет определить интервал ΔpH раствора вблизи ТЭ, т.е. величину *скачка на кривой титрования*, или сокращенно *скачка титрования*, и выбрать подходящий индикатор так, чтобы значение рТ индикатора укладывалось внутри скачка титрования. Другими словами, анализ кривых титрования позволяет указать оптимальные условия (концентрация реагентов, индикатор) проведения титрования.

Расчет, построение и анализ кривых титрования. Для построения кривой кислотно-основного титрования рассчитывают значения pH титруемого раствора в различные моменты титрования, т.е. *в разных точках титрования*: для исходного раствора, для растворов до ТЭ, в ТЭ и после ТЭ.

В основе титриметрических расчетов лежит закон эквивалентов.

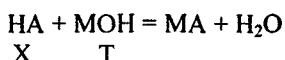
Рассчитанные кривые титрования могут несколько отличаться от реальных экспериментальных кривых титрования, поскольку при расчете значений pH растворов используют не активности, а концентрации. Кроме того, в ряде случаев (например, для буферных систем при очень

большом различии концентраций компонентов буферной смеси) сами расчеты проводятся упрощенно. Тем не менее рассчитанные кривые титрования обычно в целом правильно отображают пределы скачков на кривых титрования.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. При титровании сильной кислоты щелочью до ТЭ значение pH титруемого раствора определяется концентрацией исходной сильной кислоты, $\text{pH} < 7$. В ТЭ среда нейтральная, $\text{pH} = 7$. После ТЭ значение pH титруемого раствора определяется концентрацией избыточного титранта — щелочи, $\text{pH} > 7$.

Рассчитаем значения pH раствора в различные моменты титрования.

Пусть одноосновную кислоту НА титруют сильным основанием МОН:



Введем следующие обозначения: $c'(X)$ — концентрация исходного раствора титруемой кислоты; $c(X)$ — текущая концентрация кислоты в титруемом растворе; $c'(T)$ — концентрация прибавляемого раствора титранта; $c(T)$ — концентрация избыточного титранта в титруемом растворе после ТЭ; $V(X)$ — исходный объем титруемого раствора; $V(T)$ — объем прибавленного титранта.

Расчет pH титруемого раствора до ТЭ. Значение pH исходного раствора равно $\text{pH} = -\lg c'(X)$.

После начала титрования и до ТЭ значение pH раствора определяется как

$$\text{pH} = -\lg c(X).$$

Рассчитаем текущую концентрацию $c(X)$. Очевидно, что

$$c(X) = n(X)/V,$$

где $n(X)$ — количество эквивалентов* кислоты в растворе, V — объем раствора, равный $V = V(X) + V(T)$. Поскольку кислота и щелочь реагируют в эквивалентных соотношениях, то

$$\begin{aligned} n(X) &= c'(X)V(X) - c'(T)V(T), \\ c(X) &= [c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/[V(X) + V(T)], \\ \text{pH} &= -\lg \{ [c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/[V(X) + V(T)] \}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Расчет pH в точке эквивалентности. При титровании сильной кислоты сильным основанием среда в ТЭ — нейтральная, $\text{pH} = 7$.

Расчет pH после точки эквивалентности. Значение pH титруемого раствора после ТЭ определяется концентрацией $c(T)$ щелочи, прибавлен-

* Здесь и далее вместо выражения «количество вещества, соответствующее эквиваленту данного вещества», будем для краткости использовать слова «количество эквивалента» или «количество эквивалентов».

ной сверх стехиометрического количества. Учитывая, что $pH + pOH = 14$, можно написать:

$$\begin{aligned} pH &= 14 - pOH, \\ pOH &= -\lg c(OH^-) = -\lg c(T). \end{aligned}$$

Аналогично предыдущему:

$$\begin{aligned} c(T) &= \{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X) + V(T)]\}, \\ pOH &= -\lg\{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X) + V(T)]\}, \\ pH &= 14 + \lg\{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X) + V(T)]\}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

По формулам (3.11) и (3.12) рассчитывают значения pH раствора в различные моменты титрования, и по рассчитанным данным строят кривую титрования в координатах $pH-V(T)$.

Рассмотрим конкретный пример.

Раствор HCl объемом 20,00 мл с концентрацией 0,1000 моль/л титруют раствором гидроксида натрия такой же концентрации. Построим кривую титрования.

Рассчитаем значения pH раствора в различные моменты титрования по формулам (3.11) и (3.12) для нескольких точек.

Полученные данные представлены в табл. 3.3. По этим данным построена кривая титрования, представленная на рис. 3.2. Кривая практически симметрична, поскольку исходные концентрации кислоты и щелочи одинаковы.

Таблица 3.3. Результаты расчетов значений pH растворов в разные моменты титрования раствора HCl раствором $NaOH$

Прибавлено $V(NaOH)$, мл	$V(HCl) +$ $+V(NaOH)$, мл	$c(HCl)$, моль/л	$c(NaOH)$, моль/л	pH
0	20	0,1000	0	1
5	25	0,0600	0	1,22
10	30	0,0333	0	1,48
15	35	0,0143	0	1,84
19	39	0,00256	0	2,59
19,50	39,50	0,00127	0	2,90
19,90	39,90	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0	3,60
19,98	39,98	$5 \cdot 10^{-5}$	0	4,30
20	40	10^{-7}	10^{-7}	7
20,02	40,02	0	$5 \cdot 10^{-5}$	9,70
20,10	40,10	0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	10,40
20,50	40,50	0	0,001235	11,19
21	41	0	0,002439	11,39
25	45	0	0,01111	12,05
30	50	0	0,0200	12,30
35	55	0	0,0273	12,44

Рассмотрение кривой титрования показывает, что резкое изменение рН раствора наблюдается вблизи ТЭ при прибавлении небольших количеств титранта — от ~19,50 мл до ~20,50 мл, причем максимальный скачок рН происходит при добавлении от ~19,90 до ~20,10 мл титранта. Общая величина скачка титрования простирается от $\text{pH} \approx 3$ до $\text{pH} \approx 11,3$, т.е. $\Delta \text{pH} = 11,3 - 3 = 8,3$.

В ТЭ раствор — нейтральный, $\text{pH} = 7$.

Для определения КТТ в данном случае можно использовать такие индикаторы кислотно-основного титрования, как метиловый оранжевый ($\text{pT} = 4$), метиловый красный ($\text{pT} = 5,5$), бромтимоловый синий ($\text{pT} = 7,0$), фенолфталеин ($\text{pT} = 9$) и др., для которых величина pT лежит в интервале от 3 до 11. Чаще всего применяют метиловый оранжевый и фенолфталеин как наиболее доступные индикаторы кислотно-основного титрования. Обычно стремятся выбрать индикатор так, чтобы, при прочих равных условиях, значение pT индикатора было бы как можно ближе к величине рН раствора в ТЭ, так как при этом уменьшается ошибка титрования.

Из изложенного понятно, что чем больше скачок титрования, тем большее число индикаторов можно использовать для определения КТТ. Величина скачка титрования зависит от уровня титрования, т.е. от концентрации реагентов — титруемого вещества и титранта. Чем меньше концентрация реагентов, тем меньше и скачок титрования. Поэтому титровать растворы с концентрацией меньше 10^{-4} моль/л не рекомендуется, так как скачок на кривой титрования может быть настолько малым, что будет трудно подобрать соответствующий индикатор, поэтому окажется невозможным установить конец титрования индикаторным методом.

Титрование сильного основания сильной кислотой. При титровании сильного основания сильной кислотой, например раствора гидроксида натрия раствором хлороводородной кислоты, протекают процессы, аналогичные рассмотренным в предыдущем разделе, но только в обратном направлении: по мере прибавления титранта значение рН раствора не увеличивается, а уменьшается.

Для исходного раствора сильного основания и титруемого раствора величина рН до ТЭ определяется концентрацией щелочи в растворе и

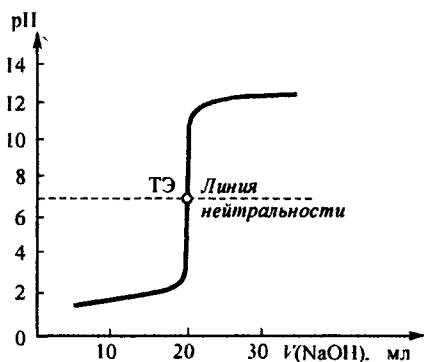


Рис. 3.2. Рассчитанная кривая титрования 20 мл 0,1000 моль/л раствора HCl 0,1000 моль/л раствором NaOH

рассчитывается, как нетрудно показать, по формулам, аналогичным тем, которые приведены выше.

Для исходного раствора

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg c'(X),$$

где $c'(X)$ — исходная концентрация сильного основания.

Для растворов до ТЭ

$$\text{pH} = 14 + \lg \{ [c'(X)V(X) - c'(T)V(T)] / [V(X) + V(T)] \}.$$

В ТЭ раствор — нейтральный, $\text{pH} = 7$.

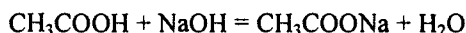
После ТЭ величина pH раствора обусловлена присутствием избыточного титранта — сильной кислоты и рассчитывается, очевидно, по формуле

$$\text{pH} = -\lg c(T) = -\lg [c'(T)V(T) - c'(X)V(X)] / [V(X) + V(T)],$$

где $c(T)$ — концентрация прибавленной сильной кислоты в растворе.

На рис. 3.3 показана в качестве примера кривая титрования 0,1000 моль/л раствора гидроксида натрия 0,1000 моль/л раствором хлороводородной кислоты.

Титрование слабой кислоты сильным основанием. При титровании слабой кислоты сильным основанием, например уксусной кислоты раствором гидроксида натрия



образуется соль слабой кислоты, в данном случае — ацетат натрия. Поэтому до ТЭ в растворе имеется буферная смесь, состоящая из слабой кислоты и ее соли. В ТЭ вся слабая кислота перешла в соль слабой кислоты, анион которой подвергается гидролизу:

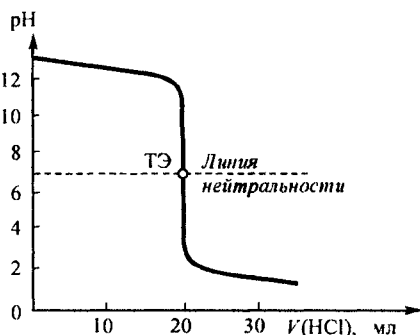
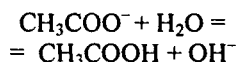


Рис. 3.3. Рассчитанная кривая титрования 20 мл 0,1000 моль/л раствора NaOH 0,1000 моль/л раствором HCl



поэтому в ТЭ среда щелочная, а не нейтральная.

После ТЭ в растворе имеется избыток титранта — щелочи, которая подавляет гидролиз аниона слабой кислоты.

Рассчитаем значения pH раствора в различные моменты титрования, считая для простоты, что слабая кислота — одноосновная, а сильное основание — однокислотное (щелочь). При этом ис-

пользуем те же обозначения, которые были введены выше при рассмотрении процесса титрования сильной кислоты сильным основанием.

Расчет рН исходного раствора. Исходный раствор представляет собой раствор слабой кислоты, значение рН которого рассчитывается по известной формуле:

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a + \text{p}c_a),$$

где K_a — константа диссоциации слабой кислоты, c_a — исходная концентрация слабой кислоты в растворе.

Расчет рН раствора до точки эквивалентности. После начала прибавления титранта и до ТЭ в титруемом растворе присутствуют слабая кислота и ее соль, т.е. раствор представляет собой буферную систему. Расчет рН для подобной буферной системы проводят по известной формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(c_a/c_b),$$

где c_a и c_b — концентрация слабой кислоты и ее соли соответственно.

Найдем c_a и c_b . Поскольку при титровании слабая кислота и сильное основание реагируют в эквивалентных соотношениях, причем $c_a = n_a/V$ и $c_b = n_b/V$, где n_a и n_b — количество эквивалентов кислоты и ее соли соответственно, V — общий объем раствора, равный $V = V(X) + V(T)$, то

$$n_a = c'(X)V(X) - c'(T)V(T); \quad n_b = c'(T)V(T),$$

$$c_a = [c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/[V(X) + V(T)],$$

$$c_b = c'(T)V(T)/[V(X) + V(T)].$$

После подстановки величин c_a и c_b в вышеприведенное уравнение для рН получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg\{[c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/c'(T)V(T)\}. \quad (3.13)$$

Отметим, что вблизи ТЭ, когда слабой кислоты в растворе остается мало и система в значительной мере теряет буферные свойства, расчеты рН по формуле (3.13) дают не очень точные результаты. Так же в самом начале титрования при малом количестве прибавленной щелочи, пока концентрация образующейся соли слабой кислоты очень мала и система еще не приобрела буферные свойства, расчеты рН по формуле (3.13) для буферной смеси дают не вполне точные результаты.

Расчет рН в точке эквивалентности. В ТЭ вся слабая кислота прореагировала с прибавленной щелочью и образовалось эквивалентное количество соли слабой кислоты, анион которой гидролизует, вследствие чего среда в ТЭ уже не нейтральная, а щелочная. Величина рН растворов таких солей рассчитывается по известной формуле:

$$\text{pH} = 7 + 0,5(\text{p}K_a - \text{p}c_b),$$

где c_b — концентрация образовавшейся соли, которая, очевидно, равна

$$c_b = c'(X)V(X)/[V(X) + V(T)].$$

Следовательно,

$$\text{pH} = 7 + 0,5\{\text{p}K_a + \lg(c'(X)V(X)/[V(X) + V(T)])\}. \quad (3.14)$$

Расчет pH после точки эквивалентности. При дальнейшем прибавлении титранта после ТЭ в титруемом растворе присутствует избыточный титрант — некоторое количество щелочи и соль слабой кислоты, гидролиз которой подавляется в присутствии щелочи и не вносит значительного вклада в величину pH раствора. Поэтому значение pH определяется концентрацией $c(T)$ избыточной щелочи аналогично случаю титрования сильной кислоты сильным основанием, описанному выше.

Поскольку $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}; \quad \text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg c(T),$$

$$c(T) = [c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X) + V(T)],$$

$$\text{pOH} = -\lg\{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X) + V(T)]\},$$

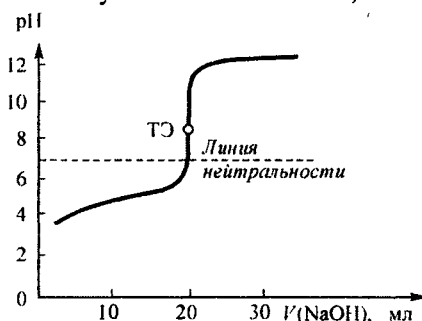
$$\text{pH} = 14 + \lg\{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X) + V(T)]\}.$$

Очевидно, что последняя формула совпадает с формулой (3.12).

Рассмотрим конкретный пример. Раствор уксусной кислоты объемом 20,00 мл с концентрацией 0,1000 моль/л титруют раствором гидроксида натрия той же концентрации. Значение $\text{p}K_a = 4,76$. Требуется построить кривую титрования.

Рассчитаем значения pH раствора в различные моменты титрования по вышеприведенным формулам (3.13) — (3.14) для нескольких точек. Полученные данные представлены в табл. 3.4. Кривая титрования, построенная по этим данным, показана на рис. 3.4.

Как уже отмечалось выше, значения pH раствора вблизи ТЭ, рассчитанные в табл. 3.4 по формуле



(3.13) для буферной смеси, не вполне точны, поскольку вблизи ТЭ система теряет буферные свойства вследствие низкой концентрации слабой кислоты. Точно так же при незначительном объеме прибавленного титранта в самом начале титрования, когда еще мала концентрация соли слабой кислоты и система обладает еще слабыми буферными свойствами, расчеты pH по формуле (3.13) дают приближенные результаты.

Рис. 3.4. Рассчитанная кривая титрования 20 мл 0,1000 моль/л раствора уксусной кислоты 0,1000 моль/л раствором гидроксида натрия

Таблица 3.4. Результаты расчетов значений pH растворов
в разные моменты титрования раствора CH_3COOH раствором NaOH

Прибавлено $V(\text{NaOH})$, мл	$V(\text{CH}_3\text{COOH}) +$ $+ V(\text{NaOH})$, мл	$c(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/л	$c(\text{NaOH})$, моль/л	pH
0	20	0,1000	0	2,88
5	25	0,0600	0	4,28
10	30	0,0333	0	4,76
15	35	0,0143	0	5,24
19	39	0,00256	0	6,04
19,50	39,50	0,00127	0	6,35
19,90	39,90	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0	7,06
19,98	39,98	$5 \cdot 10^{-5}$	0	7,76
20	40	0	0	8,73
20,02	40,02	0	$5 \cdot 10^{-5}$	9,70
20,10	40,10	0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	10,40
20,50	40,50	0	0,001235	11,19
21	41	0	0,002439	11,39
25	45	0	0,01111	12,05
30	50	0	0,0200	12,30
35	55	0	0,0273	12,44

Рассмотрение кривой титрования уксусной кислоты раствором гидроксида натрия (рис. 3.4) позволяет сделать некоторые заключения.

ТЭ лежит в щелочной среде при $\text{pH} = 8,73$.

Скачок ΔpH на кривой титрования слабой уксусной кислоты щелочью меньше скачка титрования сильной кислоты HCl щелочью при одинаковых концентрациях титруемого раствора и титранта и простирается, как можно видеть из рис. 3.4, примерно от $\text{pH} \approx 6,5$ до $\text{pH} \approx 11,3$, т.е. $\Delta \text{pH} \approx 11,3 - 6,5 = 4,8$. Следовательно, для определения КТТ можно использовать индикаторы, у которых величина pT лежит в указанном интервале изменений pH . К таким индикаторам относятся, в частности, бромтимоловый синий ($\text{pT} = 7,0$), фенолфталеин ($\text{pT} = 9$). Однако метиловый оранжевый применять уже нельзя, так как для него значение $\text{pT} = 4$ выходит за пределы скачка на кривой титрования.

Как и в случае титрования сильной кислоты щелочью, величина скачка титрования тем больше, чем выше исходная концентрация слабой кислоты и титранта. При концентрации слабой кислоты меньше, чем 10^{-2} моль/л, скачок на кривой титрования становится нечетким. Проводить титрование в таких условиях не рекомендуется.

Кроме того, как следует из вышеприведенных формул для определения pH , на скачок титрования влияет величина константы диссоциации слабой кислоты K_a : чем выше величина K_a (чем меньше значение $\text{p}K_a$), тем больше скачок титрования, т.е. чем слабее титруемая кислота, тем менее четко выражен скачок на кривой титрования.

При титровании очень слабых кислот, у которых $pK_a > 5-6$, скачок на кривых титрования практически не проявляется и поэтому становится невозможным применение кислотно-основных индикаторов для фиксации ТЭ. Так, например, нельзя оттитровать очень слабую ортоборную кислоту, константа диссоциации которой даже по первой ступени очень мала: $pK_a = 9,15$.

Титрование слабого основания сильной кислотой. Исходный раствор слабого основания имеет щелочную реакцию, $pH > 7$. При прибавлении к нему раствора титранта — сильной кислоты — образуется соль, содержащая катион слабого основания. Если, например, слабое основание — аммиак, то при прибавлении раствора HCl образуется хлорид аммония:



После начала титрования в титруемом растворе присутствуют как слабое основание, так и соль, образованная катионом слабого основания, т.е. раствор представляет собой буферную систему.

В ТЭ в растворе присутствует только соль, образованная катионом слабого основания, который подвергается гидролизу, что и определяет величину pH раствора.

После ТЭ в растворе имеется избыток прибавленной сильной кислоты, которая подавляет гидролиз образовавшейся соли.

Рассчитаем значения pH в различные моменты титрования для случая титрования слабого одноокислотного основания сильной одноосновной кислотой. При этом сохраним обозначения, введенные ранее в предыдущих разделах.

Расчет pH исходного раствора. Исходный раствор представляет собой раствор слабого основания, значение pH которого рассчитывают по известной формуле:

$$pH = 14 - 0,5(pK_b + p c_b),$$

где K_b — константа диссоциации слабого основания, а c_b — его концентрация, равная $c_b = c'(X)$.

Расчет pH до точки эквивалентности. После начала прибавления титранта — сильной кислоты — в титруемом растворе образуется соль, содержащая катион слабого основания. Одновременно присутствует и частично неоттитрованное слабое основание. Следовательно, как указано выше, раствор представляет собой буферную систему. Значение pH подобных буферных растворов рассчитывают по известной формуле:

$$pH = 14 - pK_b + \lg (c_b/c_a),$$

где c_b и c_a — концентрация слабого основания и образовавшейся соли соответственно. Очевидно, что

$$c_b = n_b/V, \quad c_a = n_a/V,$$

где n_b и n_a — количество эквивалентов слабого основания и образовавшейся соли в растворе, V — объем раствора, равный $V = V(X) + V(T)$. Тогда

$$\begin{aligned} n_b &= c'(X)V(X) - c'(T)V(T), & n_a &= c'(T)V(T), \\ c_b &= [c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/[V(X) + V(T)], \\ c_a &= c'(T)V(T)/[V(X) + V(T)]. \end{aligned}$$

После подстановки c_b и c_a в вышеприведенное уравнение для pH получаем

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg\{[c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/c'(T)V(T)\}. \quad (3.15)$$

Расчеты pH по формуле (3.15) дают не очень точные результаты для растворов в самом начале титрования и вблизи ТЭ. В начале титрования, когда прибавлено очень небольшое количество сильной кислоты и количество образовавшейся соли невелико, раствор обладает недостаточно эффективными буферными свойствами. Вблизи ТЭ в растворе осталось очень небольшое количество слабого основания, поэтому раствор в значительной мере утерял буферные свойства. Формула (3.15) справедлива для таких буферных систем, когда концентрации слабого основания и соли катиона этого основания соизмеримы.

Расчет pH в точке эквивалентности В ТЭ слабое основание полностью прореагировало с прибавленной сильной кислотой. В растворе присутствует только соль, образованная катионом слабого основания, который подвергается гидролизу.

В случае гидролиза катиона слабого основания значение pH раствора рассчитывают по известной формуле:

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\text{p}K_b + \lg c_a),$$

где c_a — концентрация образовавшейся соли, равная

$$c_a = c'(X)V(X)/[V(X) + V(T)].$$

Тогда для расчета pH получаем формулу (3.16):

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\text{p}K_b + \lg\{c'(X)V(X)/[V(X) + V(T)]\}). \quad (3.16)$$

Расчет pH после точки эквивалентности. После достижения ТЭ величина pH раствора определяется концентрацией $c(T)$ избыточного титранта — сильной кислоты. В присутствии сильной кислоты гидролиз образовавшейся соли подавляется и практически не вносит заметного вклада в величину pH раствора. В этом случае значение pH раствора рассчитывают по формуле (3.17):

$$\text{pH} = -\lg c(T) = -\lg\{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X) + V(T)]\}. \quad (3.17)$$

Рассмотрим простой пример. Раствор аммиака объемом 20,00 мл с концентрацией 0,1000 моль/л титруют раствором HCl такой же концентрации. Величина $\text{p}K_b = 4,76$. Построим кривую титрования.

Рассчитаем по вышеприведенным формулам значения pH титруемого раствора для некоторых моментов титрования.

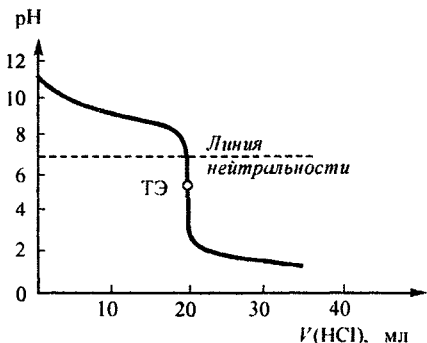
Полученные данные представлены в табл. 3.5. Кривая титрования, построенная по данным табл. 3.5, показана на рис. 3.5.

Таблица 3.5. Результаты расчетов значений pH растворов в разные моменты титрования раствора аммиака раствором HCl

Прибавлено $V(\text{HCl})$, мл	$V(\text{NH}_3) +$ $+ V(\text{HCl})$, мл	$c(\text{NH}_3)$, моль/л	$c(\text{HCl})$, моль/л	pH
0	20	0,1000	0	11,12
5	25	0,0600	0	9,72
10	30	0,0333	0	9,24
15	35	0,0143	0	8,76
19	39	0,00256	0	7,96
19,50	39,50	0,00127	0	7,65
19,90	39,90	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0	6,94
19,98	39,98	$5 \cdot 10^{-5}$	0	6,24
20	40	0	0	5,27
20,02	40,02	0	$5 \cdot 10^{-7}$	4,30
20,10	40,10	0	$2,5 \cdot 10^{-5}$	3,60
20,50	40,50	0	0,001235	2,81
21	41	0	0,002439	2,61
25	45	0	0,01111	1,95
30	50	0	0,0200	1,70
35	55	0	0,0273	1,56

На кривой титрования ТЭ лежит при $\text{pH} = 5,27$, в слабокислой среде.

Величина скачка титрования простирается примерно от $\text{pH} \approx 7,5$ до $\text{pH} \approx 3$, т.е. $\Delta \text{pH} \approx 7,5 - 3 = 4$. Для



определения КТТ можно использовать индикаторы, значение pT которых укладывается внутри скачка на кривой титрования. К таким индикаторам относятся метиловый оранжевый ($\text{pT} = 4$), метиловый красный ($\text{pT} = 5,5$) и некоторые другие. Однако фенолфталеин в данном случае применять нельзя, так как величина $\text{pT} = 10$ этого индикатора выходит за пределы скачка титрования.

Рис. 3.5. Рассчитанная кривая титрования 20 мл 0,1000 моль/л раствора аммиака 0,1000 моль/л раствором HCl

Титрование многоосновных кислот, смесей кислот, многокислотных оснований. Многооснов-

ные кислоты, такие, как, например, сернистая H_2SO_3 , ортофосфорная H_3PO_4 и др., диссоциируют последовательно, ступенчато. Константа кислотной диссоциации по первой ступени больше константы диссоциации по второй ступени и т.д. Диссоциация кислоты по первой ступени подавляет диссоциацию по последующим ступеням. Поэтому при титровании растворов многоосновных кислот растворами сильных оснований вначале оттитровываются ионы водорода, соответствующие первой ступени диссоциации кислоты, затем ионы водорода, отвечающие второй ступени диссоциации. В соответствии с этим на кривой титрования могут проявляться скачки для каждой последовательной ступени нейтрализации кислоты. Разделение и отчетливое проявление этих скачков на кривой титрования зависят от величин констант последовательной ступенчатой диссоциации кислоты K_a и от концентрации кислоты в титруемом растворе.

Если величина K_a очень мала ($\text{p}K_a > 5-6$), то скачок на кривой титрования проявляется нечетко, в форме перегиба при приемлемом уровне титрования, а иногда и вообще никак не проявляется. Поэтому подобрать соответствующий индикатор затруднительно, проводить раздельное титрование в таких случаях нецелесообразно.

Приблизительно можно указать, что если выполняется условие $K_a c_a \geq 10^{-8}$, где c_a — концентрация кислоты в растворе, то скачки на кривой титрования проявляются. Однако это правило соблюдается не всегда.

Если показатели $\text{p}K_a$ констант последовательной ступенчатой диссоциации кислоты различаются не менее чем на 4 единицы, т.е. сами константы K_a отличаются не менее чем в 10 000 раз, то скачки на кривой титрования могут разделяться. Если же различия в $\text{p}K_a$ меньше, то скачки на кривой титрования не разделяются и могут слиться в один даже при относительно высоких концентрациях титруемого раствора и титранта.

Так, например, у двухосновной винной кислоты $\text{p}K_1 = 3,02$, $\text{p}K_2 = 4,54$. Разность $\Delta \text{p}K = 4,54 - 3,02 = 1,52 < 4$. Поэтому на кривой титрования винной кислоты обнаруживается только один скачок титрования. Ее можно титровать только как двухосновную кислоту до значения $\text{pH} = 6,54$ в присутствии индикаторов феноловый красный или нейтральный красный.

На рис. 3.6 и 3.7 показаны в качестве примера кривые титрования растворов сернистой и ортофосфорной кислот раствором гидроксида натрия.

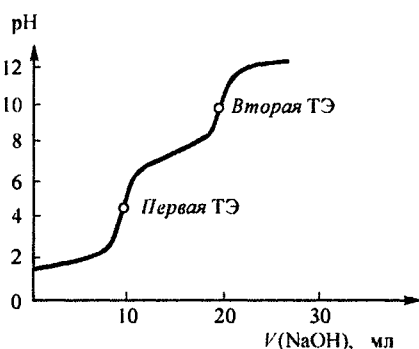


Рис. 3.6. Рассчитанная кривая титрования 10 мл 0,1000 моль/л раствора двухосновной сернистой кислоты H_2SO_3 0,1000 моль/л раствором гидроксида натрия

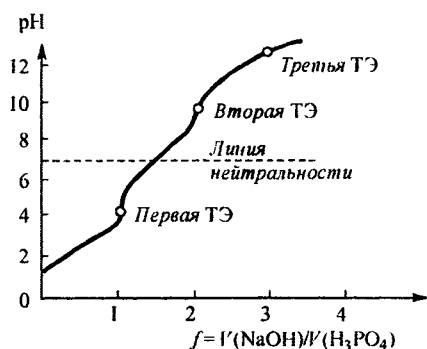
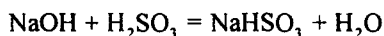
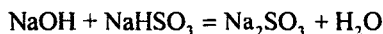


Рис. 3.7. Рассчитанная кривая титрования раствора ортофосфорной кислоты H_3PO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1000 моль/л: f — степень оттитрованности

Константы последовательной ступенчатой диссоциации сернистой кислоты H_2SO_3 при комнатной температуре равны $K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ ($\text{p}K_1 = 1,85$), $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ($\text{p}K_2 = 7,20$). Разность $\Delta \text{p}K = \text{p}K_2 - \text{p}K_1 = 7,20 - 1,85 = 5,35 > 4$, поэтому скачки на кривой титрования раствора сернистой кислоты раствором гидроксида натрия при приемлемом уровне титрования отчетливо разделяются, и сернистую кислоту можно титровать и как двухосновную, и как одноосновную. Первый скачок соответствует реакции

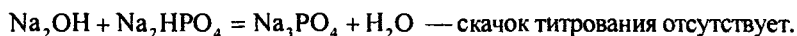
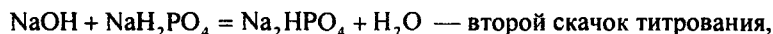
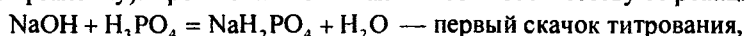


а второй скачок — реакции



Рассмотрим подробнее кривую титрования трехосновной ортофосфорной кислоты.

Кривая титрования трехосновной ортофосфорной кислоты. Для этой кислоты $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ($\text{p}K_1 = 2,15$), $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ($\text{p}K_2 = 7,21$), $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ ($\text{p}K_3 = 12,30$). Различия в константах ступенчатой диссоциации достаточны для того, чтобы скачки на кривой титрования разделились. Однако сами величины K_2 и K_3 малы, поэтому при приемлемом уровне титрования второй скачок проявляется нечетко, в форме более или менее отчетливого перегиба, а третий скачок вообще практически не проявляется (рис. 3.7). Поэтому фосфорную кислоту можно титровать либо как одноосновную (по метиловому оранжевому), либо как двухосновную (по фенолфталеину). Трем точкам эквивалентности соответствуют реакции:



Расчет pH растворов в разные моменты титрования раствора H_3PO_4 раствором NaOH.

Здесь и далее используем обозначения, принятые ранее, причем $X = \text{H}_3\text{PO}_4$, $T = \text{NaOH}$.

Расчет pH исходного раствора. Кислотность исходного раствора определяется концентрацией ионов водорода, образующихся на первой

ступени диссоциации ортофосфорной кислоты. Кислотная диссоциация по второй и третьей ступеням подавлена; ее вкладом в общую кислотность раствора можно пренебречь. В соответствии со сказанным величина pH раствора рассчитывается по известной формуле для случая диссоциации слабой одноосновной кислоты:

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_1 - \lg c),$$

где $c = c'(X)$ — концентрация исходного раствора ортофосфорной кислоты.

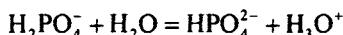
Расчет pH раствора до первой точки эквивалентности. В растворе присутствуют NaH_2PO_4 и недотитрованная по первой ступени H_3PO_4 . Приблизительно можно считать, что имеется буферная смесь $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ (хотя ортофосфорная кислота — кислота средней силы по первой ступени). Значение pH раствора такой буферной смеси рассчитывается по известной формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg(c_a / c_b),$$

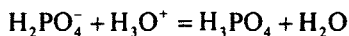
где $c_a = c(\text{H}_3\text{PO}_4)$, $c_b = c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$. По аналогии со случаем титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg\{[c'(X)V(X) - c'(T)V(T)] / c'(T)V(T)\}.$$

Расчет pH раствора в первой точке эквивалентности. В первой ТЭ вся ортофосфорная кислота оттитрована по первой ступени и в растворе присутствует соль NaH_2PO_4 . Анион этой соли представляет собой амфолит, который может как отдавать ионы водорода:



так и присоединять их:



Значение pH раствора в этом случае приближенно рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2.$$

Покажем, что это действительно так.

Из вышеприведенных двух уравнений для протолитических равновесий амфолита следует, что

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

так как часть ионов водорода, образующихся в первой реакции, равная количеству анионов HPO_4^{2-} , связывается во второй реакции в количестве, равном количеству образующейся кислоты H_3PO_4 . Равновесные концентрации $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ и $[\text{HPO}_4^{2-}]$ можно найти из уравнений для констант кислотной диссоциации ортофосфорной кислоты по первой и второй ступеням:

$$K_1 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] \text{ и } K_2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

Подставив эти равновесные концентрации в уравнение для $[\text{H}_3\text{O}^+]$, получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/K_1$$

Решая это уравнение относительно $[\text{H}_3\text{O}^+]$, получаем

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_1 K_2 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / (K_1 + [\text{H}_2\text{PO}_4^-])$$

Титрование обычно проводят при концентрации $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx 10^{-1}$ моль/л. Поскольку при этом условии

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx 10^{-1} \gg K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3},$$

то приближенно

$$K_1 + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-].$$

Тогда

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_1 K_2, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 K_2},$$

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = (-\lg K_1 - \lg K_2) / 2,$$

$$\text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) / 2 = (2,15 + 7,21) / 2 = 4,68,$$

что и требовалось доказать.

Расчет pH раствора после первой и до второй точки эквивалентности. После первой ТЭ начинается титрование по второй ступени и в растворе вплоть до второй ТЭ присутствуют слабая кислота H_2PO_4^- и ее соль NaHPO_4^- , т.е. имеется буферная смесь. Значение pH раствора рассчитывается приблизительно по известной формуле:

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg(c_a / c_b),$$

где теперь $c_a = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, $c_b = c(\text{NaHPO}_4^-)$. Тогда, как нетрудно показать, для расчета pH получаем уравнение

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg\{[c'(X)V(X) - c'(T)V_1(T)] / c'(T)V_1(T)\}.$$

где $V_1(T)$ — объем титранта (раствора NaOH), прибавленный после первой ТЭ.

Расчет pH раствора во второй точке эквивалентности. Во второй ТЭ вся ортофосфорная кислота оттитрована по второй ступени. В растворе присутствует двузамещенная кислая соль Na_2HPO_4 . Анион HPO_4^{2-} этой соли также является амфолитом, хотя константа его кислотной диссоциации K_3 очень мала ($\text{p}K_a = 12,30$). Поэтому приближенно, как и в рассмотренном выше случае для первой ТЭ, значение pH раствора рассчитывается по формуле

$$pH = (pK_2 + pK_3)/2 = (7,21 + 12,30)/2 = 9,755.$$

Расчет pH после второй и до третьей точки эквивалентности. После второй ТЭ и вплоть до третьей ТЭ анионы HPO_4^{2-} титруются щелочью до PO_4^{3-} . В растворе присутствует очень слабая кислота HPO_4^{2-} и анионы PO_4^{3-} , т.е. имеется буферная смесь. Значение pH раствора рассчитывается по известной формуле:

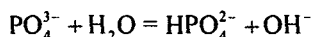
$$pH = pK_3 - \lg(c_a / c_b)$$

где уже $c_a = c(HPO_4^{2-}) = [c'(X)V(X) - c'(T)V_2(T)]/[V(X) + V(T)]$,

$$c_b = c(PO_4^{3-}) = c'(T)V_2(T)/[V(X) + V(T)],$$

$V_2(T)$ — объем титранта (щелочи), прибавленный после второй ТЭ.

Расчет pH раствора в третьей точке эквивалентности. Вся ортофосфорная кислота полностью оттитрована по всем трем ступеням, что теоретически соответствует присутствию в растворе среднего ортофосфат-иона PO_4^{3-} . Однако этот ион подвергается сильному гидролизу (примерно на ~30%):



вследствие чего в действительности в растворе имеется смесь HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Поэтому pH раствора приближенно рассчитывается по известной формуле для случая гидролиза аниона слабой одноосновной кислоты:

$$pH = 7 + 0,5(pK_3 + \lg c_b),$$

где c_b — теоретическая концентрация средних ортофосфат-ионов, равная

$$c_b = c(Na_3PO_4) = c'(X)V(X)/[V(X) + V(T)].$$

Раствор после третьей точки эквивалентности. После третьей ТЭ значение pH раствора определяется двумя факторами: гидролизом ортофосфат-ионов и избытком прибавленного титранта — щелочи, которая подавляет этот гидролиз. С учетом указанных факторов можно рассчитать pH растворов после третьей ТЭ. Однако практического значения эта область кривой титрования не имеет, поскольку третий скачок на кривой титрования не проявляется и ортофосфорную кислоту нельзя титровать как трехосновную кислоту.

Рассчитанная кривая титрования ортофосфорной кислоты раствором гидроксида натрия показана на рис. 3.7. В силу принятых допущений и упрощений эта кривая несколько (но не принципиально) отличается от реальной экспериментальной кривой титрования.

Сравнение скачков титрования на кривой рис. 3.7 со значениями pT кислотно-основных индикаторов (табл. 3.1) показывает, что титрование

ортофосфорной кислоты по первой ступени можно проводить с индикаторами метиловый оранжевый ($pT = 4$), бромкрезоловый зеленый ($pT = 4,5$). Титровать по второй ступени можно в присутствии фенолфталеина ($pT = 9$), тимолфталеина ($pT = 10$), тимолового синего ($pT = 8,5$).

Титрование смесей кислот. Смеси сильных кислот, каждая из которых в водном растворе диссоциирует полностью, при титровании раствором сильного основания дают один общий скачок на кривой титрования и оттитровываются совместно как сумма сильных кислот.

Смесь сильной и слабой кислот титруется раствором сильного основания последовательно. Сильная кислота подавляет диссоциацию слабой кислоты и поэтому оттитровывается первой. После того как сильная кислота будет полностью оттитрована, титруется слабая кислота.

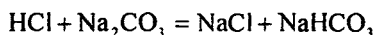
Смесь двух слабых кислот или кислот средней силы можно отдельно титровать, если различие в pK_a у них составляет не менее 4 единиц (как и для многоосновных кислот).

Титрование поликислотных оснований. Растворы поликислотных оснований титруются раствором сильной кислоты последовательно, ступенчато. При приемлемом уровне титрования скачки на кривой титрования разделяются, если различия в значениях pK_b последовательных ступеней диссоциации основания составляют не менее 4 единиц, как и в случае титрования растворов полиосновных кислот раствором сильного основания.

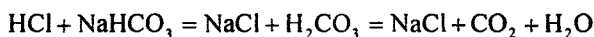
Так, например, для двухкислотного основания — гидроксида свинца $Pb(OH)_2$ — константы последовательной диссоциации в водном растворе при комнатной температуре по первой и второй ступеням соответственно равны $9,55 \cdot 10^{-4}$ ($pK_{b,1} = 3,02$) и $3,0 \cdot 10^{-8}$ ($pK_{b,2} = 7,52$). Разность $\Delta pK_b = 7,52 - 3,02 = 4,50$ хотя и не намного больше 4, но все же достаточна для того, чтобы оба скачка на кривой титрования раствора гидроксида свинца раствором сильной кислоты разделились. Однако в силу малости величины $K_{b,2}$ второй скачок на кривой титрования отчетливо не проявляется.

Титрование солей слабых кислот. Соли слабых кислот, анионы которых являются основаниями по Бренстеду (способны присоединять ионы водорода), также дают скачки на кривых титрования растворов этих солей растворами сильных кислот.

Так, например, карбонат натрия Na_2CO_3 — соль слабой угольной кислоты. Анионы CO_3^{2-} и HCO_3^- этой кислоты достаточно сильные основания: значения $\lg K_b$ для них равны 10,30 и 6,34 соответственно. Поэтому они титруются сильной кислотой. На кривой титрования раствора карбоната натрия раствором HCl довольно отчетливо фиксируются оба скачка титрования. Первый из них соответствует реакции



а второй — реакции

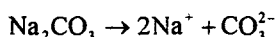


Кривая титрования раствора карбоната натрия раствором сильной кислоты

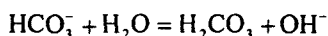
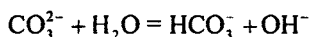
Пусть титрант — сильная одноосновная кислота, молярная концентрация которой совпадает с ее молярной концентрацией эквивалента.

Все обозначения ниже соответствуют принятым ранее.

Расчет pH исходного раствора. Карбонат натрия как сильный электролит в водных растворах диссоциирует нацело:



Образовавшийся карбонат-ион — анион слабой кислоты, поэтому в водном растворе гидролизуется:



Гидролиз по второй ступени подавляется гидролизом по первой ступени, поскольку кислота HCO_3^- ($\text{p}K_2 = 10,32$) на четыре порядка слабее кислоты H_2CO_3 ($\text{p}K_1 = 6,35$). Поэтому вклад в pH раствора второй гидролитической ступени можно не учитывать. Следовательно, значение pH раствора можно рассчитать по известной формуле для случая гидролиза аниона CO_3^{2-} слабой одноосновной кислоты HCO_3^- :

$$\text{pH} = 7 + 0,5(\text{p}K_2 + \lg c) = 7 + 0,5(10,32 + \lg c),$$

где c — концентрация исходного раствора карбоната натрия.

Расчет pH до первой точки эквивалентности. Часть Na_2CO_3 оттитрована до NaHCO_3 , поэтому в растворе присутствует буферная смесь NaHCO_3 (слабая одноосновная кислота) + Na_2CO_3 (соль слабой кислоты). Значение pH такой буферной смеси рассчитывается по известной формуле:

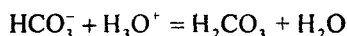
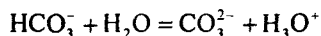
$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg(c_a / c_b),$$

где $c_a = c(\text{NaHCO}_3)$, $c_b = c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ в растворе. Нетрудно видеть, что

$$c_a = c'(T)V(T) / [V(X) + V(T)],$$

$$c_b = [c'(X)V(X) - c'(T)V(T)] / [V(X) + V(T)].$$

Расчет pH раствора в первой точке эквивалентности. В растворе присутствует бикарбонат натрия NaHCO_3 , содержащий анион HCO_3^- — амфолит, способный как отдавать, так и присоединять ионы водорода:



Значение pH раствора данного амфолита рассчитывается по формуле

$$pH = 0,5(pK_1 + pK_2) = 0,5(6,35 + 10,32) = 8,34.$$

Действительно, ионы водорода образуются в первой реакции и расходуются во второй. Следовательно, их концентрация равна

$$[H_3O^+] = [CO_3^{2-}] - [H_2CO_3]$$

поскольку количество ионов водорода, участвующих в обеих реакциях, равно количеству карбонат-ионов и угольной кислоты соответственно.

Найдем концентрации $[CO_3^{2-}]$ и $[H_2CO_3]$ из выражений для констант кислотной диссоциации K_1 и K_2 :



$$[CO_3^{2-}] = K_2[HCO_3^-]/[H_3O^+] \quad [H_2CO_3] = [H_3O^+][HCO_3^-]/K_1$$

После подстановки выражений для $[CO_3^{2-}]$ и $[H_2CO_3]$ в уравнение для $[H_3O^+]$ и простых преобразований получаем

$$[H_3O^+]^2 = K_1 K_2 [HCO_3^-] / (K_1 + [HCO_3^-]).$$

Учитывая, что величина $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ намного меньше концентрации $[HCO_3^-]$, приблизительно равной исходной концентрации карбоната натрия (порядка $10^{-1} - 10^{-2}$), можем принять $K_1 + [HCO_3^-] \approx [HCO_3^-]$. Тогда получаем

$$[H_3O^+]^2 = K_1 K_2, \quad \lg[H_3O^+] = 0,5(\lg K_1 + \lg K_2), \quad pH = 0,5(pK_1 + pK_2),$$

что совпадает с вышеприведенным уравнением для вычисления pH в первой ТЭ.

Расчет pH от первой до второй точки эквивалентности. После первой ТЭ в растворе присутствует буферная смесь H_2CO_3 (слабая кислота) + $NaHCO_3$ (недотитрованная соль этой кислоты). Значение pH этой буферной смеси рассчитывается по известной формуле:

$$pH = pK_1 - \lg(c_a/c_b),$$

где $c_a = c(H_2CO_3)$, $c_b = c(NaHCO_3)$, $pK_1 = 6,35$.

Концентрации образовавшейся угольной кислоты и оставшегося в растворе бикарбоната натрия соответственно равны:

$$c_a = [c'(T)V(T) - c'(X)V(X)]/[V(X) + V(T)],$$

$$c_b = [2c'(X)V(X) - c'(T)V(T)]/[V(X) + V(T)].$$

Расчет pH во второй точке эквивалентности. Во второй ТЭ карбонат натрия полностью оттитрован до угольной кислоты H_2CO_3 , которая диссоциирует как слабая одноосновная кислота. Кислотная диссоциация

угольной кислоты по второй ступени подавляется кислотной диссоциацией по первой ступени, потому приближенно ею можно пренебречь.

Значение pH раствора слабой одноосновной кислоты рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_1 - \lg c_a),$$

где $\text{p}K_1 = 6,35$, $c_a = c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c'(\text{X})V(\text{X})/[V(\text{X}) + V(\text{T})]$.

Расчет pH раствора после второй точки эквивалентности. Величина pH раствора определяется концентрацией с избытка прибавленной сильной кислоты. Следовательно,

$$\text{pH} = -\lg c = -\lg([c'(\text{T})V(\text{T}) - 2c'(\text{X})V(\text{X})]/[V(\text{X}) + V(\text{T})]).$$

Зная начальные условия (исходные концентрацию $c'(\text{X})$ и объем $V(\text{X})$ раствора карбоната натрия, концентрацию $c'(\text{T})$ титранта) и объем $V(\text{T})$ прибавляемого титранта, можно по приведенным выше формулам рассчитать значения pH в различные моменты титрования и построить кривую титрования.

На рис. 3.8 показана рассчитанная кривая титрования 0,1000 моль/л раствора карбоната натрия эквимольярным раствором HCl.

Из рассмотрения кривой на рис. 3.8 можно заключить, что для фиксирования первой ТЭ можно применять индикатор фенолфталеин ($\text{p}T = 9$), а для фиксирования второй ТЭ — метиловый оранжевый ($\text{p}T = 4$), поскольку их интервалы перехода укладываются соответственно в первый и второй скачки на кривой титрования.

3.8.4. Влияние различных факторов на скачок титрования

Чем протяженнее скачок на кривой кислотно-основного титрования, тем более отчетливее меняются свойства раствора вблизи ТЭ, тем большее число индикаторов можно использовать для фиксации КТТ. Поэтому условия кислотно-основного титрования стремятся выбрать так, чтобы скачок титрования был как можно больше.

К факторам, влияющим на величину скачка на кривых кислотно-основного титрования, можно отнести концентрацию титруемого раство-

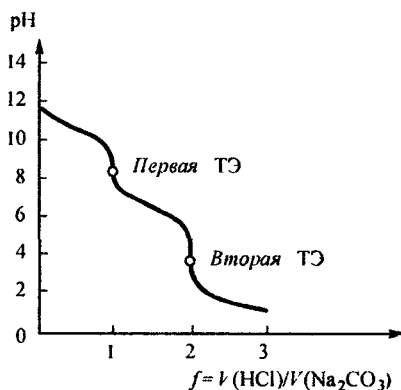


Рис. 3.8. Рассчитанная кривая титрования раствора карбоната натрия Na_2CO_3 с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л раствором HCl с молярной концентрацией 0,1000 моль/л; f — степень оттитрованности

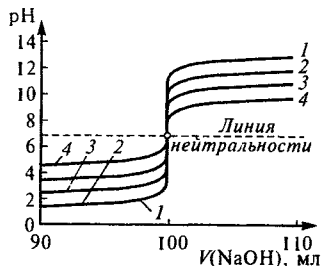


Рис. 3.9. Рассчитанные кривые титрования 100 мл растворов HCl растворами NaOH при разных исходных концентрациях реагентов

1 — 1 моль/л, 2 — 0,1 моль/л, 3 — 0,01 моль/л, 4 — 0,001 моль/л

ра и титранта, силу титруемых кислот и оснований, характеризующуюся их константами диссоциации, температуру, присутствие посторонних веществ в растворе.

Обычно стараются проводить кислотно-основное титрование так, чтобы молярные концентрации эквивалента растворов титруемого вещества и титранта были бы одинаковыми или, по крайней мере, близкими друг к другу. Это делает более удобным приготовление исходных растворов, проведение самого титрования и облегчает последующие расчеты и обработку результатов анализа.

Чем выше концентрация растворов титруемого вещества и титранта, тем больше скачок на кривой кислотно-основного титрования.

На рис. 3.9 показаны кривые титрования растворов HCl различной концентрации (1; 0,1; 0,01; 0,001 моль/л) раствором гидроксида натрия той же концентрации. С понижением концентрации растворов уменьшается и скачок на кривой титрования.

концентрация растворов, моль/л	скачок титрования, ΔpH
1	$\sim 10,7 - 3,3 = 7,4$
0,1	$\sim 9,7 - 4,3 = 5,4$
0,01	$\sim 8,7 - 5,3 = 3,4$
0,001	$\sim 7,7 - 6,3 = 1,4$

Уже при концентрации 0,001 моль/л скачок титрования очень мал. Поэтому при титровании сильных кислот и оснований использование растворов с концентрацией ниже $\sim 0,001$ моль/л нецелесообразно.

Слабые кислоты и основания по тем же причинам титровать нецелесообразно при концентрациях растворов меньше $\sim 0,01$ моль/л.

Казалось бы, что для титрования следует применять концентрированные растворы. Однако при повышении концентрации растворов увеличивается ошибка титрования, на которую влияют, в частности, погрешности измерения объемов титранта и титруемого раствора, потеря капли титранта при титровании вблизи ТЭ.

Поэтому обычно стараются выбирать оптимальную концентрацию растворов так, чтобы скачок титрования был бы достаточно большим, а ошибки

титрования сведены к минимуму. Эти требования учитываются при разработке каждой конкретной аналитической методики.

Чем выше константа диссоциации слабой кислоты или слабого основания, тем больше скачок на кривой титрования. Поэтому очень слабые кислоты и основания, у которых показатель константы диссоциации pK больше ~ 5 — 6 , титровать нецелесообразно, так как практически невозможно подобрать такой индикатор, значение pT которого точно совпадало бы с pH в ТЭ.

На рис. 3.10 приведены в качестве примера кривые титрования слабых кислот различной силы. Как видно из рис. 3.10, при $pK = 9$ скачок на кривой титрования отсутствует; при $pK = 7$ скачок невелик и равен всего $\Delta pH \approx 2$; при $pK = 5$ он составляет уже примерно 4 единицы; при меньших значениях pK скачок титрования уже достаточно большой.

Изменение температуры приводит к изменению констант диссоциации слабых кислот и оснований, что сказывается и на величине скачка титрования. С ростом температуры увеличивается ионное произведение воды (примерно в 100 раз при возрастании температуры от 18 до 100 °C), что несколько уменьшает скачок титрования и смещает его в сторону более низких значений pH раствора. Поэтому при проведении титрования следует, при прочих равных условиях, избегать нагревания растворов. Предпочтительно проводить титрование при комнатной температуре.

Для титрования следует использовать чистые растворы, не содержащие примесей посторонних веществ.

Изменение ионной силы раствора несколько сказывается на значениях концентрационных констант диссоциации. При тех концентрациях, которые используются в типичных титриметрических измерениях, изменение ионной силы растворов обычно мало сказывается на величине скачка титрования.

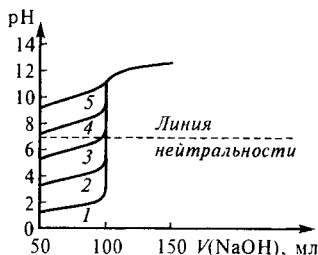


Рис. 3.10. Рассчитанные кривые титрования одноосновных кислот 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия с константами K кислотной диссоциации, равными:

1 — $pK = 1$; 2 — $pK = 3$; 3 — $pK = 5$; 4 — $pK = 7$; 5 — $pK = 9$

3.8.5. Ошибки кислотно-основного титрования

Результаты любого анализа, в том числе и кислотно-основного титрования, получают с какими-то ошибками, т.е. значение содержания оп-

ределяемого компонента, найденное при проведении количественного анализа, всегда несколько отличается от его истинного значения. Эти ошибки могут быть как случайными, так и систематическими и иметь различную природу.

А. Ошибки, обусловленные неточностью измерения объема растворов.

Для проведения титрования отбирают аликвотную часть анализируемого раствора, измеряя его объем с помощью бюретки или пипетки. Если раствор отбирают с помощью бюретки, то проводят два измерения объема раствора в бюретке: до и после отбора раствора. Случайная ошибка каждого такого измерения при использовании обычных лабораторных бюреток составляет примерно $\pm(0,01—0,02)$ мл. Если объем отобранного раствора равен V , то максимальная случайная относительная ошибка ε измерения объема, взятого для титрования, составит (в процентах):

$$\varepsilon = \pm v \cdot 100\%/V, \quad (3.18)$$

где $v = 0,02 + 0,02 = 0,04$ мл. При объеме отобранного раствора $V = 20$ мл величина максимальной относительной ошибки измерения объема раствора с помощью бюретки составит

$$\varepsilon = \pm 0,04 \cdot 100\%/20 = 0,2\%.$$

Величину ε можно уменьшить, если увеличить объем V отбираемого раствора. Так, если $V = 50$ мл, то согласно (3.18)

$$\varepsilon = \pm 0,04 \cdot 100\%/50 = 0,08\%.$$

Напротив, при уменьшении объема V отбираемого раствора максимальная относительная ошибка его измерения увеличивается. Если, например, из бюретки отбирают всего $V = 2$ мл раствора, то

$$\varepsilon = \pm 0,04 \cdot 100\%/2 = 2\%$$

составляет заметную величину.

Поэтому при проведении титрования следует отбирать из бюретки раствор объемом не менее 20—30 мл.

Если раствор отбирают с помощью градуированной пипетки, то измерение проводят обычно (хотя и не всегда) один раз, поэтому, при прочих равных условиях, максимальная ошибка измерения объема раствора уменьшается в два раза. Правда, иногда употребляют градуированные пипетки, предусматривающие не одно, а два измерения — по верхней и нижней метке. В таком случае максимальная относительная ошибка измерения раствора остается такой же, как и при использовании бюретки.

Расход титранта в типичном эксперименте измеряют в бюретке, поэтому максимальная относительная ошибка измерения объема титранта, затраченного на титрование, также определяется формулой (3.18).

При проведении титрования обычно прибавляют одну каплю избыточного титранта, т.е. раствор слегка перетитровывают. Объем одной

капли раствора, прибавленного из бюретки, часто составляет около $\sim 0,05$ мл (хотя так бывает не всегда). В этом случае ошибка, связанная с перерасходом титранта, будет, очевидно, равна

$$\varepsilon_1 = 0,05 \cdot 100\%/V$$

и при объеме раствора, затраченного на титрование, равном $V = 20$ мл, составит

$$\varepsilon_1 = 0,05 \cdot 100\%/20 = 0,25\%.$$

Суммарная максимальная относительная ошибка измерения объема титранта составит

$$\varepsilon + \varepsilon_1 = (0,04 + 0,05) \cdot 100\%/20 = 0,45\%.$$

Ошибку измерения объема израсходованного титранта, обусловленную перерасходом одной избыточной капли титранта, можно устранить, вводя поправку на перерасход титранта, т.е. вычитая из общего объема израсходованного титранта объем одной капли раствора.

Ошибки, обусловленные неточностью измерения объема растворов, присущи не только кислотно-основному титрованию, но и всем другим титриметрическим методам анализа.

Б. Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования.

К систематическим ошибкам кислотно-основного титрования относятся *индикаторные ошибки*. Они обусловлены несовпадением значений рН титруемого раствора в ТЭ и рТ индикатора в КТТ. Практически невозможно подобрать такой индикатор кислотно-основного титрования, значение рТ которого точно совпадало бы со значением рН в ТЭ. Поэтому индикатор меняет свою окраску в КТТ либо до ТЭ, либо после нее. Если изменение окраски индикатора происходит до ТЭ, то раствор недотитрован, в КТТ остается некоторое количество неоттитрованного определяемого вещества. Если же окраска индикатора изменяется после ТЭ, то раствор перетитрован, в КТТ имеется некоторое избыточное количество титранта. В связи с этим измеренный объем израсходованного титранта может быть либо меньше, либо больше его стехиометрического объема в ТЭ. Величина индикаторной ошибки кислотно-основного титрования, очевидно, тем заметнее, чем больше разность между значениями рТ индикатора и рН титруемого раствора в ТЭ. Обычно стремятся свести индикаторные ошибки к минимуму так, чтобы они, во всяком случае, не превышали бы 0,2%. Это достигается в основном путем выбора соответствующего индикатора.

Иногда индикаторную ошибку титрования рекомендуют называть просто *ошибкой титрования* и формулируют ее следующим образом: *это разница в количествах титранта или соответствующая разница в количествах титруемого вещества: величина, найденная в конечной точке, минус величина, отвечающая точке эквивалентности*.

Такое определение ошибки титрования универсально, т.е. справедливо для всех титриметрических методов, а не только для кислотно-основного титрования.

Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования подразделяют на *водородную (протонную), гидроксидную, кислотную и основную* (раньше основную ошибку называли *щелочной ошибкой*).

Водородная (протонная) ошибка $X_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Эта ошибка вызвана присутствием избытка ионов водорода в КТТ вследствие либо недотитрования раствора сильной кислоты, либо перетитрования раствора титруемого основания раствором сильной кислоты. В первом случае ошибка *отрицательная*, во втором — *положительная*.

Пусть a' и a — соответственно количество эквивалентов избыточных ионов водорода в КТТ и общее количество эквивалентов сильной кислоты, т.е. ионов водорода, введенных в раствор. Тогда под водородной ошибкой понимают величину, равную (в процентах)

$$X_{\text{H}_3\text{O}^+} = \pm a' \cdot 100\% / a.$$

Очевидно, что $a' = c(\text{H}_3\text{O}^+)V$ и $a = c(a)V(a)$, где общий объем раствора $V = V(a) + V(b)$; $V(a)$ и $V(b)$ — соответственно объем раствора кислоты и основания; $c(a)$ — исходная концентрация кислоты. Поскольку в КТТ

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = \text{pT}, \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pT}},$$

где pT — показатель титрования индикатора, то

$$X_{\text{H}_3\text{O}^+} = \pm 10^{-\text{pT}} [V(a) + V(b)] \cdot 100\% / c(a)V(a). \quad (3.19)$$

Гидроксидная ошибка X_{OH^-} . Эта ошибка возникает при наличии избытка гидроксид-ионов OH^- в КТТ вследствие либо недотитрования раствора сильного основания кислотой (*отрицательная* ошибка), либо перетитрования раствора кислоты раствором сильного основания (*положительная* ошибка):

$$X_{\text{OH}^-} = \pm b' \cdot 100\% / b,$$

где b' и b — соответственно количество эквивалентов избыточных гидроксильных ионов в КТТ и общее количество эквивалентов сильного основания, введенного в раствор.

Рассуждая аналогично предыдущему, можно записать

$$b' = c(\text{OH}^-)V, \quad b = c(b)V(b),$$

где $c(b)$ — исходная концентрация сильного основания; $V = V(a) + V(b)$.

Далее

$$-\lg c(\text{OH}^-) = \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - \text{pT},$$

поскольку $\text{pH} = \text{pT}$; следовательно, $c(\text{OH}^-) = 10^{-(14-\text{pT})}$. Окончательно

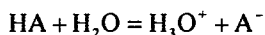
$$X_{\text{OH}^-} = \pm 10^{-(14-\text{pT})} [V(a) + V(b)] \cdot 100\% / c(b)V(b). \quad (3.20)$$

Кислотная ошибка X_a . Эта ошибка вызвана присутствием некоторого количества недотитрованной слабой кислоты в КТТ:

$$X_a = n' \cdot 100\% / n,$$

где n' и n — соответственно количество недотитрованной слабой кислоты НА и общее количество слабой кислоты НА, введенной в раствор.

Слабая кислота НА диссоциирует в растворе



с константой кислотной диссоциации K_a , равной

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}],$$

откуда $[\text{HA}]/[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a$. Учитывая, что $K_a = 10^{-pK_a}$ и что в КТТ $-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = p\text{H} = p\text{T}$, получаем $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-p\text{T}}$ и

$$[\text{HA}]/[\text{A}^-] = 10^{-p\text{T}}/10^{-pK_a} = 10^{pK_a - p\text{T}}.$$

В КТТ количество недотитрованной слабой кислоты равно $n' = [\text{HA}]V$; тогда общее количество исходной кислоты $n = ([\text{HA}] + [\text{A}^-])V$, где V — объем раствора. Подставляя эти величины в выражение для X_a , получаем

$$X_a = [\text{HA}] \cdot 100\% / ([\text{HA}] + [\text{A}^-]).$$

Разделим числитель и знаменатель в этом выражении на $[\text{A}^-]$:

$$X_a = ([\text{HA}]/[\text{A}^-]) \cdot 100\% / ([\text{HA}]/[\text{A}^-] + 1).$$

Подставим в это уравнение величину $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$, найденную выше. Тогда получим окончательно

$$X_a = 10^{pK_a - p\text{T}} \cdot 100\% / (10^{pK_a - p\text{T}} + 1). \quad (3.21)$$

Если величина $10^{pK_a - p\text{T}} \ll 1$ (порядка $\sim 10^{-4}$ и меньше), то первым слагаемым в знаменателе выражения (3.21) можно пренебречь. В этом случае получаем приближенную формулу для вычисления кислотной ошибки:

$$X_a = 10^{pK_a - p\text{T}} \cdot 100\%,$$

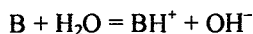
которую иногда используют в упрощенных расчетах.

Основная ошибка X_b . Под основной ошибкой понимают выраженную в процентах долю недотитрованного слабого основания в КТТ:

$$X_b = n'_b \cdot 100\% / n_b,$$

где n'_b и n_b — соответственно количество неоттитрованного слабого основания В и общее количество слабого основания В, введенного в раствор.

Слабое основание В подвергается в растворе ионизации:



с константой ионизации, равной

$$K_b = [BH^+][OH^-]/[B].$$

Отсюда $[B]/[BH^+] = [OH^-]/K_b$. Очевидно, что $K_b = 10^{-pK_b}$, поскольку по определению $pK_b = -\lg K_b$. Найдем концентрацию $[OH^-]$ в КТТ. Так как

$$-\lg[OH^-] = pOH = 14 - pH = 14 - pT$$

(в КТТ значение $pH = pT$ индикатора), то $[OH^-] = 10^{pT-14}$. Следовательно,

$$[B]/[BH^+] = 10^{pT-14}/10^{-pK_b} = 10^{pK_b+pT-14}.$$

Очевидно, далее, что $n'_b = [B]/V$ и $n_b = ([B] + [BH^+])/V$. Подставим эти величины в выражение для X_b :

$$X_b = [B] \cdot 100\% / ([B] + [BH^+]).$$

Разделим числитель и знаменатель полученной дроби на $[BH^+]$:

$$X_b = ([B]/[BH^+]) \cdot 100\% / ([B]/[BH^+] + 1).$$

Подставим в это выражение величину $[B]/[BH^+] = 10^{pK_b+pT-14}$. Тогда получим окончательно

$$X_b = 10^{pK_b+pT-14} \cdot 100\% / (10^{pK_b+pT-14} + 1). \quad (3.22)$$

По формуле (3.22) рассчитывают относительную величину основной ошибки.

Если $10^{pK_b+pT-14} \ll 1$ (порядка $\sim 10^{-4}$ или еще меньше), то первым слагаемым в знаменателе (3.22) можно пренебречь. Тогда получим *приближенную* формулу для вычисления основной ошибки:

$$X_b = 10^{pK_b+pT-14} \cdot 100\%.$$

Иногда эту формулу используют в упрощенных расчетах.

Примеры расчетов индикаторных ошибок кислотно-основного титрования приведены далее в разделе 3.8.7.

В. Другие источники ошибок кислотно-основного титрования.

Индикатор, присутствующий в растворе, обладает кислотно-основными свойствами и взаимодействует с титрантом, на что расходуется некоторое количество титранта. Чем больше индикатора введено в раствор, тем больше расходуется титранта на взаимодействие с индикатором. Поэтому следует прибавлять минимальное количество индикатора, обеспечивающее надежную фиксацию КТТ.

Кроме того, при значительном изменении концентрации индикатора несколько меняется и значение pH перехода окраски индикатора, что приводит к появлению *концентрационной индикаторной ошибки*.

Для учета подобных ошибок проводят контрольный опыт, при котором титруют такой же объем воды, как и объем титруемого анализируемого раствора, содержащий точно такое же количество индикатора, что и анализируемый раствор. Объем титранта, израсходованный в контрольном опыте, вычитают из объема раствора титранта, израсходованного на титрование анализируемого раствора.

В процессе титрования может меняться ионная сила раствора, что влияет на изменение коэффициентов активности и приводит к изменению концентрационных констант равновесия и к смещению рТ индикатора в ту или иную сторону от ТЭ. Вследствие этого возникает *солевая ошибка*. Правда, обычно солевая ошибка невелика.

Так, например, при изменении ионной силы раствора от 0,0025 до 0,5 величина смещения интервала перехода окраски индикатора (*солевая поправка*) может изменяться в единицах рН:

для метилового оранжевого — от $-0,02$ до $-0,04$;
для фенолфталеина — от $-0,21$ до $+0,18$;
для бромкрезолового синего — от $-0,16$ до $+0,21$;
для бромтимолового синего — от $-0,28$ до $+0,14$;
для метилового красного — не изменяется

Солевые поправки для наиболее часто применяемых индикаторов можно найти в аналитических справочниках.

Величину солевой ошибки оценивают, проводя контрольное титрование раствора с той же ионной силой, что и анализируемый раствор в КТТ.

3.8.6. Применение методов кислотно-основного титрования

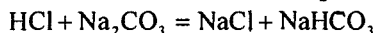
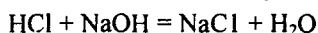
Кислотно-основное титрование в водных средах широко применяется в количественном анализе неорганических и органических веществ, обладающих кислотно-основными свойствами: сильных и слабых кислот и оснований, кислых и основных солей, а также солей, содержащих анионы слабых кислот и катионы слабых оснований. Модифицированными способами, включающими кислотно-основное титрование (обычно на заключительном этапе анализа), можно анализировать и соединения, не обладающие выраженными кислотно-основными свойствами.

Разработаны многочисленные методики определения кислот и щелочей, аммиака в солях аммония, азота в органических и неорганических соединениях, бора, щелочи и карбонатов в их смесях, временной жесткости воды (титрование суммы бикарбонатов, характеризующих временную, т.е. устраняемую кипячением, жесткость воды), содержания фармакологически активных веществ во многих лекарственных препаратах и т.д.

Приведем некоторые примеры.

Известно, что щелочные растворы способны поглощать CO_2 из воздуха с образованием карбонатов. Поэтому щелочи часто содержат примеси карбонатов. Определение щелочи и карбонатов при их совместном присутствии проводят прямым титрованием раствора, содержащего такую смесь, стандартным раствором HCl последовательно с двумя индикаторами: фенолфталеином ($pT = 9$) и метиловым оранжевым ($pT = 4$).

Вначале оттитровывают всю щелочь и карбонат до бикарбоната;



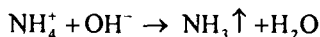
по фенолфталеину до исчезновения розовой окраски раствора. Затем в раствор прибавляют индикатор метиловый оранжевый (раствор приобретает желтую окраску) и оттитровывают бикарбонат до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую:



Зная количества HCl , затраченные на титрование бикарбоната, и суммы щелочи и карбоната, рассчитывают содержание карбоната и щелочи в исходном растворе.

Аммиак в солях аммония определяют двумя способами.

Первый способ — обратное кислотно-основное титрование. К водному раствору соли аммония прибавляют точно известное количество стандартного раствора гидроксида натрия и осторожно нагревают смесь до полного удаления газообразного аммиака:



Окончание удаления аммиака определяют по влажной лакмусовой бумаге, внося ее в пары над нагреваемой колбой с раствором. Красная лакмусовая бумага перестает синеть по окончании удаления всего аммиака.

После охлаждения раствора до комнатной температуры избыток непрореагировавшего гидроксида натрия титруют стандартным раствором HCl .

Зная количество HCl , затраченной на титрование избыточной щелочи, и общее количество щелочи, введенной в раствор, рассчитывают количество щелочи, вступившей в реакцию с катионами аммония, и содержание катионов аммония и аммиака в анализируемой соли аммония.

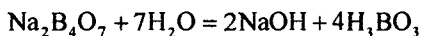
Второй способ — это формальдегидный метод заместительного кислотно-основного титрования. К анализируемому водному раствору соли аммония прибавляют избыток раствора формальдегида H_2CO . При этом протекает реакция с образованием уротропина (гексаметилентетрамина) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ и ионов водорода:



Ионы водорода (заместитель) образуются в количестве, эквивалентном количеству катионов аммония. Эти ионы водорода оттитровывают стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина.

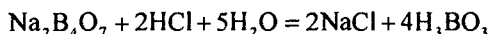
По количеству гидроксида натрия, затраченного на титрование образовавшихся ионов водорода, рассчитывают количество катионов аммония в анализируемом растворе.

Растворы HCl часто стандартизуют по стандартному раствору буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который готовится по точной навеске. В водном растворе тетраборат натрия гидролизуетс:



с образованием эквивалентного количества щелочи. Эту щелочь оттитровывают стандартным раствором HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого до изменения окраски раствора от желтой в золотисто-оранжевую.

Суммарно реакцию можно представить в виде



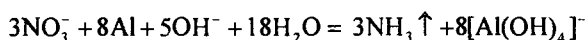
Зная исходное количество тетрабората натрия и объем HCl , пошедший на титрование, рассчитывают концентрацию раствора HCl .

В основе метода Кьельдаля определения азота в органических соединениях (содержащих азо-, азокси-, амидо-, amino-, нитро-, нитрозогруппы) лежит кислотно-основное титрование. При определении азота по этому методу вначале органическое соединение разлагают концентрированной серной кислотой (в отсутствии или в присутствии катализатора — солей ртути). При этом образуются катионы аммония в составе соли NH_4HSO_4 в количестве, эквивалентном содержанию азота в исходном анализируемом веществе. К полученной смеси добавляют избыток щелочи. Катионы аммония разлагаются с выделением аммиака, который отгоняют и поглощают в приемнике с известным количеством стандартного раствора HCl . Избыток непрореагировавшей HCl оттитровывают стандартным раствором NaOH .

Зная количество NaOH , затраченное на титрование избыточной HCl в приемнике, рассчитывают это избыточное количество HCl , а зная общее количество HCl , введенное в приемник, вычисляют и количество HCl , вступившей в реакцию с отогнанным аммиаком, и, следовательно, количество отогнанного аммиака.

Иногда в приемник помещают не раствор HCl , а раствор ортоборной кислоты H_3BO_3 ; борат-ионы, образовавшиеся при реакции ортоборной кислоты с аммиаком, оттитровывают стандартным раствором HCl .

Можно определять азот и в неорганических соединениях, предварительно переводя его в аммиак или в катионы аммония. Так, при определении азота в нитритах и нитратах их восстанавливают металлическим цинком в кислой среде или сплавом Дебарда (50% меди, 5% цинка, 45% алюминия) в щелочной среде. В последнем случае реакция протекает по схеме



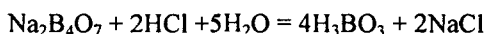
Затем аммиак отгоняют в приемник и поступают, как описано выше.

Методы кислотно-основного титрования — фармакопейные и широко используются при контроле качества таких лекарственных препаратов, как аскорбиновая кислота, ацетилсалициловая кислота, дикумарин, глутаминовая кислота, метионин, дииодтирозин, бетазин, цитизин, сантонин и многие другие.

3.9. Примеры и задачи к гл. 3

3.9.1. Примеры

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в протолитической реакции с HCl по схеме



Решение. Из уравнения реакции следует, что фактор эквивалентности тетрабората натрия равен $f = \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Следовательно, молярная масса эквивалента тетрабората натрия в данном случае равна

$$M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)/2 = 201,219/2 = 100,610 \text{ г/моль.}$$

2. Какую массу навески буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в граммах необходимо взять для приготовления $V = 250 \text{ мл} = 0,250 \text{ л}$ раствора, используемого для стандартизации раствора HCl , с молярной концентрацией эквивалента $c = c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль/л?}$

Рассчитайте титр этого раствора по буре и по безводному тетраборату натрия, а также титриметрический фактор пересчета по HCl (титр по определяемому веществу).

Решение. Навеска m буры равна

$$m = cM(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})V = 0,1 \cdot 190,686 \cdot 0,250 = 4,7672 \text{ г.}$$

Титр раствора по буре

$$\begin{aligned} T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) &= cM(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,1 \cdot 190,686 \cdot 10^{-3} = 0,019069 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

Титр раствора по безводному тетраборату натрия

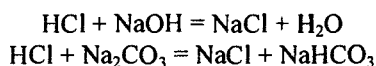
$$T(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = cM(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot 10^{-3} = 0,1 \cdot 100,610 \cdot 10^{-3} = 0,010061 \text{ г/мл.}$$

Титриметрический фактор пересчета по HCl

$$f(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 / \text{HCl}) = cM(\text{HCl}) \cdot 10^{-3} = 0,1 \cdot 36,461 \cdot 10^{-3} = 0,36461 \text{ г/мл.}$$

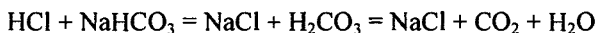
3. Из водного раствора объемом $V = 100$ мл, содержащего смесь гидроксида и карбоната натрия, отобрали аликвотную часть — 20 мл раствора для определения щелочи и карбоната при их совместном присутствии методом ацидиметрического титрования раствором HCl с молярной концентрацией титранта $c(\text{HCl}) = 0,1000$ моль/л. Титрование проводили в присутствии двух индикаторов: вначале — по фенолфталеину, затем — по метиловому оранжевому.

Вначале оттитровывается (по фенолфталеину) вся щелочь и карбонат до бикарбоната (что эквивалентно половине карбоната, присутствующего в растворе):



На это расходуется объем титранта, равный $V_1(\text{HCl})$.

При дальнейшем прибавлении раствора HCl оттитровывается (по метиловому оранжевому) бикарбонат (что эквивалентно второй половине карбоната, присутствующего в исходном растворе):



Общий объем титранта, израсходованного на оба титрования, составляет $V_2(\text{HCl})$.

Рассчитайте концентрацию, титр и массу гидроксида натрия и карбоната натрия в исходном растворе, если на титрование аликвоты 20 мл раствора затрачено $V_1 = 18$ мл и $V_2 = 22$ мл раствора титранта.

Решение. 1) Рассчитаем объем раствора титранта, затраченного отдельно на титрование карбоната натрия и гидроксида натрия. На титрование бикарбоната, что эквивалентно титрованию половины карбоната, присутствующего в исходном растворе, затрачено $V_2 - V_1 = 22 - 18 = 4$ мл раствора титранта. Следовательно, на титрование всего карбоната израсходовано в два раза больше титранта, т.е. $2(V_2 - V_1) = 2 \cdot 4 = 8$ мл.

На титрование щелочи потребовался объем титранта $V_2 - 2(V_2 - V_1) = 22 - 8 = 14$ мл.

2) Рассчитаем концентрацию, титр и массу карбоната натрия в анализируемом растворе исходя из закона эквивалентов. Количества эквивалентов карбоната натрия и HCl равны между собой: $n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})$. Поскольку количество эквивалента вещества в растворе равно произведению молярной концентрации эквивалента на объем раствора, то

$$c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}).$$

Отсюда находим молярную концентрацию эквивалента карбоната натрия в растворе:

$$\begin{aligned}c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) &= c(\text{HCl})V(\text{HCl})/V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCl}) \cdot 2(V_2 - V_1)/V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= 0,1 \cdot 8/20 = 0,0400 \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

Молярная концентрация карбоната натрия в растворе равна

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)/2 = 0,0400/2 = 0,0200 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем титр раствора по карбонату натрия:

$$\begin{aligned} T(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= c(\text{Na}_2\text{CO}_3)M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,02 \cdot 105,989 \cdot 10^{-3} = 0,002120 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

Рассчитаем массу карбоната натрия в $V = 100$ мл исходного раствора:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = T(\text{Na}_2\text{CO}_3)V = 0,002120 \cdot 100 = 0,2120 \text{ г.}$$

3) Аналогично рассчитаем концентрацию, титр и массу гидроксида натрия в исходном растворе. Очевидно, что

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}), \quad c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl})V(\text{HCl}).$$

Молярная концентрация гидроксида натрия

$$\begin{aligned} c(\text{NaOH}) &= c(\text{HCl})V(\text{HCl})/V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl})[V_2 - 2(V_2 - V_1)]/V(\text{NaOH}) = \\ &= 0,1 \cdot 14/20 = 0,0700 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Титр раствора по гидроксиду натрия

$$\begin{aligned} T(\text{NaOH}) &= c(\text{NaOH})M(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,07 \cdot 39,9971 \cdot 10^{-3} = 0,002800 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

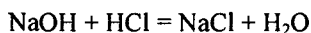
Масса гидроксида натрия в исходном растворе объемом $V = 100$ мл:

$$m(\text{NaOH}) = T(\text{NaOH})V = 0,002800 \cdot 100 = 0,2800 \text{ г.}$$

4. Для определения аммиака в образце хлорида аммония приготовили $V = 100$ мл раствора хлорида аммония, содержащего растворенный анализируемый образец массой $m = 0,5225$ г. Отобрали аликвотную часть $V(\text{NH}_4\text{Cl}) = 15$ мл раствора и прибавили к ней избыточное по сравнению с ожидаемым стехиометрическим количество щелочи $V(\text{NaOH}) = 20$ мл стандартного раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией $c(\text{NaOH}) = 0,1012$ моль/л. Осторожно нагрели полученный раствор до полного удаления аммиака (по лакмусу) в соответствии с реакцией



После охлаждения раствора избыток щелочи оттитровали стандартным раствором HCl с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,0998$ моль/л:



Рассчитайте концентрацию, титр хлорида аммония, массу аммиака и хлорида аммония в исходном анализируемом растворе, а также массовую долю W хлорида аммония в анализируемом образце, если на титрование избыточной щелочи израсходован объем титранта, равный $V(\text{HCl}) = 6,20$ мл.

Решение. Прибавленная в раствор щелочь в количестве $n(\text{NaOH})$ прореагировала с количеством $n(\text{NH}_4\text{Cl})$ хлорида аммония и с количеством $n(\text{HCl})$ титранта. Следовательно,

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) + n(\text{HCl})$$

$$c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) = c(\text{NH}_4\text{Cl})V(\text{NH}_4\text{Cl}) + c(\text{HCl})V(\text{HCl})$$

Отсюда концентрация хлорида аммония равна

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = [c(\text{NaOH})V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl})V(\text{HCl})]/V(\text{NH}_4\text{Cl}) =$$

$$= (0,1012 \cdot 20 - 0,0998 \cdot 6,20)/15 = 0,0937 \text{ моль/л}.$$

Титр раствора хлорида аммония

$$T(\text{NH}_4\text{Cl}) = c(\text{NH}_4\text{Cl})M(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot 10^{-3} =$$

$$= 0,0937 \cdot 53,492 \cdot 10^{-3} = 0,005012 \text{ г/мл}.$$

Масса хлорида аммония в исходном растворе объемом $V = 100$ мл равна

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = T(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,005012 \cdot 100 = 0,5012 \text{ г}.$$

Массовая доля хлорида аммония в анализируемом образце массой m равна

$$W = m(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot 100\%/m = 0,5012 \cdot 100/0,5225 = 95,92\%.$$

Масса аммиака в растворе хлорида аммония объемом $V = 100$ мл = 0,1 л:

$$m(\text{NH}_3) = c(\text{NH}_4\text{Cl})M(\text{NH}_3)V = 0,0937 \cdot 17,0305 \cdot 0,1 = 0,1596 \text{ г}.$$

5. Анализируемый раствор гидроксида натрия объемом $V(b) = 20$ мл с концентрацией $c(b) = 0,1000$ моль/л оттитровали $V(a) = 20$ мл стандартного раствора HCl с концентрацией $c(a) = 0,1000$ моль/л.

Определите вид, знак и величину (в процентах) индикаторной ошибки кислотно-основного титрования в присутствии индикаторов: а) фенолфталеина, $pT = 9$; б) метилового оранжевого, $pT = 4$.

Решение. При титровании сильного основания — гидроксида натрия — сильной кислотой HCl среда в ТЭ — нейтральная, $pH = 7$.

а) *Индикатор — фенолфталеин.* Поскольку в КТТ значение $pH = pT = 9 > 7$, то в КТТ среда — щелочная, раствор недотитрован, имеется избыток гидроксид-ионов, индикаторная ошибка — гидроксидная, отрицательная.

Величину гидроксидной индикаторной ошибки рассчитываем по формуле (3.20):

$$X_{\text{OH}^-} = -10^{-(14-pT)}[V(a) + V(b)] \cdot 100 / c(b)V(b) =$$

$$= -10^{-(14-9)}(20 + 20) \cdot 100 / 0,1 \cdot 20 = -0,02\%.$$

Величина ошибки — приемлема. Недотитровано лишь 0,02% гидроксида натрия.

б) *Индикатор — метиловый оранжевый.* В КТТ значение $pH = pT = 4$; раствор — кислый, перетитрован, имеется избыток водородных ионов. Индикаторная ошибка — водородная, положительная.

Величина индикаторной ошибки согласно формуле (3.19) равна

$$\begin{aligned} X_{\text{H}_3\text{O}^+} &= 10^{-\text{pT}} [V(a) + V(b)] \cdot 100\% / c(a)V(a) = \\ &= 10^{-4} (20 + 20) \cdot 100 / 0,1 \cdot 20 = 0,2\%. \end{aligned}$$

Ошибка не очень большая; избыток титранта составляет 0,2% от прибавленного количества.

6. Раствор HCl объемом $V(a) = 20$ мл с концентрацией $c(a) = 0,1000$ моль/л оттитрован стандартным раствором NaOH с концентрацией $c(b) = 0,1000$ моль/л.

Определите вид, знак и величину (в процентах) индикаторной ошибки кислотно-основного титрования в присутствии индикаторов: а) фенолфталеина, $\text{pT} = 9$; б) метилового оранжевого, $\text{pT} = 4$.

Решение. При титровании раствора сильной кислоты HCl сильным основанием NaOH среда в ТЭ — нейтральная, $\text{pH} = 7$.

а) *Индикатор — фенолфталеин.* В КТТ значение $\text{pH} = \text{pT} = 9 > 7$; среда — щелочная, раствор перетитрован, имеется избыток гидроксид-ионов. Индикаторная ошибка — гидроксидная, положительная.

Величина гидроксидной индикаторной ошибки равна согласно формуле (3.20)

$$\begin{aligned} X_{\text{OH}^-} &= 10^{-(14-\text{pT})} [V(a) + V(b)] \cdot 100 / c(b)V(b) = \\ &= 10^{-(14-9)} (20 + 20) \cdot 100 / 0,1 \cdot 20 = 0,02\%. \end{aligned}$$

Величина ошибки — приемлема. Избыток титранта составляет только 0,02% от прибавленного количества.

б) *Индикатор — метиловый оранжевый.* В КТТ значение $\text{pH} = \text{pT} = 4 < 7$; среда — кислая, раствор недотитрован, имеется избыток ионов H_3O^+ . Индикаторная ошибка — водородная, отрицательная.

Величина водородной индикаторной ошибки согласно формуле (3.19) равна

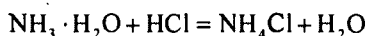
$$\begin{aligned} X_{\text{H}_3\text{O}^+} &= 10^{-\text{pT}} [V(a) + V(b)] \cdot 100\% / c(a)V(a) = \\ &= -10^{-4} (20 + 20) \cdot 100 / 0,1 \cdot 20 = -0,2\%. \end{aligned}$$

Ошибка не очень большая. Недотитровано только 0,2% HCl.

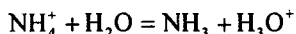
7. Раствор аммиака объемом $V(b) = 20$ мл с концентрацией $c(b) = 0,1000$ моль/л оттитрован стандартным раствором HCl с концентрацией $c(a) = 0,1000$ моль/л.

Определите вид, знак и величину (в процентах) индикаторной ошибки кислотно-основного титрования в присутствии индикаторов: а) фенолфталеина, $\text{pT} = 9$; б) метилового оранжевого, $\text{pT} = 4$.

Решение. Определим значение pH раствора в ТЭ. Аммиак и HCl прореагировали полностью:



Образовавшиеся катионы аммония гидролизуются:



За счет гидролиза катионов аммония среда в ТЭ — кислая. Значение pH раствора в случае гидролиза катиона слабого основания рассчитывается по формуле

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\text{p}K_b - \text{p}c_a),$$

где K_b — константа диссоциации соответствующего основания, а c_a — концентрация гидролизующейся соли. В данном случае (основание — аммиак) $\text{p}K_b = 4,76$. Концентрация хлорида аммония равна $c_a = 0,1/2 = 0,05$ моль/л, так как после прибавления титранта объем раствора увеличился в два раза. Тогда

$$\text{pH} = 7 - 0,5(4,76 + \lg 0,05) = 5,27.$$

Зная pH раствора в ТЭ, можно определить индикаторную ошибку титрования.

а) *Индикатор — фенолфталеин*. В КТТ значение $\text{pH} = \text{pT} = 9$, что больше величины $\text{pH} = 5,27$ в ТЭ. Следовательно, в КТТ раствор недотитрован, имеется избыток аммиака. Индикаторная ошибка — основная, отрицательная.

Величина основной индикаторной ошибки рассчитывается по формуле (3.22)

$$\begin{aligned} X_b &= -10^{\text{p}K_b + \text{pT} - 14} \cdot 100 / (10^{\text{p}K_b + \text{pT} - 14} + 1) = \\ &= -10^{4,76 + 9 - 14} \cdot 100 / (10^{4,76 + 9 - 14} + 1) = -36,5\%. \end{aligned}$$

Поскольку индикаторная ошибка велика и неприемлема, то применение фенолфталеина в качестве индикатора в данном случае нецелесообразно.

б) *Индикатор — метиловый оранжевый*. В КТТ значение $\text{pH} = \text{pT} = 4$, что меньше величины $\text{pH} = 5,27$ в ТЭ. Следовательно, в КТТ раствор перетитрован, имеется избыток ионов водорода. Индикаторная ошибка — водородная, положительная.

Величина водородной индикаторной ошибки в данном случае равна

$$X_{\text{H}_3\text{O}^+} = \Delta[\text{H}_3\text{O}^+] [V(a) + V(b)] \cdot 100\% / c(a)V(a),$$

где избыточная концентрация ионов водорода $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{КТТ}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ТЭ}}$ — разность концентраций ионов водорода в КТТ и в ТЭ соответственно. Полагая приближенно $\Delta[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} - 10^{-5,27} \approx 10^{-4}$, получаем

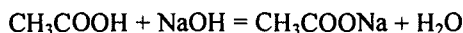
$$X_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-4}(20 + 20) \cdot 100 / 0,1 \cdot 20 = 0,2\%.$$

Ошибка не очень большая. Избыток титранта составляет всего 0,2% от прибавленного количества.

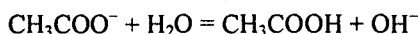
8. Раствор уксусной кислоты объемом $V(a) = 20$ мл с концентрацией $c(a) = 0,1000$ моль/л оттитровали стандартным раствором гидроксида натрия объемом $V(b) = 20$ мл с концентрацией $c(b) = 0,1000$ моль/л.

Определите вид, знак и величину (в процентах) индикаторной ошибки кислотно-основного титрования в присутствии индикаторов: а) фенолфталеина, $pT = 9$; б) тимолового синего, $pT = 8,5$.

Решение. Определим значение pH раствора в ТЭ, в которой уксусная кислота и гидроксид натрия прореагировали полностью:



Образовавшийся ацетат-ион гидролизуеться:



Среда в ТЭ — щелочная. Значение pH в растворе при гидролизе аниона слабой кислоты рассчитывается по формуле

$$pH = 7 + 0,5(pK_a - p c_b),$$

где K_a — константа кислотности слабой кислоты, c_b — концентрация гидролизующейся соли. В данном случае $pK_a = 4,76$ (слабая кислота — уксусная), $c_b = 0,1/2 = 0,0500$ моль/л (по окончании титрования объем раствора увеличился вдвое, поэтому концентрация ацетата натрия в два раза меньше исходной концентрации кислоты). Тогда

$$pH = 7 + 0,5(4,76 + \lg 0,05) = 8,73.$$

а) *Индикатор — фенолфталеин.* В КТТ значение $pH = pT = 9$ немного превышает величину pH в ТЭ, раствор перетитрован, имеется небольшой избыток щелочи. Индикаторная ошибка — гидроксидная, положительная.

Величина гидроксидной индикаторной ошибки равна

$$X_{OH^-} = \Delta[OH^-][V(a) + V(b)] \cdot 100 / c(b)V(b),$$

где $\Delta[OH^-]$ — концентрация избыточной щелочи, равная разности концентраций щелочи в КТТ и в ТЭ:

$$\Delta[OH^-] = [OH^-]_{КТТ} - [OH^-]_{ТЭ} = 10^{-(14-9)} - 10^{-(14-8,73)} = 10^{-5} - 10^{-5,27}.$$

Тогда для гидроксидной индикаторной ошибки получаем

$$X_{OH^-} = (10^{-5} - 10^{-5,27})(20 + 20) \cdot 100 / 0,1 \cdot 20 \approx 0,01\%.$$

Величина индикаторной ошибки — приемлема, избыток титранта составляет всего 0,01% от прибавленного количества.

б) *Индикатор — тимоловый синий,* $pT = 8,5$. В КТТ значение $pH = pT = 8,5$, тогда как в ТЭ значение $pH = 8,73$, что несколько больше величины pT . Следовательно, раствор немного недотитрован, имеется избыток уксусной кислоты, индикаторная ошибка — кислотная, отрицательная.

Величина индикаторной ошибки определяется по формуле (3.21)

$$X_a = -10^{pK_a - pT} \cdot 100 / (10^{pK_a - pT} + 1) = -10^{4,76 - 8,5} \cdot 100 / (10^{4,76 - 8,5} + 1) \approx -0,02\%.$$

Величина индикаторной ошибки — приемлема. Недотитровано всего 0,02% уксусной кислоты.

3.9.2. Задачи

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента серной кислоты при реакции с гидроксидом натрия, с гидроксидом бария, с гидроксидом алюминия. *Ответ:* 49,04; 98,08; 147,12 г/моль.

2. Рассчитайте молярную массу эквивалента реагирующих веществ в реакциях HCl с карбонатом натрия Na_2CO_3 с образованием NaHCO_3 и H_2CO_3 : а) для HCl; б) для Na_2CO_3 . *Ответ:* а) 36,46 и 72,92 г/моль; б) 105,990 и 52,995 г/моль.

3. Рассчитайте молярную массу эквивалента ортофосфорной кислоты H_3PO_4 в реакциях с гидроксидом натрия с образованием NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 . *Ответ:* 97,995; 48,998; 32,665 г/моль.

4. Рассчитайте молярную массу эквивалента H_2S в реакциях с NaOH с образованием NaHS и Na_2S . *Ответ:* 34,08; 17,04 г/моль.

5. Какой объем раствора HCl (в мл) с молярной концентрацией $c_1(\text{HCl}) = 10,97$ моль/л необходимо взять для получения 100 мл раствора с молярной концентрацией $c_2(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л? *Ответ:* 0,91 мл.

6. Какая навеска безводного карбоната натрия Na_2CO_3 (в граммах) требуется для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/л? Определите титр раствора и титриметрический фактор пересчета по HNO_3 . *Ответ:* 0,5299 г, 0,005299 г/мл; 0,006301 г/мл.

7. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по NaOH раствора щавелевой кислоты объемом 200 мл, приготовленного по точной навеске с массой $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,2607$ г для стандартизации раствора гидроксида натрия. *Ответ:* $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,0500$ моль/л; $c(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1000$ моль/л; $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,006303$ г/мл; $t(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{NaOH}) = 0,004000$ г/мл.

8. На титрование аликвоты — 20 мл раствора буры с молярной концентрацией $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,0500$ моль/л затрачено 15 мл титранта — раствора HCl. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора HCl. *Ответ:* 0,1333 моль/л; 0,004860 г/мл.

9. Из мерной колбы, содержащей 100 мл раствора NaOH, отобрали аликвоту — 15 мл раствора. На титрование аликвоты затрачено 18,5 мл стандартного раствора HCl с концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,0862$ моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию, титр раствора HCl и массу NaOH, растворенную в мерной колбе. *Ответ:* 0,1063 моль/л; 0,004252 г/мл; 0,4252 г.

10. Для определения аммиака в соли аммония (т.е. в катионах аммония) методом заместительного (косвенного) титрования из анализируемого раствора объемом 100 мл, содержащем соль аммония, отобрали аликвоту — 10 мл и прибавили к ней избыток (но сравнению с ожидаемым стехиометрическим количест-

вом) раствора формальдегида. Кислоту, образовавшуюся при реакции формальдегида с катионами аммония по схеме



в количестве, эквивалентном количеству прореагировавших катионов аммония, оттитровали стандартным раствором гидроксида натрия объемом 9 мл с концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитайте концентрацию, титр и массу аммиака (входящего в катионы аммония) в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0900 моль/л; 0,001533 г/мл; 0,1533 г.

11. Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки при кислотно-основном титровании 10 мл раствора HCl с концентрацией 0,1000 моль/л стандартным раствором КОН объемом 10 мл с концентрацией 0,1000 моль/л в присутствии индикатора бромкрезолового пурпурного ($pT = 6,0$). *Ответ:* водородная индикаторная ошибка, равная $-0,002\%$.

12. Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки при кислотно-основном титровании 20 мл раствора HCl с концентрацией 0,0500 моль/л стандартным раствором NaOH объемом 20 мл с концентрацией 0,0500 моль/л в присутствии индикатора тимолового синего ($pT = 8,5$). *Ответ:* гидроксидная индикаторная ошибка, равная $+0,003\%$.

13. Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки при кислотно-основном титровании 20 мл раствора аскорбиновой кислоты с молярной концентрацией 0,1000 моль/л стандартным раствором NaOH объемом 20 мл с концентрацией 0,1000 моль/л в присутствии индикатора фенолфталеина ($pT = 9$), считая аскорбиновую кислоту слабой одноосновной кислотой с $pK_a = 4,04$. *Ответ:* гидроксидная индикаторная ошибка, равная $\sim 0,01\%$.

14. Определите вид, знак и величину индикаторной ошибки при кислотно-основном титровании 20 мл раствора муравьиной кислоты ($pK_a = 3,75$) с концентрацией 0,1000 моль/л стандартным раствором NaOH объемом 20 мл с концентрацией 0,1000 моль/л в присутствии индикатора фенолового красного ($pT = 7,5$). *Ответ:* кислотная индикаторная ошибка, равная $\sim -0,02\%$.

15. Раствор гидроксида натрия объемом 20 мл с концентрацией 0,1000 моль/л оттитровали стандартным раствором HCl такой же концентрации. Рассчитайте значение pH титруемого раствора при прибавлении 19,90; 19,99; 20,00; 20,01; 20,10 мл титранта. *Ответ:* 10,40; 9,40; 7,00; 4,60; 3,60.

16. Раствор серной кислоты объемом 20,00 мл с молярной концентрацией 0,0500 моль/л титруют стандартным раствором гидроксида калия с концентрацией 0,1000 моль/л. Определите величину pH раствора при прибавлении 19,90; 19,99; 20,00; 20,01; 20,10 мл титранта. *Ответ:* 3,60; 4,60; 7,00; 9,40; 10,40.

17. Раствор муравьиной кислоты ($pK_a = 3,75$) объемом 20 мл с концентрацией 0,1000 моль/л оттитрован стандартным раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1000 моль/л. Рассчитайте pH титруемого раствора при прибавлении 19,90; 19,98; 20,00; 20,02; 20,10 мл титранта. *Ответ:* 6,05; 6,75; 8,22; 9,70; 10,40.

18. Раствор аммиака ($pK_b = 4,76$) объемом 20 мл с концентрацией 0,1000 моль/л оттитровали стандартным раствором серной кислоты с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. Рассчитайте pH титруемого раствора при прибавлении 19,90; 19,98; 20,00; 20,02; 20,10 мл титранта. *Ответ:* 6,94; 6,24; 5,27; 4,30; 3,60.

Есть только одно благо — знание и
только одно зло — невежество.

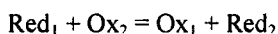
*Сократ (469—399 гг. до н.э.) — древне-
греческий философ*

Глава 4

Окислительно-восстановительное титрование

4.1. Сущность метода

Методы *окислительно-восстановительного титрования*, или *редокс-методы*, основаны на использовании реакций с переносом электронов — окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Другими словами, окислительно-восстановительное титрование, или *редоксметрия*, — это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red_1 к акцептору (окислителю) Ox_2 :

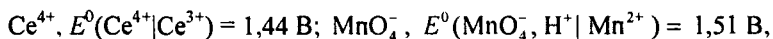


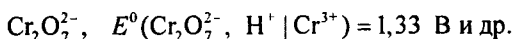
Восстановленная форма одного вещества Red_1 , отдавая электроны, переходит в окисленную форму Ox_1 того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару $\text{Ox}_1|\text{Red}_1$.

Окисленная форма Ox_2 второго вещества, участвующего в ОВ реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red_2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару $\text{Ox}_2|\text{Red}_2$.

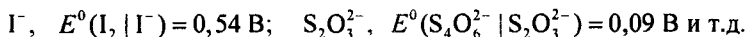
В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары.

Чем выше ОВ потенциал редокс-пары $\text{Ox}_2|\text{Red}_2$, окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей Red_1 можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя Ox_2 . Поэтому в редоксметрии в качестве титрантов чаще всего применяют окислители, стандартные ОВ потенциалы редокс-пар которых имеют как можно более высокие значения, например (при комнатной температуре):





Напротив, если определяемые вещества — окислители Ox_2 , то для их титрования целесообразно применять восстановители, стандартный ОВ редокс-пар которых имеет по возможности минимальное значение, например



Редокс-методы — важнейшие фармакопейные методы количественного анализа.

4.2. Классификация редокс-методов

Известно несколько десятков различных методов ОВ титрования. Обычно их классифицируют следующим образом.

Классификация по характеру титранта. В этом случае методы ОВ титрования подразделяют на две группы:

оксидиметрия — методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя;

редуктометрия — методы определения окислителей с применением титранта-восстановителя.

Классификация по природе реагента, взаимодействующего с определяемым веществом. Ниже после названия соответствующего метода в скобках указано основное действующее вещество этого метода: *броматометрия* (бромат калия KBrO_3), *бромометрия* (бром Br_2), *дихроматометрия* (дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), *иодатометрия* (иодат калия KIO_3), *иодиметрия* (иод I_2), *иодометрия* (иодид калия KI , тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), *нитритометрия* (нитрит натрия NaNO_2), *перманганатометрия* (перманганат калия KMnO_4), *хлориодиметрия* (хлорид иода ICl), *цериметрия* (сульфат церия(IV)).

Реже применяются некоторые другие методы ОВ титрования, такие, как: *аскорбинометрия* (аскорбиновая кислота), *титанометрия* (соли титана(III)), *ванадатометрия* (ванадат аммония NH_4VO_3) и т.д.

4.3. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования

Реакции, применяемые в методах ОВ титрования, должны отвечать ряду требований, важнейшими из которых являются следующие.

Реакции должны протекать практически до конца. ОВ реакция идет тем полнее, чем больше константа равновесия K , которая определяется соотношением

$$\lg K = n(E_1^0 - E_2^0) / 0,059$$

при комнатной температуре, где E_1^0 и E_2^0 — соответственно стандартные ОВ потенциалы редокс-пар, участвующих в данной ОВ реакции, n — число электронов, отдаваемых восстановителем окислителю. Следовательно, чем больше разность $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0$, тем выше константа равновесия, тем полнее протекает реакция. Для реакций типа



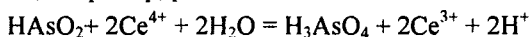
при $n = 1$ и $K \geq 10^8$ (при таком значении K реакция протекает не менее чем на 99,99%) получаем для ΔE^0 :

$$\Delta E^0 \geq 0,059 \lg 10^8 \geq 0,47 \text{ В.}$$

Реакция должна протекать достаточно быстро, чтобы равновесие, при котором реальные ОВ потенциалы обеих редокс-пар равны, устанавливалось практически мгновенно. Обычно ОВ титрование проводят при комнатной температуре. Однако в случае медленно протекающих ОВ реакций растворы иногда нагревают, чтобы ускорить ход реакции. Так, реакция окисления сурьмы(III) бромат-ионами в кислой среде при комнатной температуре идет медленно. Однако при 70—80 °С она протекает достаточно быстро и становится пригодной для броматометрического определения сурьмы.

Для ускорения достижения равновесия применяют также гомогенные катализаторы.

Рассмотрим, например, реакцию

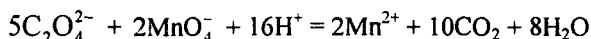


Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар, участвующих в реакции, равны при комнатной температуре $E^0(\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В}$, $E^0(\text{H}_3\text{AsO}_4|\text{HAsO}_2) = 0,56 \text{ В}$. Отсюда для константы равновесия этой реакции получаем ($n = 2$)

$$\lg K = (1,44 - 0,56) / 0,059 \approx 30; K \approx 10^{30}.$$

Константа равновесия велика, поэтому реакция идет с очень высокой степенью полноты. Однако в обычных условиях она протекает медленно. Для ее ускорения в раствор вводят катализаторы.

Иногда катализатором являются сами продукты ОВ реакции. Так, при перманганатометрическом титровании оксалатов в кислой среде по схеме



в роли катализатора выступают катионы марганца(II) Mn^{2+} . Поэтому вначале при прибавлении раствора титранта — перманганата калия — к тит-

руемому раствору, содержащему оксалат-ионы, реакция протекает медленно. В связи с этим титруемый раствор нагревают. По мере образования катионов марганца(II) достижение равновесия ускоряется и титрование проводится без затруднений.

Реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены.

Конечная точка титрования должна определяться точно и однозначно либо с индикаторами, либо без индикаторов.

4.4. Виды окислительно-восстановительного титрования

В ОВ титровании, как и в кислотно-основном титровании, применяют прямое, обратное и заместительное титрование. Наиболее точные результаты получают, при прочих равных условиях, при прямом титровании.

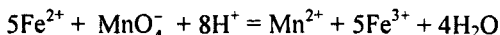
В расчетах результатов ОВ титрования молярную массу эквивалента реагирующего вещества А (окислителя или восстановителя) $M(^{1/z}A)$ и молярную концентрацию эквивалента $c(^{1/z}A)$ вычисляют, исходя из того, что в ОВ реакции величина z равна числу электронов n , принимающих участие в реакции, т.е. разности степеней окисления окисленной и восстановленной форм данного вещества А:

$$M(^{1/z}A) = M(A)/z; \quad c(^{1/z}A) = zc(A),$$

где $M(A)$ и $c(A)$ — соответственно молярная масса и молярная концентрация вещества А.

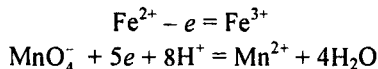
Прямое ОВ титрование проводят тогда, когда ОВ реакция удовлетворяет требованиям, перечисленным выше.

Рассмотрим, например, определение железа(II) прямым перманганатометрическим титрованием по схеме



Аликвоту анализируемого раствора, содержащего железо(II), титруют стандартным раствором перманганата калия.

Полуреакции:



В ОВ реакции участвуют 5 электронов.

В соответствии с законом эквивалентов $n(\text{Fe}^{2+}) = n(^{1/5} \text{MnO}_4^-)$. Количество эквивалентов можно, как обычно, представить в виде произведения молярной концентрации эквивалента на объем соответствующего раствора:

$$\begin{aligned} c(\text{Fe}^{2+})V(\text{Fe}^{2+}) &= c(^{1/5} \text{MnO}_4^-)V(\text{MnO}_4^-), \\ c(\text{Fe}^{2+}) &= c(^{1/5} \text{MnO}_4^-)V(\text{MnO}_4^-)/V(\text{Fe}^{2+}). \end{aligned}$$

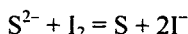
Зная объемы аликвоты анализируемого раствора $V(\text{Fe}^{2+})$ и титранта $V(\text{MnO}_4^-)$, а также концентрацию раствора титранта $c(\frac{1}{5}\text{MnO}_4^-)$, рассчитывают концентрацию $c(\text{Fe}^{2+})$ определяемого вещества в исходном анализируемом растворе. Массу m железа(II) во всем объеме V (в литрах) исходного анализируемого раствора рассчитывают обычным путем:

$$m = c(\text{Fe}^{2+})M(\text{Fe}^{2+})V.$$

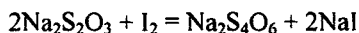
Обратное ОБ титрование проводят тогда, когда применение прямого титрования нецелесообразно по тем или иным причинам.

К аликвоте анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент X, прибавляют точно известное количество вещества A, взятого в избытке по сравнению с его стехиометрическим количеством, и выдерживают раствор некоторое время для обеспечения полноты протекания реакции между X и A. Непрореагировавший избыток вещества A оттитровывают стандартным раствором титранта T.

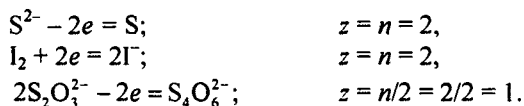
Так, например, при иодиметрическом определении сульфид-иона к аликвоте анализируемого раствора, содержащего сульфид-ионы, прибавляют в избытке точно известное количество раствора иода. Протекает реакция



Непрореагировавший избыток иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Расчеты проводят, исходя из закона эквивалентов с учетом полуреакций:



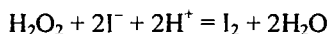
В последней полуреакции два тиосульфат-иона отдают вместе два электрона, поэтому для одного тиосульфат-иона $z = n/2 = 2/2 = 1$. В таком случае (все обозначения традиционные):

$$\begin{aligned} n(\frac{1}{2}\text{I}_2) &= n(\frac{1}{2}\text{S}^{2-}) + n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \\ c(\frac{1}{2}\text{S}^{2-})V(\text{S}^{2-}) &= c(\frac{1}{2}\text{I}_2)V(\text{I}_2) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \\ c(\frac{1}{2}\text{S}^{2-}) &= [c(\frac{1}{2}\text{I}_2)V(\text{I}_2) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]/V(\text{S}^{2-}), \\ m &= c(\frac{1}{2}\text{S}^{2-})M(\frac{1}{2}\text{S}^{2-})V, \end{aligned}$$

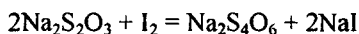
где V — общий объем исходного анализируемого раствора.

Заместительное ОБ титрование применяют для определения веществ как вступающих, так и не вступающих в ОБ реакции.

Так, при иодометрическом определении пероксида водорода к аликвоте анализируемого раствора, содержащего определяемый пероксид водорода в серно-кислой среде, прибавляют избыточное по сравнению со стехиометрическим количество иодида калия. При этом протекает реакция с образованием иода:

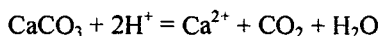


Выделившийся иод (заместитель) в количестве, эквивалентном количеству пероксида водорода в аликвоте, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:

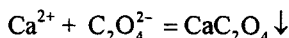


Расчеты проводят так же, как и при прямом титровании, исходя из закона эквивалентов, с учетом того, что молекула пероксида водорода принимает два электрона ($z = n = 2$); два иодид-иона теряют вместе два электрона, переходя в молекулу иода I_2 ($z = n = 2$); для тиосульфат-иона, как уже отмечалось выше, $z = 1$.

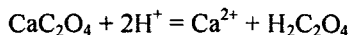
Методом заместительного ОВ титрования можно определять карбонаты, хотя они и не обладают ОВ свойствами. Так, например, можно определить карбонат-ион в карбонате кальция. Для этого карбонат кальция растворяют в кислоте:



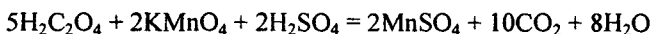
Затем катионы кальция осаждают в виде оксалата кальция:



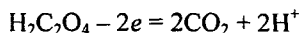
Выделившийся осадок оксалата кальция отделяют, промывают и растворяют в кислоте:



Образовавшуюся щавелевую кислоту титруют стандартным раствором перманганата калия:



В данной реакции молекула щавелевой кислоты отдает два электрона:



поэтому для нее $z = 2$. Для перманганата калия, как отмечалось выше, $z = 5$. С учетом этого обстоятельства проводят расчеты обычным путем, исходя из закона эквивалентов (ниже все обозначения соответствуют принятым ранее):

$$\begin{aligned} n(\text{CaCO}_3) &= n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \\ n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= n(1/5\text{KMnO}_4), \\ n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= c(1/5\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4), \\ n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= 0,5n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \\ n(\text{CaCO}_3) &= 0,5c(1/5\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4), \\ m(\text{CaCO}_3) &= n(\text{CaCO}_3)M(\text{CaCO}_3) = 0,5c(1/5\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4)M(\text{CaCO}_3). \end{aligned}$$

4.5. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

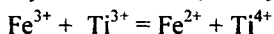
Классификация индикаторов ОВ титрования. В титриметрических редокс-методах определяют КТТ индикаторным методом. При этом роль индикатора может играть либо сам реагент, участвующий в ОВ реакции, либо специально вводимый индикатор. В соответствии с этим индикаторы, применяемые в редоксметрии, можно классифицировать следующим образом.

Индикатор — реагент, участвующий в ОВ реакции. Примером может служить раствор титранта — перманганата калия KMnO_4 в перманганатометрии. Раствор перманганата калия обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской, поэтому первая же капля избыточного титранта после ТЭ окрашивает титруемый раствор в розово-малиновый цвет. Титрование оканчивают при появлении устойчивой розово-малиновой окраски раствора.

Индикатор — вещество, вступающее в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем (участвующими в ОВ реакции) с образованием окрашенных соединений.

Примером может служить свежеприготовленный раствор крахмала, который в присутствии иода окрашивается в синий цвет.

Другой пример — тиоцианат-ионы NCS^- , используемые в качестве индикатора при титровании железа(III), с которым они образуют комплексы, окрашенные в интенсивно-красный цвет. Так, при титровании железа(III) титрантом, содержащим титан(III), протекает реакция



В исходный титруемый раствор прибавляют тиоцианат аммония или калия, поэтому раствор имеет красный цвет за счет образования тиоцианатных комплексов железа(III). В процессе титрования железо(III) переходит в железо(II). В ТЭ железо(III) уже отсутствует, поэтому в ТЭ красная окраска раствора исчезает.

Индикатор — вещество, которое при определенном потенциале раствора окисляется или восстанавливается с изменением окраски. Такие индикаторы называют редокс-индикаторами, или окислительно-восстановительными индикаторами. Другими словами, редокс-индикаторы — это индикаторы, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в ТЭ или вблизи ее.

Окислительно-восстановительные индикаторы бывают обратимыми и необратимыми. Обратимые индикаторы меняют окраску обратимо при потенциале раствора в ТЭ или вблизи ее и при этом не разрушаются. Необратимые индикаторы изменяют окраску при достижении определенного значения потенциала в ТЭ или вблизи ее и при этом необратимо разрушаются.

Обратимые редокс-индикаторы. Окисленная и восстановленная формы индикатора имеют различную окраску. Изменение цвета индикатора происходит при определенном значении потенциала раствора.

Полуреакцию, соответствующую изменению окраски редокс-индикатора, можно представить в виде



где Ind_{ox} и Ind_{red} — соответственно окисленная и восстановленная формы индикатора.

ОВ потенциал E редокс-пары $\text{Ind}_{\text{ox}}|\text{Ind}_{\text{red}}$ описывается уравнением Нернста, которое для комнатной температуры можно представить в виде

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg([\text{Ind}_{\text{ox}}]/[\text{Ind}_{\text{red}}]),$$

где E^0 — стандартный ОВ потенциал данной редокс-пары.

Как и для кислотно-основных индикаторов, полагают, что при приблизительно одинаковой интенсивности окраски обеих форм индикатора человеческий глаз воспринимает окраску раствора той формой индикатора, концентрация которой примерно в 10 раз больше концентрации другой формы того же индикатора, т.е. при $[\text{Ind}_{\text{ox}}]/[\text{Ind}_{\text{red}}] = 10$ раствор принимает окраску окисленной формы индикатора, а при $[\text{Ind}_{\text{ox}}]/[\text{Ind}_{\text{red}}] = 0,1$ раствор окрашивается в цвет восстановленной формы индикатора. Следовательно, окраске окисленной формы индикатора соответствует потенциал раствора

$$E \geq E^0 + (0,059/n) \lg 10 = E^0 + 0,059/n,$$

а окраске восстановленной формы — потенциал раствора

$$E \leq E^0 + (0,059/n) \lg 0,1 = E^0 - 0,059/n.$$

Объединяя оба эти выражения, получаем для интервала изменения окраски редокс-индикатора (интервала перехода) приближенно:

$$E = E^0 \pm 0,059/n,$$

т.е. окраска индикатора изменяется в пределах изменения потенциала раствора от $E^0 + 0,059/n$ В до $E^0 - 0,059/n$ В. Наиболее резкое изменение окраски наблюдается при равенстве концентраций обеих форм, т.е. при значении потенциала раствора, равного

$$E = E^0 \pm (0,059/n) \lg 1 = E^0.$$

Известно большое число обратимых редокс-индикаторов. В табл. 4.1 охарактеризованы в качестве примера некоторые ОВ индикаторы.

Одним из первых предложенных обратимых редокс-индикаторов является дифениламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_5$. Полагают, что в присутствии окислителей дифениламин претерпевает в растворе превращения в соответствии с полуреакцией

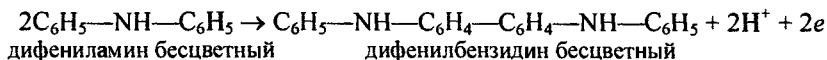
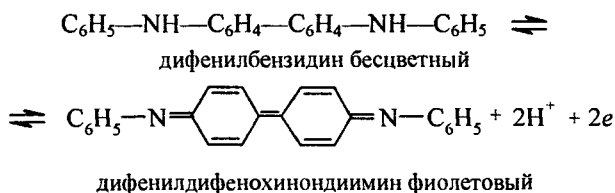


Таблица 4.1. Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	E^0 , В	Цвет формы индикатора	
		окисленная	восстановленная
Нейтральный красный	-0,325 (pH 7) 0,240 (pH 0)	красный	бесцветный
Индигокармин	-0,125 (pH 7) 0,291 (pH 0)	синий	»
Метиленовая синяя	0,011 (pH 7) 0,532 (pH 0)	»	»
Толуиленовый синий	0,115 (pH 7) 0,601 (pH 0)	»	»
Вариаминовый синий	0,71	фиолетовый	»
Дифениламин	0,76	»	бесцветный
Дифенилбензидин	0,76	»	»
п-Этоксихризоидин	0,76	бледно-желтый	красный
Дифениламин-4-сульфоновая кислота	0,84	сине-фиолетовый	бесцветный
N-Фенилантраниловая кислота	1,00	фиолетовый	»
Ферроин	1,06	бледно-голубой	красный
Нитроферроин	1,25	»	»

Эта стадия необратима. Образовавшийся бесцветный дифенилбензидин затем обратимо окисляется по схеме



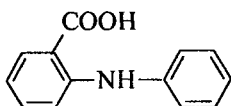
с образованием окисленной окрашенной фиолетовой формы индикатора*. Интервал перехода окраски индикатора изменяется в пределах $E = 0,76 \pm \pm 0,0295$ В.

Таким образом, собственно обратимым редокс-индикатором является не дифениламин, а дифенилбензидин, обратимо переходящий в дифенилдифенохинондиимин.

К недостаткам дифениламина как редокс-индикатора относится его малая растворимость в воде (обычно готовят его 1%-ный раствор в концентрированной серной кислоте).

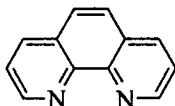
* В присутствии нитрат-ионов в кислой среде раствор окрашивается в синий цвет.

В качестве редокс-индикатора применяют также N-фенилантраниловую кислоту (2-дифениламинкарбоновую кислоту):

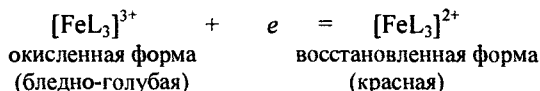


окисленная форма которой имеет фиолетово-красную окраску. Интервал (потенциал) перехода составляет $E = 1,00 \pm 0,059$ В. В отличие от дифениламина N-фенилантраниловая кислота растворяется в воде, поэтому обычно готовят ее 0,2%-ный водный раствор или же 0,1%-ный раствор в 0,2%-ном растворе соды.

Индикатор ферроин представляет собой комплекс железа(II) с ортофенантролином состава $[\text{FeL}_3]^{2+}$, где L — молекула ортофенантролина (1,10-фенантролина)



Ферроин обратимо претерпевает окислительно-восстановительное превращение



Интервал (потенциал) перехода составляет $E = 1,06$ В. Ферроин как редокс-индикатор обладает целым рядом достоинств: его растворы стабильны; окисленная форма индикатора устойчива по отношению к действию сильных окислителей; он проявляет резкое изменение окраски, которое осуществляется быстро и обратимо; допускает титрование при нагревании вплоть до ~ 60 °С.

Обычно раствор этого индикатора готовят, смешивая 1,624 г гидрохлорида фенантролина и 0,695 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды.

Необратимые ОВ индикаторы. К индикаторам этой группы относятся метиловый оранжевый, метиловый красный, нейтральный красный. При потенциале раствора, равном потенциалу в ТЭ, они необратимо окисляются, вследствие чего исчезает присущая им окраска раствора.

Другая классификация индикаторов ОВ титрования. Кроме рассмотренной выше предложена также следующая классификация индикаторов ОВ титрования:

1. Индикаторы группы соединений дифениламина и дифенилбензидина.
2. Индикаторы группы трифенилметановых и других красителей.
3. Хелатные комплексы дииминжелеза.

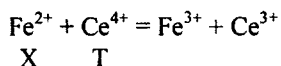
4. Индикаторы особого (специфического) действия.
5. Необратимые индикаторы, подвергающиеся деструкции.
6. Различные другие соединения.
7. Смешанные индикаторы.

4.6. Кривые окислительно-восстановительного титрования

Кривая ОВ титрования — это графическое представление изменения потенциала раствора в зависимости от объема прибавленного титранта. Обычно кривые ОВ титрования строят в координатах $E—V(T)$, где E — равновесный ОВ потенциал раствора в данный момент титрования, $V(T)$ — объем прибавленного титранта, или же в координатах $E—f$, где f — степень оттитрованности раствора, поскольку ОВ потенциалы зависят от концентраций окисленной и восстановленной форм реагентов, участвующих в ОВ реакции. Следовательно, изменение потенциала раствора отражает изменение концентраций реагентов. Наибольшее изменение потенциала раствора наблюдается в ТЭ и вблизи ее, так как в этой области происходит самое большое изменение отношения концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пар. Поэтому именно в этой области и обнаруживается скачок на кривой ОВ титрования.

Расчетные (теоретические) кривые ОВ титрования строят для того, чтобы определить скачок титрования с целью подбора соответствующего редокс-индикатора, потенциал изменения окраски которого попадал бы внутрь скачка на кривой ОВ титрования. Если же при титровании не используется редокс-индикатор, как, например, в перманганатометрии, то построение кривой титрования не имеет практического значения и представляет лишь теоретический интерес.

Рассмотрим построение рассчитанной (теоретической) кривой ОВ титрования на простом примере титрования железа(II) раствором титранта, который содержит окислитель — церий(IV). При титровании протекает ОВ реакция:



В этой ОВ реакции участвует только один электрон, $n = 1$.

Пусть начальные концентрации $c(X) = c(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$ моль/л; $c(T) = c(\text{Ce}^{4+}) = 0,1$ моль/л; объем исходного титруемого раствора $V(X) = V(\text{Fe}^{2+}) = 100$ мл = 0,1 л; $V(T)$ — объем прибавляемого титранта. Титрант — серно-кислый раствор сульфата церия(IV), титруемое вещество — раствор соли железа(II).

ОВ потенциалы обеих редокс-пар, участвующих в ОВ реакции, определяются уравнением Нернста:

$$E_1 = E_1^0 + 0,059 \lg ([\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]), \quad E_1^0 = 1,44 \text{ В},$$

$$E_2 = E_2^0 + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]), \quad E_2^0 = 0,77 \text{ В}.$$

Численные значения стандартных ОВ потенциалов приведены для комнатной температуры.

При титровании в растворе устанавливается равновесие, так что реальные ОВ потенциалы обеих редокс-пар равны между собой и равны потенциалу E раствора: $E = E_1 = E_2$.

Потенциал исходного раствора. Исходный раствор содержит железо(II) — восстановленную форму редокс-пары $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$. Равновесная концентрация окисленной формы Fe^{3+} ничтожно мала и неизвестна. Поэтому рассчитать равновесный ОВ потенциал исходного раствора по уравнению Нернста не представляется возможным.

Расчет потенциала раствора до точки эквивалентности. После начала прибавления титранта в титруемом растворе присутствуют уже обе формы редокс-пары $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$. Окисленная форма Ce^{4+} редокс-пары $\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}$ практически отсутствует. В растворе после прибавления каждой порции титранта устанавливается равновесие. Потенциал раствора E равен $E = E_1 = E_2$. Однако E_1 рассчитать невозможно, так как равновесная концентрация окисленной формы $[\text{Ce}^{4+}]$ ничтожно мала и неизвестна. Поэтому до ТЭ потенциал раствора рассчитывают по уравнению Нернста для редокс-пары $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$:

$$E = E_2 = 0,77 + 0,059 \lg ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]).$$

Равновесные концентрации равны

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= [c(\text{X})V(\text{X}) - c(\text{T})V(\text{T})]/V(\text{X}) + V(\text{T})], \\ [\text{Fe}^{3+}] &= c(\text{T})V(\text{T})/[V(\text{X}) + V(\text{T})]. \end{aligned}$$

Следовательно, $E = 0,77 + 0,059 \lg \{c(\text{T})V(\text{T})/[c(\text{X})V(\text{X}) - c(\text{T})V(\text{T})]\}$.

Расчет потенциала раствора в точке эквивалентности. В ТЭ железо(II) полностью оттитровано до железа(III). В растворе присутствуют железо(III) и церий(III) в эквивалентных количествах. Поскольку концентрации железа(II) и церия(IV) ничтожно малы и неизвестны, то потенциал раствора невозможно рассчитать по уравнению Нернста для той и другой редокс-пары. В данном случае поступим следующим образом. Поскольку при равновесии $E = E_1 = E_2$, то

$$2E = E_1^0 + E_2^0 + 0,059 \lg ([\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]/[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]).$$

При равновесии $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$, $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$. Следовательно,

$$2E = E_1^0 + E_2^0; \quad E = (E_1^0 + E_2^0)/2 = (1,44 + 0,77)/2 = 1,105 \text{ В}.$$

Расчет потенциала раствора после точки эквивалентности. При дальнейшем прибавлении титранта после ТЭ в растворе присутствуют Fe^{3+} , Ce^{3+} и Ce^{4+} ; концентрация $[\text{Fe}^{2+}]$ ничтожно мала и неизвестна. Поэтому потенциал раствора E можно рассчитать по уравнению Нернста для редокс-пары $\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}$:

$$E = E_1 = 1,44 + 0,059 \lg \{[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]\}.$$

Равновесные концентрации, очевидно, равны

$$\begin{aligned} [\text{Ce}^{4+}] &= [c(\text{T})V(\text{T}) - c(\text{X})V(\text{X})]/[V(\text{X}) + V(\text{T})], \\ [\text{Ce}^{3+}] &= c(\text{X})V(\text{X})/[V(\text{X}) + V(\text{T})]. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$E = 1,44 + 0,059 \lg \{[c(\text{T})V(\text{T}) - c(\text{X})V(\text{X})]/c(\text{X})V(\text{X})\}.$$

По полученным формулам рассчитаем потенциал раствора в разные моменты титрования (табл. 4.2).

Таблица 4.2. Результаты расчетов значений потенциала E в разные моменты титрования раствора железа(II) раствором сульфата церия(IV)

$V(\text{T})$, мл	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$	E , В
50	1	—	0,770
70	2,33	—	0,792
90	9	—	0,826
99	99	—	0,888
99,90	999	—	0,947
99,95	1999	—	0,965
100	—	—	1,105
100,05	—	0,0005	1,245
100,10	—	0,001	1,263
101	—	0,01	1,322
110	—	0,10	1,381
130	—	0,30	1,415
150	—	0,50	1,422

Данные табл. 4.2 используем для построения рассчитанной (теоретической) кривой ОВ титрования 0,1 моль/л раствора железа(III) 0,1 моль/л раствором сульфата церия(IV). Эта рассчитанная кривая представлена на рис. 4.1.

Вид кривой титрования определяется не абсолютными значениями концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пар, а их отношением согласно вышеприведенным формулам для расчета потенциала раствора и данным табл. 4.1.

В рассматриваемом случае кривая практически симметрична относительно ТЭ, скачок ΔE на кривой титрования лежит в пределах измене-

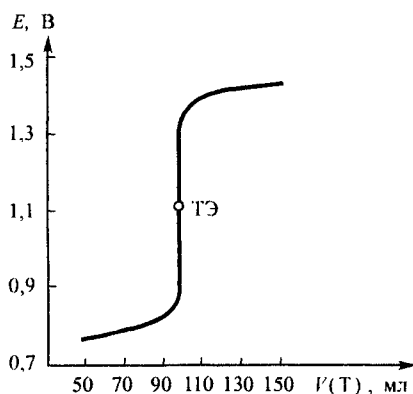


Рис. 4.1. Рассчитанная кривая ОВ титрования 100 мл раствора железа(II) раствором сульфата церия(IV). E — потенциал раствора, $V(T)$ — объем прибавленного титранта; ТЭ — точка эквивалентности

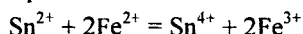
выведены для простейшей ОВ реакции, в которой от восстановителя к окислителю переходит только один электрон и не принимают участие ионы водорода или гидроксильные группы. Для более сложных ОВ реакций потенциал раствора в различных точках на кривой титрования рассчитывают с учетом специфики данной ОВ реакции. Однако общая логическая схема расчетов и построения кривой ОВ титрования сохраняется: в любой момент титрования при равновесии ОВ потенциалы обеих редокс-пар равны; до ТЭ потенциал раствора рассчитывают по уравнению Нернста для редокс-пары исходного вещества; для расчета потенциала в ТЭ складывают по определенной схеме ОВ потенциалы обеих редокс-пар.

Если в ОВ реакции не участвуют ионы водорода и гидроксид-ионы, то потенциал раствора в ТЭ рассчитывается по формуле (4.1):

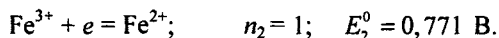
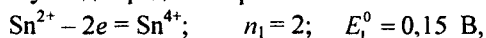
$$E = (n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0) / (n_1 + n_2), \quad (4.1)$$

где E_1^0 и E_2^0 — стандартные ОВ потенциалы двух редокс-пар, участвующих в реакции, а n_1 и n_2 — число электронов, принимаемых или отдаваемых соответствующими формами этих редокс-пар.

Так, например, в ОВ реакции



участвуют две редокс-пары:



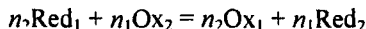
ния потенциала раствора от $\sim 0,90$ до $\sim 1,30$ В, т.е. $\Delta E \approx 1,30 - 0,90 = 0,40$ В, потенциал в ТЭ равен 1,105 В. Следовательно, для определения КТТ можно применять индикаторы, для которых значение стандартного ОВ потенциала лежит в интервале $0,90 - 1,30$ В. К таким индикаторам относятся, в частности, N-фенилантраниловая кислота ($E^0 = 1,00$ В) и ферроин ($E^0 = 1,06$ В). Однако нельзя применять в качестве индикатора дифениламин, так как для него $E^0 = 0,76$ В лежит за пределами скачка на кривой титрования.

Вышеприведенные формулы для расчета потенциала раствора в различные моменты титрования

Тогда потенциал в ТЭ равен

$$E = (2 \cdot 0,15 + 1 \cdot 0,771)/(2 + 1) = 0,357 \text{ В.}$$

Пусть в общем случае в ОВ реакции



участвуют две редокс-пары:

$$\text{Red}_1 - n_1 e = \text{Ox}_1, \quad E_1 = E_1^0 + (0,059/n_1) \lg([\text{Ox}_1]/[\text{Red}_1]),$$

$$\text{Ox}_2 + n_2 e = \text{Red}_2, \quad E_2 = E_2^0 + (0,059/n_2) \lg([\text{Ox}_2]/[\text{Red}_2]).$$

При равновесии в ТЭ потенциалы обеих редокс-пар одинаковы и равны потенциалу раствора E : $E = E_1 = E_2$. Проведем простые преобразования:

$$n_1 E_1 + n_2 E_2 = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + 0,059 \lg([\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]/[\text{Red}_1][\text{Red}_2]).$$

Из стехиометрии реакции следует, что в ТЭ

$$n_1 [\text{Red}_1] = n_2 [\text{Ox}_2], \quad n_1 [\text{Ox}_1] = n_2 [\text{Red}_2].$$

Следовательно,

$$n_1 E_1 + n_2 E_2 = (n_1 + n_2) E = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0,$$

$$E = (n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0)/(n_1 + n_2),$$

что совпадает с выражением (4.1).

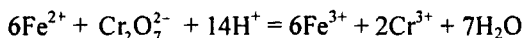
Если число электронов для обеих редокс-пар одинаково, т.е. $n_1 = n_2$, то формула (4.1) упрощается и переходит в (4.2):

$$E = (E_1^0 + E_2^0)/2. \quad (4.2)$$

Рассмотрим более сложный случай — кривую титрования раствора, содержащего железо(II), стандартным раствором дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в кислой среде, когда в ОВ реакции принимают участие ионы водорода, а число электронов, отдаваемых и принимаемых в обеих редокс-парах, неодинаково.

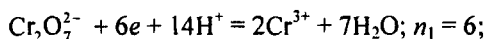
Кривая титрования раствора железа(II) раствором дихромата калия в кислой среде.

При титровании протекает реакция:



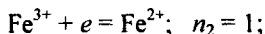
Полуреакции и уравнения для реальных ОВ потенциалов обеих редокс-пар (значения стандартных ОВ потенциалов даны для комнатной температуры):

для первой редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ | \text{Cr}^{3+}$:



$$E_1 = E_1^0 + (0,059/6) \lg([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}/[\text{Cr}^{3+}]^2); E_1^0 = 1,33 \text{ В};$$

для второй редокс-пары $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$:



$$E_2 = E_2^0 + 0,059 \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]); \quad E_2^0 = 0,77 \text{ В.}$$

Значение стандартного ОВ потенциала редокс-пары $\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}$ для 1 моль/л раствора H_2SO_4 составляет, по некоторым данным, $E^0 = 0,68 \text{ В}$. Мы при расчете кривой ОВ титрования будем использовать приведенную выше величину $E^0 = 0,77 \text{ В}$.

Начальные условия: $c(\text{X}) = c(\text{Fe}^{2+}) = 0,05 \text{ моль/л}$; $c(\text{T}) = c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,05 \text{ моль/л}$; $V(\text{X}) = V(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$; $V(\text{T}) = V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ — объем прибавляемого титранта (переменная величина); $c(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}$.

Расчет потенциала раствора до точки эквивалентности. После начала прибавления титранта до ТЭ в титруемом кислом растворе присутствуют катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} . Окисленная форма $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ первой редокс-пары отсутствует. Потенциал E раствора рассчитывается по уравнению Нернста для редокс-пары исходного раствора:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]).$$

Расчет потенциала раствора в точке эквивалентности. В ТЭ присутствуют катионы Fe^{3+} , Cr^{3+} и ионы водорода. Концентрации $[\text{Fe}^{2+}]$ и $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ ничтожны и неизвестны. Поэтому потенциал раствора нельзя рассчитать по уравнению Нернста для ОВ потенциала любой из рассматриваемых двух редокс-пар.

Для вычисления потенциала E раствора в ТЭ поступим следующим образом. Поскольку при равновесии $E = E_1 = E_2$, то очевидно, что

$$E = (n_1 E_1 + n_2 E_2)/(n_1 + n_2) = (6E_1 + E_2)/7.$$

Найдем величину $6E_1 + E_2$, равную $7E$:

$$7E = 6E_1^0 + E_2^0 + 0,059 \lg([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Cr}^{3+}]^2[\text{Fe}^{2+}]).$$

Из стехиометрии реакции следует, что в ТЭ

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]; \quad [\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$$

Следовательно,

$$7E = 6E_1^0 + E_2^0 + 0,059 \lg([\text{H}^+]^{14}/2[\text{Cr}^{3+}]),$$

$$E = (6E_1^0 + E_2^0)/7 + (0,059/7) \lg([\text{H}^+]^{14}/2[\text{Cr}^{3+}]).$$

Найдем концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{Cr}^{3+}]$ в ТЭ. Исходя из стехиометрии рассматриваемой ОВ реакции, можно записать (с учетом начальных условий) для ТЭ:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= [c(\text{H}^+)V(\text{X}) - c(\text{T})V(\text{T})14/6]/[V(\text{X}) + V(\text{T})] = \\ &= (1 \cdot 0,1 - 0,05 \cdot 0,1 \cdot 14/6)/(0,1 + 0,1) = 0,4415 \text{ моль/л}, \end{aligned}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = c(\text{T})V(\text{T}) / 3[V(\text{X}) + V(\text{T})] = 0,05 \cdot 0,1 / 3 \cdot 0,2 = 0,0083 \text{ моль/л.}$$

Окончательно для потенциала раствора в ТЭ получаем:

$$E = (6 \cdot 1,33 + 0,77) / 7 + (0,059 / 7) \lg(0,4415^{14} / 2 \cdot 0,0083) = 1,223 \text{ В.}$$

Расчет потенциала раствора после точки эквивалентности. После ТЭ в растворе присутствуют ионы Fe^{3+} , Cr^{3+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а также ионы водорода. Концентрация $[\text{Fe}^{2+}]$ незначительна и неизвестна. Поэтому потенциал E раствора после ТЭ рассчитывают, как обычно, по уравнению Нернста для редокс-пары титранта:

$$E = 1,33 + (0,059 / 6) \lg([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2),$$

где молярные концентрации, как нетрудно видеть, равны

$$[\text{H}^+] = 0,4415V(\text{ТЭ}) / [V(\text{X}) + V(\text{T})]; \quad [\text{Cr}^{3+}] = 0,0083V(\text{ТЭ}) / [V(\text{X}) + V(\text{T})];$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [c(\text{T})V(\text{T}) - c(\text{X})V(\text{X})] / 6[V(\text{X}) + V(\text{T})];$$

$$V(\text{TЭ}) = 200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л} \text{ — объем раствора в ТЭ.}$$

Кривая титрования. По выведенным формулам можно рассчитать потенциал раствора в различные моменты титрования (табл. 4.3) и по данным табл. 4.3 построить кривую ОВ титрования раствора, содержащего железо(II), стандартным раствором дихромата калия (рис. 4.2). Полученная кривая несимметрична относительно ТЭ. Скачок на кривой титрования лежит в пределах изменения потенциала от ~0,95 В до ~1,30 В; потенциал в ТЭ равен 1,223 В. Следовательно, в качестве индикаторов можно применять *N*-фенилантраниловую кислоту ($E^0 = 1,00 \text{ В}$), ферроин ($E^0 = 1,06 \text{ В}$), но нельзя использовать дифениламин ($E^0 = 0,76 \text{ В}$).

Выше проведено теоретическое рассмотрение кривой титрования раствора железа(II) стандартным раствором дихромата калия в кислой среде без учета возможности протекания каких-либо других реакций. На практике, однако, титрование раствора железа(II) раствором дихромата калия проводят в присутствии ортофосфорной кислоты для связывания образующегося железа(III) в прочные бесцветные фосфатные ком-

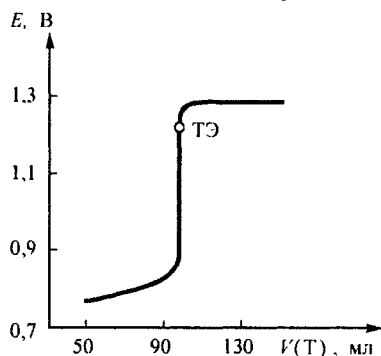


Рис. 4.2. Рассчитанная кривая ОВ титрования 100 мл кислого 0,05 моль/л раствора железа(II) раствором дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Исходная концентрация ионов водорода $[\text{H}^+] = 1 \text{ моль/л}$. ТЭ — точка эквивалентности

плексы, вследствие чего потенциал системы изменяется, равновесие смещается в сторону образования железа(III), так что железо(II) оттитровывается с большей полнотой. При этом скачок на кривой титрования расширяется в сторону более низкого потенциала и лежит уже в пределах от $\sim 0,68$ В до $\sim 1,30$ В, поэтому становится возможным использование дифениламина в качестве индикатора. Кроме того, исчезает желтая окраска аквокомплексов железа(III), поскольку они переходят в бесцветные фосфатные комплексы железа(III), что облегчает фиксацию КТТ по изменению окраски индикатора.

Таблица 4.3. Результаты расчетов значений потенциала E в разные моменты титрования раствора железа(II) раствором дихромата калия

$V(T)$, мл	$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, моль/л	E , В
50	1	—	0,770
70	2,33	—	0,792
90	9	—	0,826
99	99	—	0,888
99,90	999	—	0,947
99,95	1999	—	0,965
100	—	—	1,223
100,05	—	$2,083 \cdot 10^{-6}$	1,266
100,10	—	$4,16 \cdot 10^{-6}$	1,269
101	—	$4,15 \cdot 10^{-5}$	1,279
110	—	$39,68 \cdot 10^{-5}$	1,286
130	—	$10,869 \cdot 10^{-4}$	1,286
150	—	$16,667 \cdot 10^{-4}$	1,283

Аналогично рассмотренным случаям можно рассчитать и построить другие кривые ОБ титрования, например кривую ОБ титрования раствора железа(II) раствором перманганата калия KMnO_4 . Однако поскольку в перманганатометрии сам титрант играет роль индикатора, то определение скачка на кривой титрования с целью подбора подходящего редокс-индикатора становится ненужным, а сама кривая перманганатометрического титрования представляет лишь теоретический интерес. Только в чрезвычайно редких случаях перманганатометрическое титрование ведут в присутствии редокс-индикатора.

Как и в кислотно-основном титровании, рассчитанные теоретические кривые ОБ титрования несколько отличаются от реальных экспериментальных кривых титрования вследствие упрощений и приближений, принимаемых при расчете потенциала раствора в разные моменты титрования, например активности принимают равными концентрациям, темпера-

туру считают равной комнатной, для стандартных потенциалов редокс-пар используют значения, не всегда точно равные действительной величине стандартного потенциала, и т.д. Однако принципиально рассчитанные теоретические кривые титрования отражают реальные кривые ОБ титрования, хотя и различаются в отдельных деталях.

Влияние различных факторов на скачок кривой ОБ титрования. Из изложенного следует, что скачок на кривой ОБ титрования зависит от реальных ОБ потенциалов редокс-пар, участвующих в ОБ реакции. Следовательно, скачок на кривой ОБ титрования зависит от тех же факторов, от которых зависят сами ОБ потенциалы редокс-пар, а именно: от концентраций окисленной и восстановленной форм редокс-пар, pH среды, температуры, присутствия посторонних веществ, ионной силы раствора. Последняя влияет на коэффициенты активности f ионов, составляющих редокс-пары, а поскольку, строго говоря, в уравнение Нернста для ОБ потенциалов входят активности $a = fc$, а не концентрации c (что допустимо только при условии $f = 1$), то изменение коэффициентов активности реагентов приводит к изменению самих ОБ потенциалов и, в конечном счете, скачка на кривой ОБ титрования.

Потенциал раствора в ТЭ зависит в основном от стандартных ОБ потенциалов редокс-пар, в меньшей мере — от pH раствора и концентраций реагентов.

Существенную роль играют процессы комплексообразования. Пусть титрантом-окислителем титруют раствор, содержащий железо(II), как в вышеописанном случае дихроматометрического титрования железа(II). Реальный ОБ потенциал E редокс-пары $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ можно представить в виде

$$E = E^0 + 0,059 \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]).$$

Если в растворе имеются подходящие лиганды, например фосфатные группы, связывающие железо(III) в прочные комплексы, то концентрация $[\text{Fe}^{3+}]$ уменьшается. Следовательно, уменьшается второе слагаемое в уравнении для ОБ потенциала и понижается сам ОБ потенциал. Скачок на кривой титрования начинается уже в области более низких потенциалов, становится протяженным, что позволяет расширить круг используемых ОБ индикаторов.

Аналогичную роль играют фторид-ионы и комплексоны, например этилендиаминтетраацетат. Иногда с той же целью используют реакции осаждения, переводя в осадок окисленную или восстановленную форму редокс-пар, участвующих в ОБ реакции, тем самым изменяя ОБ потенциал редокс-пары.

4.7. Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования

Индикаторные ошибки ОВ титрования появляются тогда, когда для фиксации КТТ применяют редокс-индикаторы. Эти ошибки обусловлены несовпадением потенциалов титруемого раствора в ТЭ и в КТТ. Потенциал в КТТ равен потенциалу изменения окраски индикатора, а потенциал в ТЭ определяется состоянием раствора, когда количество прибавленного титранта стехиометрически точно соответствует всему количеству титруемого вещества.

Пусть титрант — окислитель, а титруемое вещество — восстановитель (типичная ситуация ОВ титрования). Если потенциал раствора в КТТ меньше его потенциала в ТЭ, то раствор недотитрован, в КТТ имеется некоторое количество неоттитрованного определяемого вещества; индикаторная ошибка ОВ титрования в этом случае считается *отрицательной*. Если, напротив, потенциал раствора в КТТ больше его потенциала в ТЭ, то раствор перетитрован, в КТТ имеется избыточное количество титранта; индикаторная ошибка ОВ титрования — *положительная*.

Если n — общее количество титруемого вещества (или прибавленно-го титранта при перетитровании раствора), Δn — избыточное (недотитрованное) количество определяемого вещества (или прибавленного титранта) в растворе в КТТ, то индикаторная ошибка X ОВ титрования будет равна по абсолютной величине:

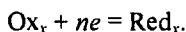
$$X = \Delta n \cdot 100\% / n. \quad (4.3)$$

Определим индикаторную ошибку при титровании восстановителя (определяемое вещество) окислителем (титрант).

1) Пусть потенциал раствора E в КТТ меньше его потенциала в ТЭ, т.е. раствор недотитрован, его потенциал определяется потенциалом E_x титруемого вещества в КТТ. Запишем выражение для реального потенциала редокс-пары титруемого вещества:

$$E_x = E_x^0 + (0,059/n) \lg([Ox_x]/[Red_x]),$$

где $[Ox_x]$ и $[Red_x]$ — соответственно равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм титруемого вещества в согласии с полуреакцией:



Тогда для индикаторной ошибки X можем написать:

$$X = [Red_x] \cdot 100\% / ([Ox_x] + [Red_x]).$$

Разделим числитель и знаменатель этой дроби на $[Red_x]$:

$$X = 100\% / ([Ox_x]/[Red_x] + 1). \quad (4.4)$$

Найдем отношение $[Ox_x]/[Red_x]$ в КТТ, когда $E = E_x$, из выражения для реального потенциала редокс-пары титруемого вещества:

$$E = E_x^0 + (0,059/n) \lg([Ox_x]/[Red_x]),$$

$$\lg([Ox_x]/[Red_x]) = (E - E_x^0)n / 0,059;$$

$$[Ox_x]/[Red_x] = 10^{(E - E_x^0)n / 0,059}.$$

Подставим эту величину в выражение (4.4):

$$X = 100\% / (10^{(E - E_x^0)n / 0,059} + 1). \quad (4.5)$$

Формула (4.5) и определяет абсолютную величину индикаторной ошибки X для случая титрования восстановителя окислителем, когда потенциал раствора в КТТ меньше потенциала раствора в ТЭ. Если в КТТ выполняется условие

$$[Ox_x]/[Red_x] = 10^{(E - E_x^0)n / 0,059} \gg 1,$$

то выражение (4.5) переходит в *приближенную* формулу (4.6):

$$X = 10^{(E_x^0 - E)n / 0,059} \cdot 100\%. \quad (4.6)$$

Эта формула приемлема для расчета очень малых индикаторных ошибок, когда в КТТ отношение $[Ox_x]/[Red_x] \geq 10^3$.

Рассчитаем, например, индикаторную ошибку при ОВ титровании раствора железа(II) раствором дихромата калия в кислой среде в присутствии редокс-индикаторов дифениламина ($E^0 = 0,76$ В), N-фенилантраниловой кислоты ($E^0 = 1,00$ В) или ферроина ($E^0 = 1,06$ В). Потенциал раствора в ТЭ равен, как было показано в предыдущем разделе, 1,223 В; для редокс-пары Fe^{3+}/Fe^{2+} $E_x^0 = 0,771$ В; $n = 1$.

а) *Индикатор — дифениламин*. В КТТ потенциал раствора равен потенциалу редокс-пары индикатора $E = 0,76$ В, что намного меньше его потенциала $E_{ТЭ}$ в ТЭ: $E_{КТТ} = 0,76$ В < $E_{ТЭ} = 1,223$ В. Следовательно, раствор недотитрован, индикаторная ошибка — отрицательная, в КТТ имеется неоттитрованное количество железа(II).

В соответствии с формулой (4.5) имеем для абсолютной величины индикаторной ошибки:

$$X = 100\% / (10^{(0,76 - 0,771) / 0,059} + 1) = 60,46\%.$$

Ошибка в данном случае очень большая: недотитровано 60,46% железа(II). Использование дифениламина в качестве индикатора неприемлемо.

б) *Индикатор — N-фенилантраниловая кислота*. В КТТ потенциал раствора $E = 1,00$ В < $E_{ТЭ} = 1,223$ В. Раствор недотитрован, индикаторная ошибка — отрицательная.

Согласно формуле (4.5), абсолютная величина индикаторной ошибки равна

$$X = 100\% / (10^{(1,00-0,771)/0,059} + 1) = 0,013\%.$$

Ошибка составляет небольшую величину: недотитровано около 0,013% железа(II). N-фенилантрапиновая кислота позволяет фиксировать КТТ с незначительной погрешностью.

в) *Индикатор — ферроин*. В КТТ потенциал раствора $E = 1,06 \text{ В} < E_{\text{тЭ}} = 1,223 \text{ В}$. Раствор недотитрован, индикаторная ошибка — отрицательная.

Вычислим абсолютную величину индикаторной ошибки:

$$X = 100\% / (10^{(1,06-0,771)/0,059} + 1) = 0,0013\%.$$

Индикаторная ошибка незначительна: недотитровано всего 0,0013% железа(II). Индикатор ферроин позволяет фиксировать КТТ с высокой точностью.

2) Пусть теперь потенциал раствора E в КТТ больше потенциала раствора в ТЭ, т.е. раствор перетитрован, его потенциал в КТТ определяется потенциалом E_T редокс-пары титранта:

$$E_T = E_T^0 + (0,059 / n) \lg([Ox_T] / [Red_T]).$$

В этом случае индикаторная ошибка титрования определяется как

$$X = [Ox_T] \cdot 100\% / ([Ox_T] + [Red_T]).$$

Проведем простые преобразования по аналогии с изложенным выше:

$$\begin{aligned} X &= 100\% / (1 + [Red_T] / [Ox_T]), \\ E &= E_T = E_T^0 + (0,059 / n) \lg([Ox_T] / [Red_T]), \\ \lg([Ox_T] / [Red_T]) &= (E - E_T^0) n / 0,059, \\ [Ox_T] / [Red_T] &= 10^{(E - E_T^0) n / 0,059}, \\ X &= 100\% / (10^{(E - E_T^0) n / 0,059} + 1). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Формула (4.7) определяет абсолютную величину индикаторной ошибки X для случая титрования восстановителя окислителем, когда потенциал раствора в КТТ больше потенциала раствора в ТЭ.

Если в КТТ $[Red_T] / [Ox_T] = 10^{(E_T^0 - E) n / 0,059} \gg 1$, то выражение (4.7) переходит в приближенную формулу (4.8):

$$X = 10^{(E_T^0 - E) n / 0,059} \cdot 100\%, \quad (4.8)$$

которая применима для расчета индикаторной ошибки тогда, когда $[Red_T] / [Ox_T] \geq 10^3$.

Формулы (4.5)—(4.8) выведены для случаев, когда в ОВ реакции участвуют ионы водорода, а стехиометрические коэффициенты восстановленной и окисленной форм редокс-пар в соответствующих полуреакциях равны единице. В более сложных ситуациях логическая схема вывода формул для расчета индикаторных ошибок остается прежней, хотя сами расчеты становятся более громоздкими.

В практике фармацевтического анализа, когда индикаторная ошибка составляет сотые доли процента или еще меньше, ею обычно пренебрегают.

Считается возможным использование редокс-индикатора для фиксации КТТ тогда, когда индикаторная ошибка титрования с применением этого индикатора не превышает 0,1—0,2%.

4.8. Перманганатометрическое титрование

Перманганатометрическое титрование, или перманганатометрия, — метод количественного определения веществ (восстановителей, реже — окислителей и соединений, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами) с применением титранта — раствора перманганата калия KMnO_4 . Метод — фармакопейный, включен во все известные Фармакопеи.

Сущность метода. Перманганат калия — сильный окислитель, обладающий интенсивной фиолетово-малиновой окраской. В зависимости от кислотности титруемого раствора окислительные свойства перманганат-иона проявляются по-разному.

В *сильнокислой среде* ($\text{pH} \ll 7$) перманганат-ион восстанавливается до катионов марганца(II) Mn^{2+} , которые обладают очень слабой розовой окраской (практически бесцветны):



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}$ имеет довольно высокое значение и при комнатной температуре равен 1,51 В. Поэтому кислым раствором перманганата калия можно оттитровать целый ряд восстановителей, причем большинство таких ОВ реакций протекает с высокой скоростью. С ростом концентрации ионов водорода в растворе реальный потенциал рассматриваемой редокс-пары

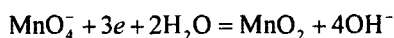
$$E = E^0 + (0,059/5) \lg([\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^5/[\text{Mn}^{2+}])$$

возрастает и эффективность перманганат-иона как окислителя повышается.

Поскольку в ОВ полуреакции участвуют 5 электронов, то молярная масса эквивалента перманганата калия как окислителя в кислой среде равна

$$M(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 31,608 \text{ г/моль}.$$

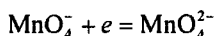
В *нейтральной среде* перманганат-ион восстанавливается до диоксида марганца MnO_2 :



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^- | \text{MnO}_2$ сравнительно невелик и при комнатной температуре равен $E^0 = 0,60 \text{ В}$, поэтому в нейтральной среде эффективность перманганата калия как окислителя значительно ниже, чем в сильноокислых растворах. Кроме того, образующийся в результате ОВ реакции бурый осадок диоксида марганца затрудняет фиксацию КТТ, обладает развитой поверхностью и может адсорбировать определяемое вещество, что увеличивает ошибку анализа.

Поэтому как титрант-окислитель перманганат калия в нейтральной среде практически не применяется.

В *сильнощелочных средах* перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона MnO_4^{2-} :



Образующийся манганат-ион обладает зеленой окраской умеренной интенсивности, окрашивает раствор в зеленый цвет, что затрудняет обнаружение изменения окраски раствора и фиксацию КТТ.

Манганат-ион вступает в реакцию с водой:



с образованием бурого осадка диоксида марганца и перманганат-иона, что искажает результаты анализа.

Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^- | \text{MnO}_4^{2-}$ невелик и при комнатной температуре равен $E^0 = 0,56 \text{ В}$, т.е. в щелочных средах перманганат калия как окислитель менее эффективен, чем в кислых растворах. Кроме того, щелочные растворы способны поглощать диоксид углерода из воздуха с образованием гидрокарбонатных соединений, что также затрудняет проведение количественного анализа.

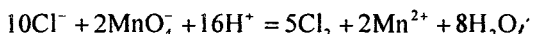
С учетом всех этих обстоятельств перманганат калия как титрант-окислитель в щелочных средах практически не применяется.

Таким образом, на основе вышеизложенного можно сделать вывод о том, что *перманганатометрическое титрование целесообразно проводить в сильноокислых средах*.

Условия проведения перманганатометрического титрования. При проведении перманганатометрического титрования необходимо соблюдать, по крайней мере, следующие основные условия.

1) *Влияние pH среды.* Перманганатометрическое титрование проводят в сильно кислой среде при концентрации ионов водорода $[H_3O^+] = 1\text{—}2$ моль/л. Кислая среда создается введением серной кислоты. Азотную кислоту применять нельзя, так как она сама является сильным окислителем и может окислять определяемое вещество.

Хлороводородную кислоту в перманганатометрии также не используют, так как хлорид-ионы окисляются перманганат-ионами до хлора по схеме:



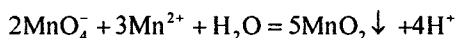
При этом часть титранта расходуется на окисление хлорид-ионов, что вызывает перерасход титранта и увеличивает ошибку анализа. В обычных условиях эта реакция идет медленно, однако ускоряется в присутствии соединений железа(II).

В сернокислой среде указанные побочные процессы отсутствуют, поэтому *перманганатометрическое титрование ведут в сернокислой среде.*

2) *Влияние температуры.* Чаще всего перманганатометрическое определение проводят при комнатной температуре. Исключением является реакция перманганат-иона с щавелевой кислотой и оксалатами, которую проводят при нагревании титруемого раствора.

3) *Фиксация конечной точки титрования.* При перманганатометрическом титровании обычно не применяют посторонний индикатор, так как сам титрант — раствор перманганата калия — обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской. Прибавление одной избыточной капли титранта в ТЭ приводит к окрашиванию титруемого раствора в розовый цвет. Так, чтобы придать отчетливую окраску 100 мл воды достаточно прибавить всего 0,2 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Окраска раствора в КТТ неустойчива, раствор постепенно обесцвечивается. Это происходит вследствие того, что избыточные перманганат-ионы, придающие раствору розовую окраску, взаимодействуют с образовавшимися катионами марганца(II) Mn^{2+} :



Хотя повышенная кислотность раствора способствует смещению равновесия влево, однако константа равновесия этой реакции велика и составляет $\sim 10^{47}$. Поэтому реакция протекает даже в кислой среде. Правда, скорость данной реакции в обычных условиях мала, поэтому окраска раствора в КТТ ослабляется медленно, в течение одной-двух минут. Тем не менее, указанное обстоятельство необходимо иметь в виду во избежание перетитрования раствора.

В некоторых (редких) случаях перманганатометрическое титрование ведут очень разбавленным раствором титранта. В такой ситуации для

более четкого фиксирования КТТ в титруемый раствор вводят редокс-индикатор, например ферроин или N-фенилантраниловую кислоту.

4) *Ход титрования.* Обычно в перманганометрии к раствору определяемого вещества медленно, по каплям прибавляют раствор титранта, для того чтобы в растворе не было локального избытка окислителя — перманганат-иона и не протекали бы побочные процессы.

Для титрования применяют бюретки со стеклянными кранами; использование резиновых трубок исключается, так как резина взаимодействует с перманганатом калия.

Титрант метода. Титрантом метода, как уже говорилось выше, является водный раствор перманганата калия, чаще всего — с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Сам кристаллический перманганат калия обычно содержит примеси диоксида марганца. Водные растворы перманганата калия неустойчивы из-за склонности перманганат-ионов окислять воду по схеме

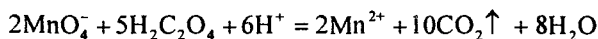


Хотя константа равновесия этой реакции довольно велика, однако в обычных условиях процесс протекает медленно, поэтому свежеприготовленный раствор перманганата калия можно использовать некоторое время в качестве титранта.

Разложение перманганат-ионов ускоряется на свету, при нагревании, под действием кислот и оснований, в присутствии катионов марганца(II) Mn^{2+} , диоксида марганца MnO_2 , который осаждается на стенках сосуда, образуя темный налет.

В силу указанных обстоятельств стандартный раствор перманганата калия нельзя приготовить по точной навеске. Для получения титранта вначале готовят раствор перманганата калия с приблизительной концентрацией, например разбавляя водой более концентрированный раствор. Поскольку дистиллированная вода всегда содержит следы различных веществ, при окислении которых перманганатом калия образуется диоксид марганца, то приготовленный первоначальный раствор перманганата калия следует либо прокипятить, охладить и профильтровать через *стеклянный фильтр*, либо выдержать длительное время (до нескольких недель) в темном месте и затем также профильтровать через стеклянный фильтр. После этого раствор стандартизуют.

Стандартизацию раствора перманганата калия проводят по различным установочным веществам: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , KI , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, по металлическому железу и т.д. Часто стандартизацию проводят по стандартному раствору щавелевой кислоты на основе реакции



При комнатной температуре реакция идет медленно; она ускоряется по мере накопления катализатора — катионов марганца(II) Mn^{2+} (реакция — автокаталитическая). Поэтому исходный раствор щавелевой кислоты нагревают до ~ 60 — 80 °С. В начале титрования горячий раствор обесцвечивается медленно; при достижении определенной концентрации катионов марганца(II) реакция протекает быстро (практически мгновенно).

Разработаны две методики стандартизации раствора перманганата калия по стандартному раствору щавелевой кислоты.

1) Медленно титруют аликвоту раствора щавелевой кислоты, нагретого до ~ 60 — 80 °С, до появления устойчивой розовой окраски раствора, лишь постепенно ослабевающей при стоянии раствора в течение одной-двух минут.

При этом расход титранта занижен на $\sim 0,4\%$ вследствие протекания побочного процесса — окисления небольшой части щавелевой кислоты кислородом воздуха.

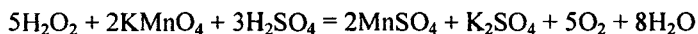
2) К нагретому раствору щавелевой кислоты быстро прибавляют $\sim 95\%$ требуемого объема раствора перманганата калия, нагревают смесь примерно до ~ 60 °С и заканчивают титрование, уже медленно прибавляя оставшуюся часть стандартизуемого раствора перманганата калия до получения устойчивой розовой окраски титруемого раствора, исчезающей в течение одной-двух минут.

Данная методика позволяет получить результаты с меньшей ошибкой.

Стандартизованный раствор перманганата калия хранят в темной склянке в темном месте. Концентрацию раствора периодически проверяют, поскольку по причинам, описанным выше, она несколько изменяется при хранении раствора.

Применение перманганатометрии. Перманганатометрическое титрование применяют преимущественно для определения веществ, играющих по отношению к перманганат-иону роль восстановителей, таких, как H_2O_2 , MgO_2 , $NaNO_2$, металлическое железо и некоторые другие металлы, карбоновые кислоты, соединения с гидразогруппами $R-NH-NH-R$, для определения общей окисляемости воды и почвы (т.е. для определения суммы восстановителей, присутствующих в этих объектах).

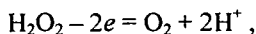
Пероксид водорода определяют прямым титрованием в сернокислой среде на основе реакции



Титрование ведут при комнатной температуре до появления устойчивой розовой окраски раствора.

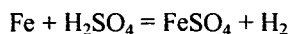
Поскольку растворы пероксида водорода неустойчивы, то иногда для их стабилизации перед титрованием в них вносится небольшое количество карбамида, который не мешает титрованию.

Молекула пероксида водорода в указанной реакции отдает два электрона:

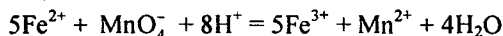


поэтому ее фактор эквивалентности равен $1/2$; молярная масса эквивалента составляет $M(^{1/2}\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2)/2 = 34,0147/2 = 17,0073$.

Содержание металлического железа определяют следующим образом. Препарат, содержащий железо, обрабатывают разбавленной серной кислотой при нагревании на водяной бане. Металлическое железо растворяется и переходит в железо(II):



После растворения железа раствор *быстро* охлаждают и разбавляют водой. Отбирают аликвоту полученного раствора и определяют железо(II) перманганатометрически прямым титрованием в серно-кислой среде на основе реакции:



Титрование ведут при комнатной температуре до появления устойчивой (в течение ~ 1 — 2 минут) розовой окраски раствора.

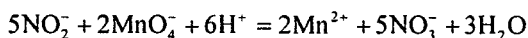
Поскольку один катион Fe^{2+} отдает один электрон, то молярная масса эквивалента железа(II) в этой реакции равна его молярной массе.

Аналогично прямым перманганатометрическим титрованием определяют железо(II) в растворах солей железа(II).

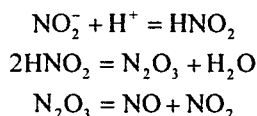
Если анализируемый объект содержит железо(III), то после его растворения железо(III) предварительно восстанавливают до железа(II) хлоридом олова(II) или металлическим цинком, либо другими восстановителями, после чего железо(II) оттитровывают раствором перманганата калия.

При наличии в растворе хлорид-ионов Cl^- во избежание их окисления перманганат-ионами в сернокислый раствор до проведения титрования вводят смесь серной, ортофосфорной кислот и сульфата марганца (смесь Рейнгарда-Циммермана). В присутствии этой смеси затормаживается окисление хлорид-ионов (по сравнению с протеканием основной реакции), железо(III) связывается в бесцветные устойчивые фосфатные комплексы, что повышает полноту протекания основной реакции и устраняет желтую окраску аквакомплексов железа(III).

В основе определения нитритов лежит реакция



Поскольку нитрит-ион неустойчив в кислой среде и разлагается по схеме

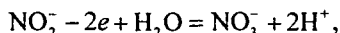


то аликвоту стандартизованного сернокислого раствора перманганата калия титруют нейтральным раствором нитрита натрия NaNO_2 до обесцвечивания титруемого раствора в соответствии с реакцией



В данном случае собственно титрантом является анализируемый раствор нитрита натрия, а не стандартизованный раствор перманганата калия.

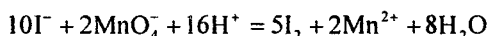
Нитрит-ион в этой реакции отдает два электрона:



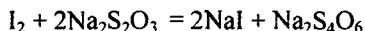
поэтому фактор эквивалентности нитрит-иона *здесь* равен 1/2, а молярная масса эквивалента нитрита натрия равна

$$M(1/2\text{NaNO}_2) = M(\text{NaNO}_2)/2 = 68,9953/2 = 34,4976 \text{ г/моль.}$$

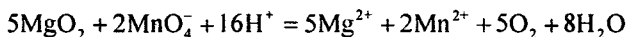
Нитрит натрия можно определять также методом обратного титрования. К аликвоте нейтрального раствора нитрита натрия прибавляют избыток (по сравнению со стехиометрическим количеством) раствора перманганата калия, серную кислоту и оставляют на некоторое время. Нитрит натрия окисляется до нитрата, а избыток перманганата калия, не вступивший в реакцию с нитрит-ионами, определяют либо титрованием раствором соли Мора (содержащем железо(II)), либо методом заместительного иодометрического титрования. В последнем случае к раствору прибавляют избыток иодида калия. Иодид-ионы окисляются перманганатом калия до иода:



Иод, образовавшийся в количестве, эквивалентном количеству избыточного перманганата калия, оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



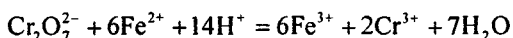
Пероксид магния MgO_2 также определяют прямым перманганатометрическим титрованием на основе реакции



Для проведения анализа навеску препарата, содержащего не менее 25% пероксида магния, растворяют в разбавленной серной кислоте и титруют раствором перманганата калия до появления розовой окраски титруемого раствора.

Перманганатометрию применяют для определения не только восстановителей, но и окислителей, используя обратное титрование.

Так, например, можно определять дихромат-ионы. Для этого к аликвоте анализируемого раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавляют известное количество раствора FeSO_4 , избыточное по сравнению со стехиометрическим количеством. При этом железо(II) окисляется до железа(III):



Избыток непрореагировавшего железа(II) оттитровывают стандартным раствором перманганата калия по реакции, описанной выше.

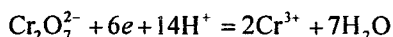
Общая оценка перманганатометрического титрования. Перманганатометрия — один из самых распространенных методов ОВ титрования. Метод обладает рядом достоинств: титрование проводится без постороннего индикатора, в широком диапазоне изменения pH раствора; высокое значение стандартного ОВ потенциала редокс-пары $\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ | \text{Mn}^{2+}$ позволяет определять большое число веществ; перманганат калия доступен и сравнительно недорог.

К недостаткам перманганатометрии относятся: невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске, его нестабильность при хранении, необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей аналитической методикой.

4.9. Дихроматометрическое титрование

Дихроматометрическое титрование, или дихроматометрия, — метод определения веществ, основанный на реакции их окисления дихромат-ионами. Метод — фармакопейный.

Сущность метода. В основе метода лежит полуреакция



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ | \text{Cr}^{3+}$ равен при комнатной температуре $E^0 = 1,36$ В, т.е. имеет довольно высокое значение, поэтому дихромат-ионы способны окислять в кислой среде целый ряд веществ-восстановителей.

Реальный ОВ потенциал редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+ | \text{Cr}^{3+}$ возрастает с повышением концентрации ионов водорода в соответствии с уравнением Нернста:

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

вследствие чего окислительная способность дихромат-иона увеличивается с понижением pH среды. Поэтому дихроматометрическое титрование обычно проводят в сильноокислых растворах.

Кислую среду можно создавать, прибавляя не только серную, но также ортофосфорную или хлороводородную кислоту; при концентрациях HCl, не превышающих 2 моль/л, хлорид-ионы не окисляются дихромат-ионами. При более высокой концентрации HCl в растворе или при

повышении температуры возможно частичное окисление хлорид-ионов дихромат-ионами до хлора, поэтому в этих условиях дихроматометрическое титрование в присутствии хлорид-ионов не проводят.

Титрант метода. Титрантом метода является водный раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, чаще всего с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Титрант готовят по точной навеске дихромата калия высокой степени чистоты, предварительно дважды перекристаллизованного из воды и затем высушенного при $\sim 150\text{—}200^\circ\text{C}$. При хранении в закрытой емкости в темном месте раствор дихромата калия стабилен и не изменяет свой титр в течение длительного времени.

Фактор эквивалентности дихромата калия в соответствии с вышенаписанной полуреакцией равен 1/6; молярная масса эквивалента составляет

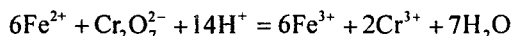
$$M(^{1/6}K_2Cr_2O_7) = M(K_2Cr_2O_7)/6 = 294,185/6 = 49,031 \text{ г/моль.}$$

Определение конечной точки титрования. Водные растворы дихромата калия имеют оранжевую окраску, однако ее интенсивность недостаточна для надежного определения изменения цвета титруемого раствора в ТЭ. К тому же в ТЭ присутствуют катионы Cr^{3+} , образовавшиеся при восстановлении дихромат-иона и обладающие зеленой окраской, что также затрудняет определение изменения цвета титруемого раствора в ТЭ. Поэтому дихроматометрическое титрование обычно проводят в присутствии редокс-индикаторов — дифениламина, дифениламинсульфоновой кислоты, N-фенилантрапиновой кислоты.

Применение дихроматометрии. Прямым дихроматометрическим титрованием можно определять ряд восстановителей, таких, как железо(II) (включая определение ферроцианидов, содержащих ферроцианид-ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$), сульфиты, иодиды, арсениды, аскорбиновую кислоту, метанол, суммы окисляющихся веществ в воде и почве и т.д.

Методом обратного титрования определяют некоторые окислители.

Так, определение железа(II) ведут прямым титрованием аликвоты анализируемого раствора стандартным раствором дихромата калия в кислой среде на основе реакции

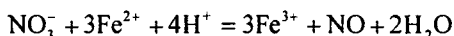


При обратном дихроматометрическом определении окислителей, таких, как нитраты, хлораты, перманганаты и др., поступают следующим образом.

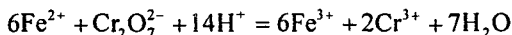
К аликвоте анализируемого раствора, содержащего определяемый окислитель, прибавляют известный избыток титрованного раствора железа(II). При этом железо(II) окисляется до железа(III), на что расходуется весь окислитель, присутствовавший в анализируемом растворе. Избыток непрореагировавшего железа(II) оттитровывают стандартным раствором дихромата калия, часто — в присутствии ортофосфорной кислоты для

связывания образующегося железа(III) в фосфатные комплексы, вследствие чего реакция протекает с большей полнотой, а желтая окраска аква-комплексов железа(III) исчезает.

Так можно определять нитраты:

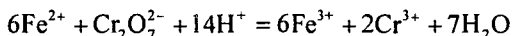
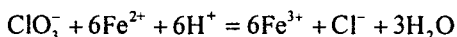


Избыток железа(II) оттитровывают раствором дихромата калия:



избыток

Аналогично определяют хлораты:



избыток

Методом обратного титрования определяют и некоторые восстановители, которые медленно реагируют с раствором дихромата калия. Так, например, при определении гидрохинона к аликвоте анализируемого раствора, содержащего гидрохинон, прибавляют известный избыток раствора дихромата калия и оставляют на некоторое время. Затем избыточный дихромат калия оттитровывают раствором, содержащим железо(II).

Общая оценка метода. Дихроматометрия в сравнении с перманганатометрией обладает как некоторыми преимуществами, так и недостатками.

К преимуществам можно отнести то, что стандартный раствор титранта готовится по точной навеске и не требует последующей стандартизации; титрант стабилен даже при длительном хранении; титрование можно проводить в соляно-кислой среде.

Недостатки: несколько меньший по сравнению с перманганат-ионом стандартный ОВ потенциал редокс-пары и в связи с этим более ограниченная возможность определения восстановителей; менее удобная фиксация КТТ, необходимость использования редокс-индикаторов.

4.10. Иодиметрия, иодометрия

Иодиметрия (иодиметрическое титрование) — метод определения восстановителей прямым титрованием стандартным раствором иода.

Иодометрия (иодометрическое титрование) — метод определения окислителей косвенным титрованием заместителя — иода — стандартным раствором тиосульфата натрия.

Иногда (довольно часто) оба метода объединяют под одним общим названием — *иодиметрия, или иодиметрическое титрование (iodimetric*

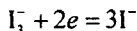
titration) и формулируют следующим образом: это *титрование раствором иода или раствора иода* (обычно I_3^-).

В некоторых случаях, напротив, оба метода объединяют под общим названием *иодометрия*.

Мы далее будем придерживаться традиционного деления методов на иодиметрию и иодоиметрию.

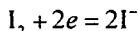
4.10.1. Иодиметрия

Сущность метода. В основе метода лежит полуреакция восстановления трииодид-иона:

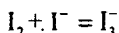


Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $I_3^- | 3I^-$ при комнатной температуре равен $E^0 = 0,545$ В, т.е. имеет не очень высокое значение.

Формально считается, что окислителем является молекулярный иод I_2 :



Однако иод малорастворим в воде (не более 0,001 моль/л), но растворяется в присутствии иодид-ионов с образованием трииодид-иона:



Поэтому для титрования применяют раствор иода в растворе иодида калия KI, когда иод присутствует преимущественно не в форме молекулярного иода, а в виде трииодида калия KI_3 .

При составлении же химических уравнений соответствующих ОВ реакций для простоты записывают (и мы будем поступать так же) не формулу трииодид-иона, а формулу молекулярного иода, что не приводит к недоразумениям, если ясно, о чем идет речь. Поэтому в дальнейшем мы везде будем говорить об участии иода в реакциях, независимо от того, что в действительности иод реагирует в форме трииодид-иона.

Поскольку в ОВ полуреакции участвуют два электрона, $n = 2$, то фактор эквивалентности для иода равен $1/z = 1/2$, молярная масса эквивалента $M(1/2 I_2) = M(I_2)/2 = 126,9047$ г/моль; молярная концентрация $c(I_2)$ и молярная концентрация эквивалента $c(1/2 I_2)$ связаны соотношением $c(I_2) = 0,5c(1/2 I_2)$.

Поскольку стандартный ОВ потенциал редокс-пары $I_3^- | 3I^-$ невелик, то раствор иода — менее эффективный окислитель, чем растворы перманганата калия или дихромата калия. Им можно титровать восстановители, у которых стандартный ОВ потенциал редокс-пары меньше $\sim 0,2$ В. Иодиметрически можно определять $Na_2S_2O_3$, $SnCl_2$, Na_2SO_3 , Cu_2Cl_2 и др.

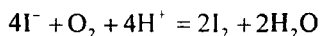
Титрант метода. Титрантом метода служит раствор иода в растворе иодида калия обычно с молярной концентрацией эквивалента $c(^{1/2}I_2) = 0,1$ или $0,01$ моль/л.

Раствор титранта готовят по точной навеске с использованием предварительно сублимированного кристаллического иода марки «х.ч.».

На практике для получения раствора иода с молярной концентрацией эквивалента $0,1$ моль/л растворяют 13 г кристаллического иода в 50 мл водного раствора, содержащего 36 г иодида калия, в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Затем раствор чаще всего стандартизуют по тиосульфату натрия $Na_2S_2O_3$ прямым титрованием аликвоты $0,1$ моль/л стандартного раствора тиосульфата натрия стандартизуемым раствором иода в присутствии индикатора — свежеприготовленного раствора крахмала — до появления устойчивой синей окраски титруемого раствора от одной капли раствора.

Растворы иода неустойчивы и изменяют свой титр при хранении вследствие летучести иода, его способности окислять различные органические вещества, следы которых могут присутствовать в воде, из которой готовится раствор титранта, а также окисления иодид-ионов кислородом воздуха по схеме



В последнем случае титр раствора иода при стоянии увеличивается.

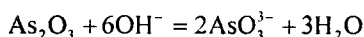
Поэтому стандартизованные растворы иода (в растворе иодида калия) хранят в темных, плотно закрытых склянках из темного стекла, в темном месте, на холоду (в условиях холодильника).

Концентрацию раствора иода проверяют каждый раз перед его применением.

Более разбавленные растворы иода с молярной концентрацией эквивалента $0,01$ моль/л готовят, разбавляя в 10 раз дистиллированной водой раствор с молярной концентрацией эквивалента $0,1$ моль/л, приготовленный, как описано выше. Разбавленные растворы иода не подлежат длительному хранению как титранты.

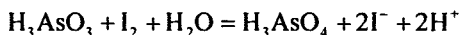
Стандартизация раствора иода по оксиду мышьяка(III). Раствор иода часто стандартизуют по оксиду мышьяка(III) или по раствору тиосульфата натрия, как описано выше.

При стандартизации по оксиду мышьяка(III) навеску As_2O_3 растворяют в $\sim 0,1$ моль/л растворе гидроксида натрия. Протекает реакция с образованием арсенит-ионов:

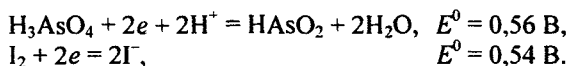


Поскольку в щелочной среде соединения мышьяка(III) легко окисляются кислородом воздуха до соединений мышьяка(V), то полученный раствор арсенита натрия немедленно подкисляют раствором HCl , в ре-

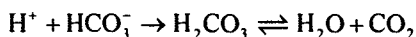
зультате чего образуется мышьяковистая кислота H_3AsO_3 . Затем раствор мышьяковистой кислоты титруют стандартизуемым раствором иода до мышьяковой кислоты H_3AsO_4 по схеме



Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар, участвующих в этой реакции, при комнатной температуре равны в соответствии с полуреакциями:



т.е. почти одинаковы, поэтому константа равновесия $K \approx 0,16$ мала и реакция до конца не идет. Для смещения равновесия в сторону образования мышьяковой кислоты титрование ведут при $\text{pH} \approx 8$ в присутствии гидрокарбоната натрия, который связывает ионы водорода



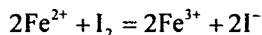
и сдвигает равновесие вправо, что обеспечивает достаточную полноту протекания реакции.

Условия проведения иодиметрического титрования. Для проведения иодиметрического титрования необходимо соблюдать ряд условий, важнейшими из которых являются следующие.

1) Титрование раствором иода следует проводить *на холоду* во избежание улетучивания иода. Кроме того, обычно применяемый в иодиметрии в качестве индикатора крахмал становится менее чувствительным при повышении температуры.

2) ОВ потенциал редокс-пары $\text{I}_2|\text{I}^-$ невелик. Константы равновесия ОВ реакций с участием этой редокс-пары имеют невысокие значения, реакции не идут до конца. Для увеличения полноты протекания реакций титрование часто ведут в присутствии веществ, связывающих продукты реакции в прочные комплексы.

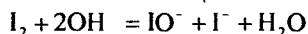
Так, например, в стандартных состояниях веществ реакция



идет в обратном направлении — в сторону образования железа(II) и иода, так как ОВ потенциал редокс-пары $\text{I}_2|\text{I}^-$ слишком мал — ниже ОВ потенциала редокс-пары $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$; окисление железа(II) иодом не происходит. Однако в присутствии комплексона в растворе, например этилендиаминтетраацетата (ЭДТА), железо(III) связывается в прочный растворимый комплекс с ЭДТА, константа устойчивости которого очень высока ($\sim 1,3 \cdot 10^{25}$). Вследствие этого концентрация $[\text{Fe}^{3+}]$ сильно понижается, ОВ потенциал редокс-пары $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ уменьшается, равновесие смещается уже вправо — в сторону

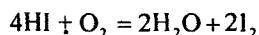
окисления иодом железа(II) до железа(III). Иодиметрическое титрование железа(II) в таких условиях становится возможным.

3) ОВ потенциал редокс-пары I_2/I^- теоретически не зависит от pH раствора, так как в соответствующей полуреакции не участвуют ни ионы водорода, ни гидроксильные группы. Тем не менее кислотность среды влияет на результаты иодиметрического титрования. В щелочных растворах при $pH > 9$ протекает побочная реакция



что повышает ошибку анализа. К тому же образующиеся анионы IO^- сами являются окислителями и могут взаимодействовать с определяемым веществом-восстановителем.

В сильноокислой среде иодид-ионы образуют иодоводородную кислоту HI, разлагающуюся с заметной скоростью на свету и под действием кислорода воздуха с выделением иода по схеме



Поэтому иодиметрическое титрование проводят в слабокислых, нейтральных или *очень слабощелочных* растворах при $pH < 8$.

Определение конечной точки титрования. В иодиметрии применяют различные способы фиксации КТТ.

1) *Безындикаторный способ.* При иодиметрическом титровании бесцветных растворов собственная темно-желтая окраска трийодид-ионов становится заметной при концентрации $[I_3^-]$ около $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л — при перетитровании раствора менее чем одной каплей 0,1 моль/л раствором иода. Появление желтой окраски иногда используют при иодиметрическом определении КТТ.

Для более четкого фиксирования КТТ к титруемому раствору прибавляют несколько капель четыреххлористого углерода или хлороформа. При встряхивании раствора иод в основном переходит в органическую фазу, окрашивая ее в фиолетовый цвет; титрование заканчивают, когда капли органической жидкости примут фиолетовую окраску.

2) *Индикаторный способ.* В качестве индикатора в иодиметрии применяют *свежеприготовленный* (обычно 1%-ный) раствор крахмала, который окрашивается в синий цвет в присутствии даже следовых количеств иода — около $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Титрование ведут до появления не исчезающей синей окраски раствора.

Чувствительность иодкрахмальной реакции резко уменьшается с увеличением температуры раствора.

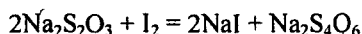
На практике для приготовления раствора крахмала 1 г растворимого крахмала смешивают с 5 мл дистиллированной воды. Полученную кашичу медленно прибавляют к 100 мл кипящей воды при постоянном пере-

мешивании. После окончания прибавления смесь кипятят около двух минут, охлаждают до комнатной температуры и используют по назначению.
Срок годности раствора крахмала — трое суток.

Применение иодиметрического титрования. Иодиметрию применяют для определения восстановителей, а также воды методом К. Фишера.

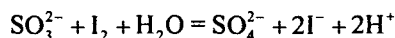
Определение восстановителей. Методом иодиметрического титрования определяют мышьяк(III) в его соединениях. Анализ проводят, как описано выше, при рассмотрении стандартизации раствора иода по оксиду мышьяка(III).

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ определяют иодиметрически прямым титрованием на основе реакции



в присутствии индикатора крахмала. Молярная масса эквивалента тиосульфата натрия в этой реакции равна его молярной массе.

Сульфиты, например сульфит натрия Na_2SO_3 , определяют обратным титрованием, так как при прямом титровании раствора сульфита натрия раствором иода на основе реакции

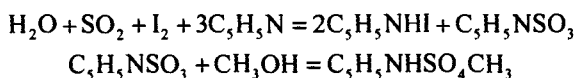


взаимодействие исходных веществ вблизи ТЭ протекает медленно, что понижает точность результатов анализа.

Для определения сульфит-иона к анализируемому раствору прибавляют известный избыток раствора иода и оставляют смесь на некоторое время для более полного протекания реакции. Избыток непрореагировавшего иода оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до обесцвечивания титруемого раствора.

Иодиметрически определяют Hg_2Cl_2 , анальгин, антипирин, аскорбиновую кислоту, гидразины, изониазид, кофеин, метионин, сумму пенициллинов в калиевой и натриевой солях бензилпенициллина, формальдегид и другие вещества.

Акваметрия. Акваметрия — определение воды иодиметрическим методом К. Фишера (предложен в 1935 г.). Этот метод широко распространен, является фармакопейным, включен во все известные Фармакопеи. Он основан на титровании воды, содержащейся в анализируемом объекте, *реактивом Фишера* — раствором диоксида серы, иода и пиридина в метаноле. Реакция протекает в две стадии по схеме



На один моль воды требуется один моль иода. В отсутствие воды иод в этой реакции не расходуется.

Титрование проводят с помощью прибора, исключающего доступ влаги из воздуха и состоящего из бюретки с осушительной трубкой (заполненной безводным хлоридом кальция, силикагелем или фосфорным ангидридом), сосуда для подачи реактива Фишера, колбы для титрования (на 100 мл), также снабженной осушительной трубкой. Содержимое колбы при титровании перемешивают магнитной мешалкой.

Для проведения титрования навеску, содержащую 0,03—0,05 г воды, помещают в сухую колбу для титрования, в которую предварительно вносят 5 мл безводного метанола, перемешивают и титруют реактивом Фишера. Окончание титрования определяют либо визуально (по изменению окраски раствора от желтой до красновато-коричневой — цвет раствора свободного иода), либо электрометрически. Параллельно титруют 5 мл безводного метанола в тех же условиях. Содержание воды W (в процентах) рассчитывают по формуле

$$W, \% = 100T(V_T - V_0)/m,$$

где T — титр реактива Фишера по воде в г на мл реактива Фишера; V_T и V_0 — объем реактива Фишера, израсходованный на титрование анализируемой пробы и чистого метанола соответственно, мл; m — масса анализируемой пробы, г.

Титрант — реактив Фишера — готовят двумя методами.

По первому методу 125 г иода растворяют в 200 мл безводного пиридина, прибавляют 300 мл безводного метанола, раствор охлаждают, пропускают через него газообразный диоксид серы до увеличения массы раствора на 65 г, доводят объем раствора безводным метанолом до 1 л, перемешивают и оставляют на несколько часов. Перед употреблением реактив Фишера каждый раз стандартизуют титрованием навески воды (0,04 — 0,05 г) в 5 мл безводного метанола. Параллельно титруют 5 мл чистого безводного метанола. Титр полученного реактива Фишера по воде — около 0,005 г/мл.

По второму методу используют два заранее приготовленных раствора: № 1 — раствор диоксида серы в пиридине — и № 2 — раствор иода в метаноле, обычно имеющиеся в продаже, смешивая их перед употреблением в объемном соотношении 1 : 2,17. Титр полученного реактива Фишера по воде составляет около 0,004 г/мл. Его стандартизуют, как описано выше.

При электрометрическом определении КТТ реактив Фишера, полученный смешиванием растворов № 1 и № 2, разбавляют безводным метанолом в объемном соотношении 1:1; титр такого раствора по воде — около 0,001 г/мл.

Для получения раствора № 1 насыщают 110 г безводного пиридина, охлаждаемого льдом, газообразным диоксидом серы до увеличения массы на 27 г; срок годности раствора № 1 — 6 месяцев.

Для получения раствора № 2 смешивают 600 мл безводного метанола (475 г) и 75 г иода в сосуде из оранжевого стекла, закрывают пробкой и оставляют до полного растворения иода; срок годности раствора № 2 не ограничен.

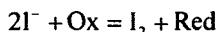
Используемые для приготовления реактива Фишера метанол и пиридин не должны содержать воды более 0,1%.

Титрованием с помощью реактива Фишера определяют содержание воды во многих органических и неорганических соединениях, в фармацевтических препаратах, как растворимых, так и нерастворимых в метаноле. В последнем случае навеску анализируемого вещества тонко измельчают, встряхивают с метанолом и полученную взвесь титруют реактивом Фишера.

Метод неприменим для определения воды в веществах, реагирующих с компонентами реактива Фишера, таких, как аскорбиновая кислота, меркаптаны, сульфиды, гидрокарбонаты и карбонаты щелочных металлов, оксиды и гидроксиды металлов, альдегиды, кетоны. При определении воды в карбонильных соединениях и в сильных кислотах с электрометрической фиксацией ТЭ реактив Фишера модифицируют, заменяя безводный метанол безводным диметилформамидом.

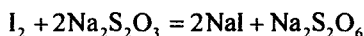
4.10.2. Иодометрия

Сущность метода. В основе метода лежит реакция взаимодействия иодид-ионов с окислителем Ox с образованием иода и восстановителя Red :



Иодид-ион — довольно эффективный восстановитель. Однако растворы иодида калия непосредственно не применяются в качестве титранта, так как они неустойчивы и окисляются кислородом воздуха.

На практике к анализируемому раствору определяемого окислителя прибавляют избыток иодида калия. Иод, выделяющийся в качестве заместителя в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя Ox , оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:

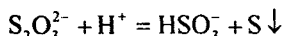


Количество израсходованного титранта — раствора тиосульфата натрия — эквивалентно количеству образовавшегося иода и, следовательно, количеству определяемого окислителя Ox , провзаимодействовавшего с иодид-ионами.

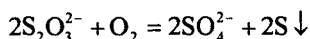
Титрант метода. Титрантом метода является стандартный раствор тиосульфата натрия, чаще всего с молярной концентрацией 0,1;

0,02; 0,01 моль/л. Стандартные растворы тиосульфата натрия нельзя готовить по точной навеске, так как кристаллический пентагидрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при хранении частично обезвоживается. Поэтому вначале готовят раствор с приблизительной концентрацией тиосульфата натрия, а затем его стандартизуют.

Растворы тиосульфата натрия при хранении изменяют свой титр из-за неустойчивости тиосульфат-ионов, которые разлагаются в кислой среде с выделением свободной серы (раствор мутнеет):



окисляются кислородом воздуха также с выделением свободной серы:



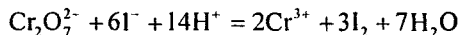
Тиосульфат-ионы в водном растворе разлагаются на свету и в присутствии микроорганизмов.

Растворы тиосульфата натрия наиболее устойчивы при $\text{pH} \approx 9$ —10, поэтому для стабилизации растворов в них вводят небольшое количество карбоната натрия Na_2CO_3 , или гидросульфата натрия NaHSO_4 .

На практике поступают следующим образом. Для приготовления 0,1 моль/л раствора тиосульфата натрия растворяют в 1 л дистиллированной воды 26 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,1 г безводного карбоната натрия. Раствор оставляют примерно на двое суток в темном месте. Если при стоянии образовался осадок, то раствор либо фильтруют, либо осторожно сливают с осадка.

Менее концентрированные растворы тиосульфата натрия готовят разбавлением дистиллированной водой 0,1 моль/л раствора. Разбавленные растворы тиосульфата натрия не подлежат длительному хранению.

Затем приготовленный раствор стандартизуют. Стандартизацию проводят по иодату калия KIO_3 , бромату калия KBrO_3 , дихромату калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другим окислителям. Чаще всего растворы тиосульфата натрия стандартизуют по стандартному раствору дихромата калия. Для этого к аликвоте раствора дихромата калия, приготовленного по точной навеске, прибавляют избыток раствора иодида калия, раствор HCl и оставляют на некоторое время в темном месте. При этом протекает реакция



Иод, выделившийся в количестве, эквивалентном количеству прореагировавшего дихромата, титруют стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора, который прибавляют перед окончанием титрования, когда раствор принимает зеленовато-желтую окраску. Титруют до перехода окраски раствора из синей в светло-зеленую (цвет аквакомплексов хрома(III)).

Молярную концентрацию тиосульфата натрия рассчитывают, исходя из закона эквивалентов с учетом полуреакций:



Следовательно,

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = n(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7),$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7),$$

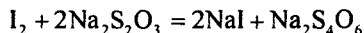
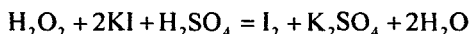
$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Стандартизованный раствор тиосульфата натрия хранят в сосудах из темного стекла с притертыми пробками в темном месте.

Индикатор метода. В качестве индикатора в иодометрии обычно используют свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала, который прибавляют в титруемый раствор тогда, когда основная часть иода уже оттитрована раствором тиосульфата натрия и титруемый раствор приобрел зеленовато-желтую окраску. После введения крахмала раствор становится синим; продолжают его титрование до перехода синей окраски в светло-зеленую.

Применение иодометрии. Метод применяют для определения таких окислителей, как пероксид водорода H_2O_2 , пероксиды натрия Na_2O_2 , магния MgO_2 , бария BaO_2 , медь(II), дихромат калия, перманганат калия, арсенат натрия, иод и т.д.

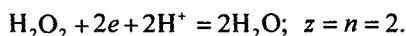
Так, например, пероксид водорода определяют в кислой среде на основе реакций:



Для проведения анализа в коническую колбу с аликвотой раствора пероксида водорода прибавляют серную кислоту, раствор иодида калия в избыточном количестве по сравнению со стехиометрическим, одну-две капли раствора молибдата аммония (катализатор), покрывают колбу стеклом (во избежание потерь паров иода) и оставляют в темном месте на ~10 минут для того, чтобы реакция прошла с наибольшей полнотой.

Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски (цвет остаточного иода), после чего добавляют несколько капель раствора крахмала — титруемый раствор тотчас синет. Продолжают титровать раствор до исчезновения синей окраски.

Концентрацию пероксида водорода рассчитывают с учетом того, что его фактор эквивалентности в данном случае равен $1/z = 1/2$ в соответствии с полуреакцией

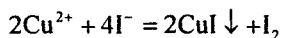


Следовательно,

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V(\text{H}_2\text{O}_2),$$

где все обозначения традиционные.

Аналогично определяют медь(II). Для этого к анализируемому раствору объемом $V(\text{Cu}^{2+})$, содержащему медь(II), прибавляют серную кислоту (чтобы предотвратить образование основных солей меди(II)), избыток раствора иодида калия и оставляют смесь примерно на 10 минут в темном месте (колбу обязательно накрывают стеклом во избежание потерь паров иода). При этом протекает реакция



Иод, образовавшийся в количестве, эквивалентном количеству прореагировавшей меди(II) в анализируемом растворе, титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски раствора и прибавляют к нему несколько капель раствора крахмала. Титруемый раствор немедленно окрашивается в синий цвет. Продолжают титрование до исчезновения синей окраски титруемого раствора. Концентрация меди(II) рассчитывается аналогично тому, как было описано выше:

$$c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V(\text{Cu}^{2+}).$$

В рассмотренном примере иодометрического определения меди(II) стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+$ очень мал и равен при комнатной температуре $E^0 = 0,16 \text{ В}$, что меньше стандартного ОВ потенциала редокс-пары $\text{I}_2|\text{I}^-$, равного $0,54 \text{ В}$ при той же температуре. Поэтому медь(II) не должна бы окислять иодид-ионы. Однако в этой реакции образуется осадок иодида меди(I) CuI , вследствие чего концентрация $[\text{Cu}^+]$ понижается, реальный ОВ потенциал редокс-пары $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+$ возрастает (до $\sim 0,86 \text{ В}$), равновесие смещается вправо — в сторону образования меди(I). Титрование становится возможным.

Сходным путем определяют и другие окислители.

При определении иода в анализируемом объекте раствор титруют стандартным раствором тиосульфата натрия, как и в предыдущих случаях.

4.11. Хлориодиметрия

Хлориодиметрия, или хлориодиметрическое титрование, — метод определения восстановителей с применением титранта — раствора монохлорида иода(I) ICl . Метод — фармакопейный.

Сущность метода. В основе хлориодиметрии лежит полуреакция



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{ICl}|\text{I}^-$ при комнатной температуре равен 0,795 В.

Монохлорид иода может также восстанавливаться по схеме



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{ICl}|\text{I}_2$ при комнатной температуре еще выше и равен 1,19 В.

При титровании восстановителя X с учетом полуреакции (1) выделяются иодид-ионы. После того как все количество восстановителя прореагирует с ICl , прибавляемый избыточный ICl окисляет иодид-ионы:



Суммарно (1) и (3) дают полуреакцию (2).

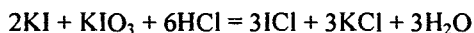
В соответствии с полуреакцией (1) число электронов, принимаемых одной молекулой ICl , равно $n = 2$. Поэтому фактор эквивалентности монохлорида иода равен $1/z = 1/n = 2$; молярная масса эквивалента $M(1/2\text{ICl}) = M(\text{ICl})/2 = 162,358/2 = 81,179$ г/моль. Молярная концентрация $c(\text{ICl})$ и молярная концентрация эквивалента $c(1/2\text{ICl})$ связаны соотношением

$$2c(\text{ICl}) = c(1/2\text{ICl})$$

Как окислитель монохлорид иода эффективнее иода и более устойчив.

Титрант метода. В качестве титранта в хлоридиметрии применяют раствор монохлорида иода ICl с молярной концентрацией эквивалента, равной обычно 0,1 моль/л.

Монохлорид иода представляет собой твердое вещество красного цвета с температурой плавления 27 °С. Однако раствор титранта по навеске монохлорида иода не готовят. Монохлорид иода обычно получают непосредственно в сильноокислом растворе на основе реакции



между иодидом и иодатом калия в соляно-кислых растворах.

Для получения раствора монохлорида иода смесь 5,53 г иодида калия и 3,55 г иодата калия помещают в стеклянную колбу с притертой пробкой и прибавляют 50 мл дистиллированной воды, 40 мл концентрированной HCl . Смесь перемешивают до полного растворения иода, первоначально образующегося при протекании реакции. Прибавляют 10 мл хлороформа, смесь переносят в делительную воронку и взбалтывают.

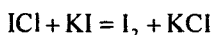
Если органический слой принимает фиолетовую окраску, то это означает, что в смеси имеется некоторое количество иода. В этом случае к смеси прибавляют по каплям 1%-ный раствор KIO_3 при энергичном взбалтывании до полного обесцвечивания органического слоя.

Если органический слой бесцветный, то прибавляют по каплям 1%-ный раствор KI до появления слабо-розовой окраски этого слоя.

После полного расслоения органической и водной фаз отделяют водную фазу в мерную колбу на 1 л и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Полученный раствор монохлорида иода имеет лимонно-желтый цвет.

Стандартизацию раствора монохлорида иода проводят по стандартному раствору тиосульфата натрия. Для этого 25 мл раствора монохлорида иода, полученного, как описано выше, помещают в колбу для титрования с притертой пробкой, прибавляют 1 г иодида калия и оставляют смесь на ~15 минут в темном месте. При этом протекает реакция



Иод, выделившийся в количестве, эквивалентном количеству прореагировавшего монохлорида иода, титруют стандартным 0,1 моль/л раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски раствора.

Стандартизованный раствор монохлорида иода хранят в сосудах из темного стекла с притертыми пробками, в темном месте.

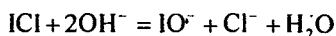
Поскольку раствор монохлорида иода при хранении способен несколько изменять свой титр, то каждый раз перед применением определяют заново его титр по стандартному раствору тиосульфата натрия.

Индикатор метода. В хлориодиметрии в качестве индикатора используют свежеприготовленный раствор крахмала.

При титровании восстановителей в растворе накапливаются иодид-ионы в соответствии с полуреакцией (1). После ТЭ первая же капля избыточного титранта, содержащего монохлорид иода, взаимодействует с иодид-ионами по реакции (3) с образованием иода, который тотчас же в присутствии крахмала окрашивает раствор в синий цвет; титрование заканчивают.

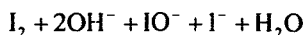
Определение конца титрования проводят также потенциометрически.

Условия хлориодиметрического титрования. Титрование проводят в кислой, нейтральной или слабощелочной среде. В сильнощелочных растворах протекает побочная реакция:



Образующиеся гипоиодид-ионы IO^- могут сами взаимодействовать с определяемым веществом-восстановителем.

В щелочной среде протекает и другая побочная реакция:



с участием иода, образующегося при титровании определяемого восстановителя. Поэтому титрование в щелочных средах дает неточные результаты.

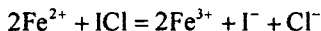
Применение хлориодиметрии. Метод используют для определения различных восстановителей, ряда органических лекарственных препаратов — сульфамидных производных, барбитуратов, тиобарбитуратов, новокаина, риванола, других органических соединений.

При прямом титровании раствором монохлорида иода можно определять ртуть(І), олово(ІІ), мышьяк(ІІІ), сурьму(ІІІ), железо(ІІ), иодиды, сульфиты, тиоцианаты, аскорбиновую кислоту, гидразин и его производные, гидрохинон, метионин, тиокарбамид и его производные и т.д.

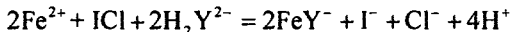
Как уже отмечалось выше, в хлориодиметрии определение конца титрования часто проводят потенциометрическим методом.

Проиллюстрируем сказанное некоторыми примерами.

Железо(ІІ) при прямом титровании можно определять на основе реакции

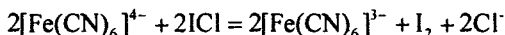


в кислой среде при $\text{pH} = 0,5\text{—}1,0$. Для достижения высокой полноты протекания реакции титрование ведут в присутствии небольшого избытка комплексона ЭДТА, который образует с продуктом реакции — железом(ІІІ) — устойчивый комплексопат FeY^- и тем самым сдвигает равновесие вправо. Суммарно уравнение реакции можно представить в виде



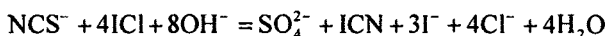
Здесь H_2Y^{2-} — сокращенное обозначение аниона этилендиаминтетрауксусной кислоты. В данном случае ТЭ можно фиксировать потенциометрически.

Феррицианиды титруют до феррицианидов на основе реакции

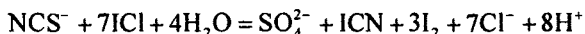


в слабощелочной среде (предпочтительно в присутствии NaHCO_3).

Тиоцианаты (роданиды) титруют в нейтральной, слабокислой или слабощелочной среде. Реакции можно описать следующими уравнениями. В слабощелочной среде:

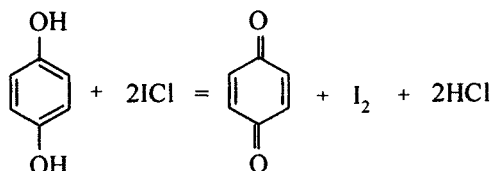


В нейтральной или слабокислой среде:

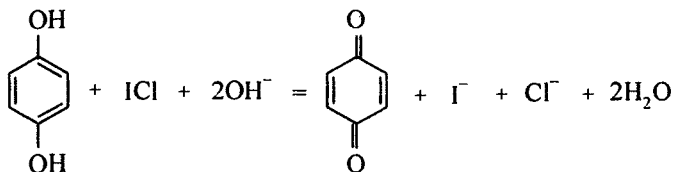


Титрование гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ до хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ также проводят либо в слабокислой, либо в слабощелочной среде согласно следующим реакциям.

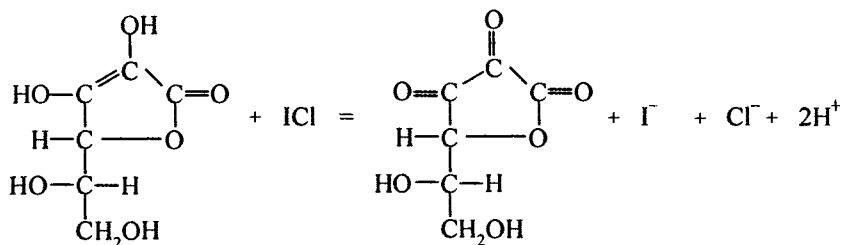
В слабокислой среде:



В слабощелочной среде:



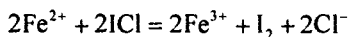
Аскорбиновую кислоту (витамин С) можно определять прямым титрованием раствором ICl на основе реакции:



аскорбиновая кислота

Методами обратного и заместительного титрования определяют железо(II), ртуть(I), сульфиты, фенол, резорцин, салицилаты и др.

Так, при определении железа(II) к анализируемому раствору, содержащему железо(II), прибавляют в избытке раствор ICl. При этом протекает реакция



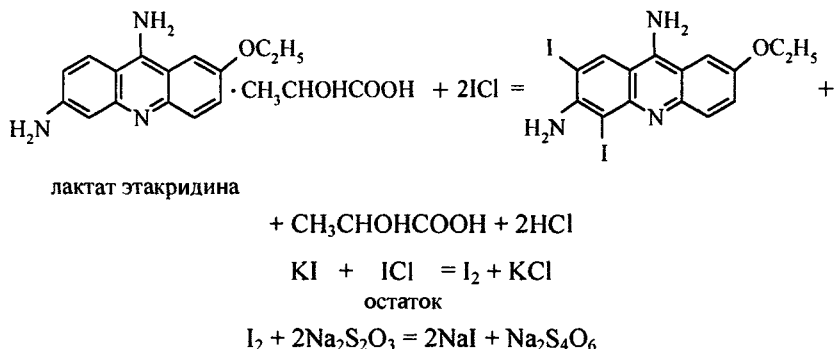
Выделившийся иод оттитровывают.

При определении Hg_2Cl_2 навеску препарата, содержащего хлорид ртути(I), встряхивают 2—3 минуты с известным количеством раствора ICl, взятого в избытке, в соляно-кислой среде. При этом Hg_2Cl_2 растворяется. После его растворения прибавляют избыток 10%-ного раствора KI и оттитровывают выделившийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия.

При анализе органических лекарственных препаратов, способных иодироваться, к анализируемому раствору, содержащему определяемое вещество, прибавляют избыток стандартизованного раствора ICl и остав-

ляют смесь на некоторое время для протекания реакции. Затем к смеси прибавляют избыток иодида калия и выделившийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора — крахмала.

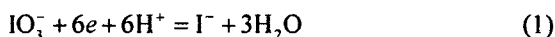
Так поступают, например, при определении лактата этакридина на основе реакций:



4.12. Иодатометрия

Иодатометрия, или иодатометрическое титрование, — это определение различных восстановителей титрованием раствором иодата калия KIO_3 . Метод — фармакопейный.

Сущность метода. В основе метода лежит полуреакция (1):



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{IO}_3^-, \text{H}^+|\text{I}^-$ при комнатной температуре равен 1,08 В, т.е. имеет довольно высокое значение.

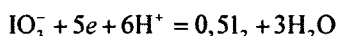
В соответствии с полуреакцией (1) число электронов, принимающих участие в этой полуреакции, равно $n = 6$; фактор эквивалентности для иодат-иона в подобных ОВ процессах равен $1/z = 1/n = 1/6$. Молярная масса эквивалента иодата калия равна

$$M(1/6\text{KIO}_3) = M(\text{KIO}_3)/6 = 35,6668 \text{ г/моль.}$$

Молярная концентрация $c(\text{KIO}_3)$ и молярная концентрация эквивалента $c(1/6\text{KIO}_3)$ связаны соотношением

$$c(1/6\text{KIO}_3) = 6c(\text{KIO}_3)$$

Иодат-ион способен в кислой среде, в зависимости от условий, восстанавливаться также до иода в соответствии с полуреакцией



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{IO}_3^-, \text{H}^+ | \text{I}_2$ при комнатной температуре равен 1,195 В.

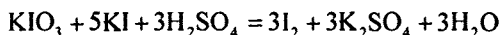
Титрант метода. В качестве титранта метода применяют водный раствор иодата калия KIO_3 обычно с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Титрант можно готовить по точной навеске иодата калия высокой степени чистоты (обычно химически чистого, «х.ч.»), который предварительно высушивают при $\sim 110^\circ\text{C}$ или при $\sim 160\text{—}180^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Безводный KIO_3 устойчив при хранении.

Для приготовления раствора иодата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л точную навеску (около 3,567 г) высушенного кристаллического иодата калия тонко растирают в ступке, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят объем раствора до метки.

При необходимости титрант стандартизуют следующим образом.

К 20 мл стандартизуемого раствора иодата калия, помещенного в колбу с притертой пробкой, добавляют 100 мл дистиллированной воды, 25 мл разбавленной серной кислоты, 2 г кристаллического иодида калия и оставляют колбу на 10—15 минут в темном месте. При этом протекает реакция



Образовавшийся иод титруют стандартным 0,1 моль/л раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора — крахмала.

Стандартные растворы иодата калия хранят в сосудах из темного стекла с притертыми пробками, в темном месте.

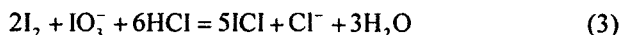
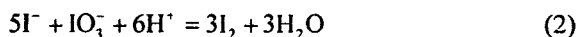
Индикаторы метода. В иодатометрии при визуальном определении КТТ используют либо свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала, либо не смешивающиеся с водой органические экстрагенты — хлороформ, тетрахлорид углерода, способные экстрагировать иод из водной фазы, окрашиваясь при этом в фиолетовый цвет.

В качестве индикаторов используют и некоторые красители.

Применение иодатометрии. Методом иодатометрического титрования определяют различные вещества, обладающие восстановительными свойствами, например олово(II), сурьму(III), мышьяк(III), Hg_2^{2+} , железо(II), иодиды, сульфиты, тиосульфаты, тиоцианаты, аскорбиновую кислоту, гидразин, гидразид изоникотиновой кислоты и др.

Способом обратного титрования с иодатометрическим окончанием можно определять и окислители, такие, как PbO_2 , MnO_2 , пероксиды водорода и бария и т.д. Рассмотрим некоторые примеры.

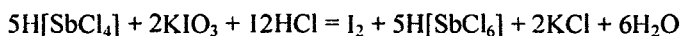
Определение иодидов прямым титрованием. В основе определения иодид-ионов лежат реакции (2) и (3):



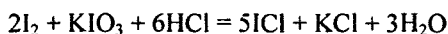
Для проведения определения к анализируемому раствору иодида прибавляют несколько капель CCl_4 или CHCl_3 (для фиксирования окончания титрования). Смесь титруют стандартным раствором иодата калия.

Вначале титруемый раствор темнеет вследствие образования иода по реакции (2), а затем, по мере дальнейшего прибавления титранта, постепенно светлеет до бледно-желтой окраски остаточного иода. Смесь энергично встряхивают. Иод при этом переходит в органическую фазу, которая принимает фиолетовую окраску. Титрование продолжают при энергичном встряхивании смеси до обесцвечивания органической фазы.

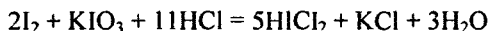
Определение сурьмы (III) прямым титрованием. Для определения сурьмы(III) анализируемый соляно-кислый раствор, содержащий сурьму(III), титруют стандартным раствором иодата калия. При этом протекает реакция



Выделившийся иод реагирует с прибавляемым титрантом с образованием монохлорида иода:



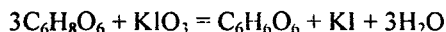
Последнюю реакцию в условиях проведения титрования можно представить также в виде



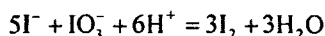
В качестве индикатора используют либо крахмал, либо слой органического экстрагента, окрашивающегося иодом в фиолетовый цвет.

При определении аскорбиновой кислоты к анализируемому солянокислому раствору прибавляют небольшое количество 1%-ного раствора KI и крахмала (в качестве индикатора). Затем проводят титрование стандартным раствором иодата калия до появления устойчивой синей окраски раствора.

Аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ окисляется так же, как и при реакции с монохлоридом иода ICl (см. выше), до $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, что схематически можно описать в виде

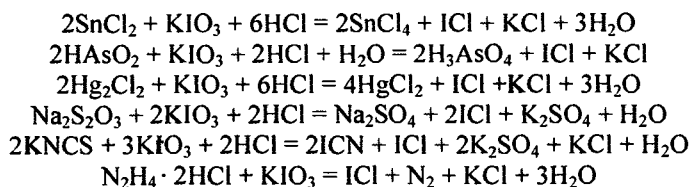


После достижения ТЭ первая капля прибавленного титранта окисляет иодид-ионы до иода:



который в присутствии крахмала и окрашивает раствор в синий цвет.

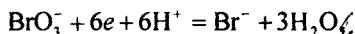
В основе иодатометрического определения ряда других веществ лежат реакции:



4.13. Броматометрия

Броматометрия, или броматометрическое титрование, — метод определения восстановителей путем титрования стандартным раствором бромата калия KBrO_3 .

Сущность метода. В основе метода лежит полуреакция



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ при комнатной температуре равен 1,44 В, т.е. имеет довольно высокое значение. Поэтому бромат калия в кислой среде является сильным окислителем и способен окислять многие восстановители.

В соответствии с вышеприведенной полуреакцией фактор эквивалентности бромат-иона в ОВ процессах такого типа равен $1/z = 1/n = 1/6$. Молярная масса эквивалента бромата калия в подобных ОВ реакциях равна

$$M(1/6\text{KBrO}_3) = M(\text{KBrO}_3)/6 = 27,833 \text{ г/моль}.$$

Молярная концентрация $c(\text{KBrO}_3)$ и молярная концентрация эквивалента $c(1/6\text{KBrO}_3)$ связаны соотношением

$$c(1/6\text{KBrO}_3) = 6c(\text{KBrO}_3).$$

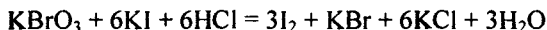
Титрант метода. В качестве титранта метода применяют водный раствор KBrO_3 , чаще всего с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Титрант можно готовить по точной навеске кристаллического бромата калия марки «х.ч», высушенного до постоянной массы при $\sim 150^\circ\text{C}$.

Для приготовления титранта растворяют около 2,80 г (точная навеска) высушенного кристаллического бромата калия в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и доводят объем колбы водой до метки.

При необходимости титрант стандартизируют иодометрически или по оксиду мышьяка(III).

Стандартизация титранта иодометрическим методом. В колбу с притертой пробкой для титрования вносят 25 мл раствора бромата калия, приготовленного, как описано выше, прибавляют 100 мл дистиллирован-

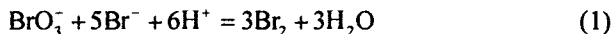
ной воды, 5 мл раствора хлороводородной кислоты. Колбу закрывают пробкой и встряхивают. После этого добавляют раствор, полученный смешиванием 2 г кристаллического иодида калия и 10 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой, встряхивают и оставляют примерно на 5 минут в темном месте для того, чтобы полностью прошла реакция



Образовавшийся иод титруют стандартным 0,1 моль/л раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Титрант хранят в сосудах из темного стекла с притертыми пробками в темном месте.

Индикаторы метода. Раствор титранта — бромата калия — бесцветен. Образующиеся в ОВ процессе бромид-ионы также бесцветны. При броматометрическом титровании после достижения ТЭ первая же избыточная капля титранта взаимодействует с бромид-ионами с образованием брома:



Образующийся бром окрашивает раствор в бледно-желтый цвет. Эта окраска, однако, недостаточно интенсивна для визуальной фиксации КТТ. Поэтому броматометрическое титрование ведут в присутствии индикаторов, например метилового оранжевого, метилового красного, нейтрального красного, которые в кислой среде окрашивают титруемый раствор в красный цвет. После достижения ТЭ такие азоиндикаторы необратимо бромруются бромом, образующимся после ТЭ согласно вышеприведенной реакции, вследствие чего раствор обесцвечивается; титрование прекращают.

Титрование ведут медленно во избежание локального образования брома в растворе до достижения ТЭ.

Обратимые индикаторы, такие, как α -нафтолфлавон, п-этоксихризидин соляно-кислый, хинолиновый желтый реагируют с бромом обратимо. Они также используются для определения КТТ.

При описанном способе броматометрически титруют вещества, которые являются более эффективными восстановителями, чем бромид-ионы. Прибавляемый титрант вначале окисляет эти вещества. Только после того, как они полностью прореагируют с броматом калия, последний начинает окислять бромид-ионы. Образуется бром, вступающий в реакцию с индикатором, бромлируя его, вследствие чего раствор и обесцвечивается.

Часть титранта расходуется на реакцию с индикатором, поэтому в броматометрии обычно проводят холостое титрование раствора, содержащего такое же количество индикатора, что и анализируемый раствор,

но в отсутствие определяемого вещества. Количество титранта, израсходованное на холостое титрование, вычитают из общего количества титранта, затраченного на титрование анализируемого раствора.

Условия проведения броматометрического титрования. В броматометрии учитывают, по крайней мере, следующие обстоятельства.

Влияние кислотности раствора. Реальный ОВ потенциал редокс-пары $\text{BrO}_3^-, \text{H}^+ | \text{Br}^-$ сильно зависит от концентрации водородных ионов:

$$E = E^0 + (0,059/6) \lg([\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6 / [\text{Br}^-])$$

и увеличивается с понижением pH раствора. Поэтому броматометрическое титрование рекомендуется проводить в сильноокислой среде.

При индикаторной фиксации КТТ первая же избыточная капля прибавленного титранта — раствора бромата калия — должна приводить к возникновению брома, взаимодействующего с индикатором. Если же на образование брома после ТЭ потребуется большее количество титранта, то ошибка анализа возрастает. Поэтому титрование необходимо вести в таких условиях, когда лишь минимальное количество избыточного бромата калия после ТЭ приводит к протеканию реакции (1) и образованию брома.

Константа равновесия K реакции (1) высока и при комнатной температуре равна

$$K = [\text{Br}_2]^3 / [\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-]^5[\text{H}^+]^6 \approx 10^{36}.$$

Как видно из этого соотношения и уравнения (1), на положение равновесия (1) сильно влияет концентрация ионов водорода и лишь при $\text{pH} \leq 1$ бромид-ионы количественно окисляются до брома.

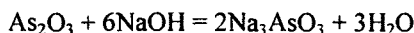
С учетом изложенного броматометрическое титрование проводят в растворах хлороводородной кислоты с концентрацией не ниже 1 моль/л.

Влияние температуры. ОВ реакции с участием бромат-ионов часто протекают медленно. Для увеличения скорости реакций растворы нагревают до $\sim 70^\circ\text{C}$.

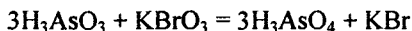
Влияние катализаторов. В ряде случаев реакции броматометрического окисления ускоряются в присутствии солей ртути(II).

Применение броматометрии. Броматометрическое титрование используют для определения олова(II), мышьяка(III), сурьмы(III), железа(II), пероксида водорода, нитритов, тиоцианатов, гидразина, фенилгидразина, гидроксилamina, семикарбазида, тиокарбамида, щавелевой кислоты, в количественном анализе фармацевтических препаратов, таких, как As_2O_3 , мышьяксодеждающие новарсенол, миарсенол, аминарсон, осарсол, после их минерализации и перевода в соединения мышьяка(III).

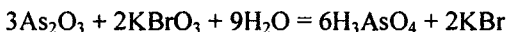
Приведем в качестве примера определение As_2O_3 . Для проведения анализа образец оксида мышьяка(III) растворяют в растворе NaOH. При этом образуется арсенит натрия Na_3AsO_3 :



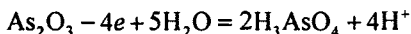
Арсенит натрия в щелочной среде на воздухе неустойчив, поэтому полученный раствор сразу же подкисляют концентрированной серной кислотой, нагревают до кипения (для ускорения последующей реакции), после чего прибавляют бромид калия и титруют стандартным раствором бромата калия в присутствии индикатора метилового красного, который прибавляют в конце титрования, до обесцвечивания раствора. Реакция протекает по схеме



Суммарно реакцию окисления As_2O_3 броматом калия до H_3AsO_4 можно представить в виде

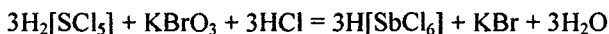


Молярная масса эквивалента As_2O_3 в этой ОВ реакции в соответствии с полуреакцией



равна $M(1/4\text{As}_2\text{O}_3) = M(\text{As}_2\text{O}_3)/4 = 49,4604$, для мышьяка $M(1/2\text{As}) = M(\text{As})/2 = 37,4608$.

Определение сурьмы(III) основано на реакции

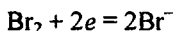


протекающей в среде хлороводородной кислоты. Титруемый раствор нагревают до $\sim 60^\circ\text{C}$. Титрование раствором бромата калия ведут в присутствии индикатора метилового оранжевого до изменения цвета титруемого раствора из красного до бледно-желтого.

4.14. Бромометрия

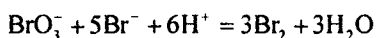
Бромометрия, или бромометрическое титрование, — метод определения восстановителей с применением в качестве реагента, взаимодействующего с определяемым веществом, раствора брома Br_2 . Метод — фармакопейный.

Сущность метода. В основе метода лежит полуреакция



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{Br}_2|\text{Br}^-$ при комнатной температуре равен 1,09 В, т.е. бром — более слабый окислитель, чем бромат калия. Тем не менее бромометрическое титрование успешно применяется в количественном анализе ряда органических соединений, поскольку бромирование таких соединений протекает довольно легко и стехиометрически.

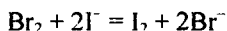
Титрант метода. Растворы брома неустойчивы и очень токсичны, поэтому в качестве титранта не применяются. Источником брома является бромат-бромидная смесь $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$. Бром, образующийся при взаимодействии бромат- и бромид-ионов



вступает в реакцию с определяемым веществом.

При прямом титровании к кислому анализируемому раствору прибавляют в избытке бромид калия, индикатор и титруют стандартным раствором бромата калия до исчезновения окраски индикатора вследствие взаимодействия его с бромом. При этом определяемое вещество должно бромироваться в первую очередь. После достижения ТЭ, когда все определяемое вещество прореагирует с бромом, бромится индикатор, вследствие чего и изменяется окраска раствора.

Обратное и заместительное титрование часто проводят с иодометрическим окончанием. В таком случае при проведении анализа к сильно-кислому анализируемому раствору содержащему определяемое вещество, прибавляют в избытке точно известное количество стандартного раствора бромата калия, избыток бромата калия и оставляют смесь на некоторое время. Выделяющийся бром бромит определяемое вещество. Затем к смеси прибавляют избыток иодида калия. Остаточный избыточный бром, не прореагировавший с определяемым веществом, вступает в реакцию с иодид-ионами:



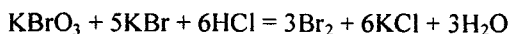
Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия.

Применение бромометрии. Метод применяется для определения различных органических веществ, в том числе фармацевтических препаратов — изониазида, мезатона, резорцина, салицилатов, стрептоцида, других сульфамидных препаратов, тимола, а также аминокислот, анилина, бензонафтола, фенола и т.д.

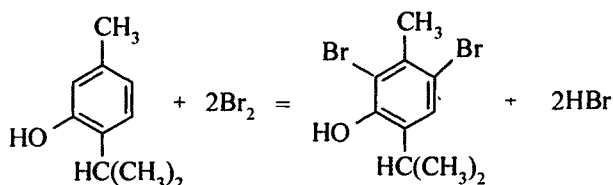
Приведем некоторые примеры.

Определение тимола прямым титрованием. К анализируемому раствору, содержащему тимол $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, прибавляют избыток (по сравнению со стехиометрическим количеством) бромата калия, раствор HCl , необратимый индикатор метиловый оранжевый и титруют стандартным раствором бромата калия до исчезновения розовой окраски раствора. При этом протекают следующие реакции.

Образование брома:



Бромирование тимола:



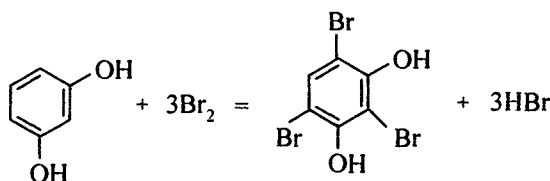
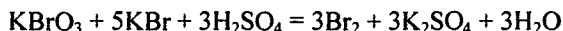
После того как весь тимол прореагирует, первая капля избыточного титранта — раствора бромата калия — приводит к образованию брома, разрушающего индикатор. Раствор обесцвечивается, и титрование заканчивают.

Параллельно проводят холостое титрование для определения количества титранта, израсходованного на реакцию с индикатором.

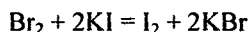
В реакции бромирования тимола участвуют две молекулы брома, т.е. четыре атома брома, присоединяющие каждый по одному электрону ($n = 4$). Поэтому фактор эквивалентности тимола в этой реакции равен $1/z = 1/n = 1/4$. Молярная масса эквивалента тимола равна

$$M(1/4\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}) = M(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})/4 = 150,22/4 = 37,556 \text{ г/моль.}$$

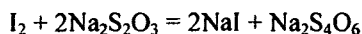
Определение резорцина заместительным титрованием. К анализируемому раствору, содержащему резорцин $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, прибавляют точно известный избыток стандартного раствора бромата калия, избыток раствора бромида калия, серную кислоту (50%-ную). Смесь перемешивают и оставляют примерно на 15 минут для протекания реакции бромирования:



К смеси добавляют избыток раствора иодида калия и оставляют ее примерно на 10 минут для протекания реакции



Затем добавляют небольшое количество хлороформа, окрашивающегося в присутствии иода в фиолетовый цвет, и оттитровывают выделившийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия



при энергичном встряхивании смеси до обесцвечивания слоя хлороформа.

Поскольку в реакции с резорцином участвуют три молекулы брома, т.е. шесть атомов брома, присоединяющих шесть электронов ($n = 6$), то

фактор эквивалентности молекулы резорцина в этой реакции равен $1/z = 1/n = 1/6$. Молярная масса эквивалента резорцина равна

$$M(1/6\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = M(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)/6 = 110,11/6 = 18,35 \text{ г/моль.}$$

Расчеты концентрации и массы резорцина в анализируемом растворе проводятся обычным способом на основе закона эквивалентов:

$$n(1/6\text{KBrO}_3) = n(1/2\text{Br}_2) = n(1/6\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) + n(1/2\text{I}_2),$$

$$n(1/2\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$n(1/6\text{KBrO}_3) = n(1/6\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) + n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

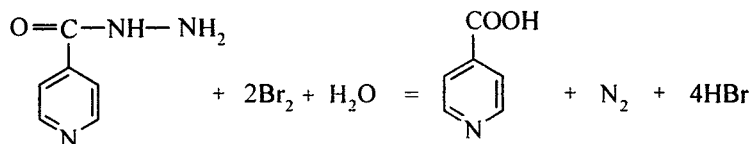
$$c(1/6\text{KBrO}_3)V(\text{KBrO}_3) = c(1/6\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)V(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) + c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$c(1/6\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = [c(1/6\text{KBrO}_3)V(\text{KBrO}_3) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]/V(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2),$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = c(1/6\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)M(1/6\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)V(\text{раствора}),$$

где все обозначения традиционные.

Аналогично определяют изониазид на основе реакции (в соляно-кислой среде):

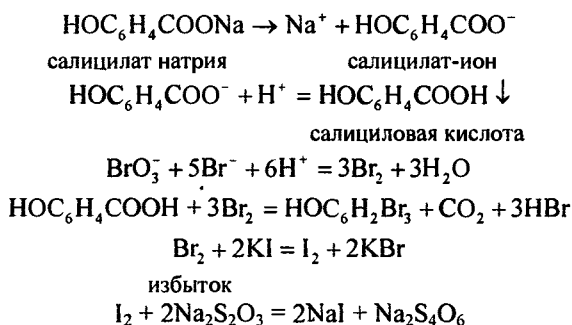


изониазид

Непрореагировавший избыточный бром определяют иодометрически, как и в случае определения резорцина, прибавляя иодид калия и оттитровывая выделившийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора — крахмала. Фактор эквивалентности изониазида в этой реакции равен $1/z = 1/4$, так как в реакции участвуют две молекулы брома, т.е. четыре атома брома, каждый из которых принимает по одному электрону.

Определение салицилата натрия заместительным титрованием. К аликвотной доле анализируемого раствора, содержащего определяемый салицилат натрия $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COONa}$, прибавляют точно известное количество стандартного раствора бромата калия (в избытке по сравнению с требуемым стехиометрическим количеством), избыток бромата калия (кристаллического или в водном растворе), хлороводородную кислоту. Смесь оставляют на некоторое время для протекания реакции бромирования выделившейся в кислой среде салициловой кислоты (малорастворимой в воде). Затем к смеси прибавляют иодид калия (кристаллический или в водном растворе), смесь встряхивают и оставляют примерно на 10 минут. После этого прибавляют небольшое количество хлороформа (индикатор) и медленно, при энергичном встряхивании смеси, оттитровывают выделившийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания фиолетового слоя хлороформа.

При проведении анализа протекают процессы:



Фактор эквивалентности салицилата натрия здесь равен $1/z = 1/n = 1/6$, поскольку в бромировании одной молекулы салициловой кислоты участвуют три молекулы брома, т.е. шесть атомов брома, каждый из которых принимает по одному электрону.

Расчет концентрации и массы салицилата натрия в анализируемом растворе проводят, как обычно, на основе закона эквивалентов:

$$\begin{aligned}
 n(1/6\text{KBrO}_3) &= n(1/2\text{Br}_2) = n(1/6\text{NaSal}) + n(1/2\text{I}_2), \\
 n(1/2\text{I}_2) &= n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \\
 n(1/6\text{KBrO}_3) &= n(1/6\text{NaSal}) + n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \\
 c(1/6\text{KBrO}_3)/V(\text{KBrO}_3) &= c(1/6\text{NaSal})/V(\text{NaSal}) + c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \\
 c(1/6\text{NaSal}) &= [c(1/6\text{KBrO}_3)/V(\text{KBrO}_3) + c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot V(\text{NaSal}), \\
 m(\text{NaSal}) &= c(1/6\text{NaSal})M(1/6\text{NaSal})V(\text{раствора}),
 \end{aligned}$$

где NaSal — сокращенное обозначение салицилата натрия; все остальные обозначения — традиционные.

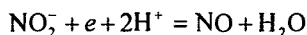
По результатам анализа рассчитывают массовую долю салицилата натрия в анализируемом препарате. Если масса последнего составляет m , то массовая доля W салицилата натрия в этом образце равна

$$W, \% = m(\text{NaSal}) \cdot 100\%/m.$$

4.15. Нитритометрия

Нитритометрия, или нитритометрическое титрование, — метод количественного определения веществ с использованием титранта — раствора нитрита натрия NaNO_2 . Метод — фармакопейный, широко применяется в анализе различных веществ, в том числе многих фармацевтических препаратов.

Сущность метода. Метод основан на использовании полуреакции, протекающей в кислой среде:



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары NO_2^-/NO при комнатной температуре равен 0,98 В. Реальный ОВ потенциал этой редокс-пары увеличивается с ростом концентрации ионов водорода:

$$E = 0,98 + \lg([\text{NO}_2^-][\text{H}^+]^2 / [\text{NO}]),$$

поэтому с повышением кислотности среды окислительные свойства нитрит-иона возрастают. Нитритометрическое титрование ведут в кислой среде.

Поскольку в указанной ОВ полуреакции участвует один электрон, то фактор эквивалентности нитрита натрия равен единице; молярная масса эквивалента равна молярной массе; молярная концентрация эквивалента равна молярной концентрации нитрита натрия.

Титрант метода. В качестве титранта используют обычно водный раствор нитрита натрия NaNO_2 , чаще всего — с молярной концентрацией 0,5 или 0,1 моль/л. Раствор вначале готовят с приблизительно требуемой концентрацией, а затем стандартизуют — в большинстве случаев по стандартному раствору сульфаниловой кислоты $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ или перманганата калия.

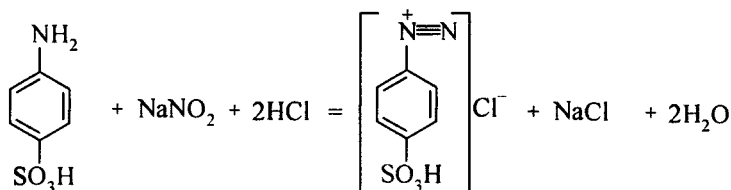
Иногда для стандартизации растворов нитрита натрия применяют *n*-аминобензойную кислоту, *n*-аминоэтилбензоат, гидразин-сульфат, сульфаминовую кислоту.

Для приготовления 0,1 моль/л раствора титранта растворяют 7,3 г нитрита натрия в воде в мерной колбе на 1 л и доводят водой объем раствора до метки. Затем раствор стандартизуют или по сульфаниловой кислоте, или по стрептоциду, или по перманганату калия.

Стандартизация по сульфаниловой кислоте. Стандартный раствор сульфаниловой кислоты готовят, растворяя точную навеску ее в воде в присутствии гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , с тем чтобы образовалась водорастворимая смесь.

Для приготовления раствора ~0,2 г (точная навеска) сульфаниловой кислоты, которую предварительно дважды перекристаллизовывают из воды и высушивают при ~120 °С до постоянной массы, смешивают с 0,1 г NaHCO_3 , 10 мл воды и затем прибавляют к смеси еще 60 мл воды, 10 мл разбавленной HCl , 1 г KBr (для ускорения реакции) и титруют стандартным раствором нитрита натрия.

Реакция сульфаниловой кислоты с нитритом натрия в соляно-кислой среде с образованием соли диазония



протекает медленно, поэтому раствор нитрита натрия прибавляют при интенсивном перемешивании в начале титрования со скоростью ~2 мл в минуту, а в конце титрования (когда остается прибавить ~0,5 мл раствора) — со скоростью 0,05 мл в минуту.

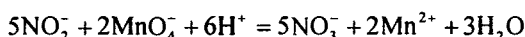
Конец титрования определяют либо потенциометрически, либо визуально индикаторным методом в присутствии индикатора — смеси тро-пеолина 00 с метиленовым синим или нейтрального красного.

Стандартизованный раствор нитрита натрия хранят в темном месте в сосудах из темного стекла с притертыми пробками.

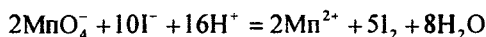
Аналогично готовят, стандартизуют и хранят 0,05 моль/л раствор нитрита натрия.

Стандартизация по перманганату калия. Проводится методом обратного перманганатометрического титрования с иодометрическим окончанием.

К точно известному объему стандартного раствора перманганата калия, взятого в избытке по сравнению со стехиометрическим количеством, прибавляют серную кислоту, раствор нагревают до ~40 °С для ускорения протекания реакции, *после этого* добавляют точно измеренный объем стандартизуемого раствора нитрита натрия и оставляют смесь на 15—20 минут. При этом протекает реакция



Затем к раствору добавляют избыток 10%-ного раствора иодида калия, накрывают колбу стеклом и оставляют смесь на ~5 минут в темном месте. Иодид калия взаимодействует с непрореагировавшим остатком перманганата калия с образованием иода:



Образовавшуюся смесь разбавляют небольшим количеством воды и оттитровывают выделившийся иод стандартным 0,05 моль/л раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски раствора (цвет остаточного недотитрованного иода), после чего прибавляют небольшое количество 1—2%-ного раствора крахмала — раствор окрашивается в синий цвет. Продолжают титрование до резкого перехода окраски раствора из синей в бесцветную.

Расчет результатов титрования проводят обычным способом, исходя из закона эквивалентов:

$$n(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = n(\text{NaNO}_2) + n(\frac{1}{2}\text{I}_2),$$

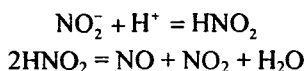
$$n(\frac{1}{2}\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$n(\text{NaNO}_2) = n(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) - n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$c(\text{NaNO}_2)V(\text{NaNO}_2) = c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3),$$

$$c(\text{NaNO}_2) = [c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)V(\text{KMnO}_4) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]/V(\text{NaNO}_2).$$

Нитрит-ион неустойчив в кислой среде и разлагается с образованием газообразных оксидов азота:



Поэтому при проведении нитритометрического титрования раствор нитрита натрия прибавляют к *кислоте* титруемому раствору; сам же раствор нитрита натрия перед титрованием *не подкисляют*.

Водные растворы нитрита натрия умеренной концентрации относительно устойчивы. В сильно разбавленных растворах происходит окисление нитрит-иона до нитрат-иона.

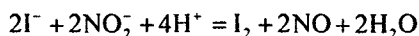
Определение конца титрования. Окончание титрования в нитритометрии чаще всего фиксируют электрометрически, проводя потенциометрическое титрование.

При визуальной индикаторной фиксации КТТ в нитритометрии применяют две группы индикаторов: внутренние и внешние.

В качестве внутренних используют редокс-индикаторы, такие, как тропеолин 00 (в КТТ окраска из красной переходит в желтую), его смесь с метиленовым синим (окраска из малиновой переходит в синюю), нейтральный красный (окраска из красно-фиолетовой переходит в синюю), а также сафранин Ж, метаниловый желтый, кислотный синий 2К.

В качестве внешних индикаторов обычно применяют иодидкрахмальную бумагу, которая представляет собой фильтровальную бумагу, пропитанную раствором крахмала и иодида калия и затем высушенную.

Контроль за ходом титрования ведут, периодически отбирая каплю титруемого раствора и нанося его на иодидкрахмальную бумагу. До достижения ТЭ в титруемом растворе нет окислителя — нитрит-ионов, поэтому при нанесении капли такого раствора на иодидкрахмальную бумагу иодид-ионы не окисляются, иод не образуется и бумага не синеет. После достижения ТЭ прибавление уже одной капли избыточного титранта приводит к появлению в растворе нитрит-ионов, поэтому при нанесении капли такого раствора на иодидкрахмальную бумагу иодид-ионы окисляются нитрит-ионами до иода:



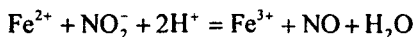
Образующийся иод в присутствии крахмала окрашивает бумагу в синий цвет. Титрование прекращают тогда, когда капля титруемого раствора, отобранная через примерно одну минуту после прибавления титранта к титруемому раствору, *сразу же* окрашивает бумагу в синий цвет.

Параллельно проводят контрольный опыт для определения избыточного расхода титранта.

Применение нитритометрии. Нитритометрическое титрование применяется для определения как неорганических веществ — олова(II),

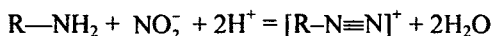
мышьяка(III), железа(II), гидразина и его производных, так и — особенно — в количественном анализе органических соединений, содержащих первичную или вторичную ароматическую аминогруппу, ароматических нитропроизводных (после предварительного восстановления нитрогруппы до аминогруппы), гидразидов, включая определение таких широко используемых фармацевтических препаратов, как анестезин, дикаин, левомицетин, наганин, новокаин, новокаинамид, норсульфазол, парацетамол, стрептоцид, сульгин, сульфадимезин, сульфацил-натрий, уротропин, этазол и др.

Так, нитритометрическое определение железа(II) основано на реакции



Титрование ведут в присутствии комплексона ЭДТА, который связывает образующееся железо(III) в устойчивый комплексонат, смещая равновесие вправо и тем самым увеличивая полноту протекания реакции.

Чаще всего методом нитритометрического титрования определяют ароматические аминосоединения, которые при взаимодействии с нитритом натрия в соляно-кислой или серно-кислой среде в присутствии бромид-ионов (ускоряют реакцию) образуют соли диазония:



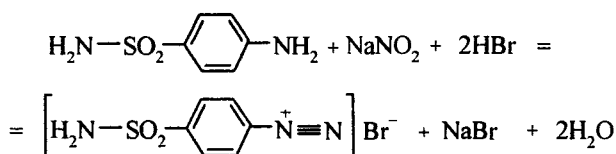
где R — ароматический радикал.

Окончание титрования часто фиксируют потенциометрическим методом; однако можно использовать и визуальную индикаторную фиксацию КТТ в присутствии как внешнего индикатора (иодидкрахмальная бумага), так и внутренних индикаторов.

Типичная методика определения заключается в следующем. Образец анализируемого препарата массой около 0,001 моль (точная навеска) растворяют в смеси 10 мл воды и 10 мл разбавленной хлороводородной кислоты. Раствор доводят водой до объема 80 мл, прибавляют 1 г кристаллического бромида калия, смесь перемешивают и титруют стандартным 0,1 моль/л раствором нитрита натрия при непрерывном перемешивании титруемого раствора. Как и при стандартизации самого титранта (см. выше), раствор нитрита натрия в начале титрования прибавляют со скоростью 2 мл в минуту, а в конце титрования (когда до достижения ТЭ остается прибавить около 0,5 мл титранта) — со скоростью 0,05 мл в минуту.

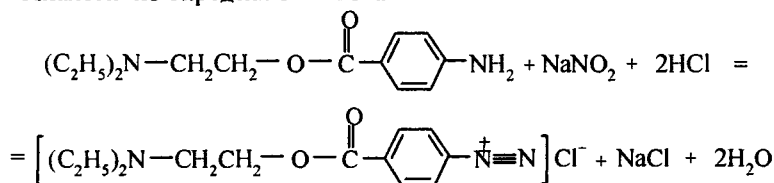
Температуру титруемого раствора поддерживают около 15—20 °С; иногда раствор охлаждают до 0—5 °С, чтобы избежать разложение солей диазония, при котором образуются продукты, реагирующие с HNO_2 .

Так, например, определяют белый стрептоцид на основе реакции



Поскольку в этой реакции с одной молекулой стрептоцида взаимодействует одна молекула нитрита натрия, то фактор эквивалентности стрептоцида здесь равен единице.

Аналогично определяют новокаин:



Титрование ведут *медленно*, при температуре не выше 18—20 °С, в присутствии внутреннего индикатора — смеси тропеолина 00 (0,03%-ный раствор) с метиленовым синим (0,02%-ный раствор) — до изменения первоначальной красно-фиолетовой окраски раствора на голубую.

Окончание титрования можно определять, как указывалось выше, также и потенциометрически.

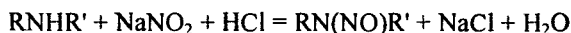
При нитритометрическом определении ароматических нитросоединений нитрогруппу восстанавливают до аминогруппы, например, металлическим цинком (цинковой пылью) в кислой среде, после чего титруют стандартным раствором нитрита натрия.

Так определяют левомицетин



фиксируя конец титрования по иодидкрахмальной бумаге.

Вторичные ароматические амины RNHR' при реакции с нитритом натрия в соляно-кислой среде образуют нитрозоамины по схеме

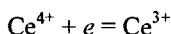


Для ускорения реакции в раствор прибавляют бромид калия, а окончание титрования фиксируют по иодидкрахмальной бумаге. Так определяют, например, дифениламин $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

4.16. Цериметрия

Цериметрия, или *цериметрическое титрование*, — метод анализа, основанный на титровании определяемого вещества раствором сульфата церия(IV). Метод — фармакопейный.

Сущность метода. В основе метода лежит полуреакция



Церий(IV) — сильный окислитель, по эффективности близкий к такому окислителю, как перманганат калия. В растворах церий(IV) присутствует в форме комплексных соединений. Обычно в качестве окислителя используют кислые растворы церия(IV), причем ОВ потенциал редокс-пары $\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}$ сильно зависит от природы используемой кислоты, анионы которой образуют комплексы с церием(IV). Значения стандартного ОВ потенциала E° этой редокс-пары при комнатной температуре для растворов церия(IV) в различных кислотах с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л равны:

E° , В	раствор кислоты
1,7	HClO_4
1,61	HNO_3
1,44	H_2SO_4
1,28	HCl

Цериметрическое титрование проводят в кислой среде.

В вышеприведенной ОВ полуреакции участвует один электрон, поэтому фактор эквивалентности церия(IV) равен единице.

Титрант метода. В качестве титранта метода применяют обычно сернокислые растворы сульфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, чаще всего с молярной концентрацией 0,01 или 0,1 моль/л.

В кислых растворах церия(IV) присутствуют различные комплексы, состав которых точно не известен.

Сернокислые растворы сульфата церия(IV) при $\text{pH} \leq 1$ устойчивы даже при нагревании до $\sim 100^\circ\text{C}$ и способны длительное время сохранять свой титр. В менее кислых растворах церий(IV) реагирует с водой с образованием малорастворимых основных солей. Солянокислые и азотно-кислые растворы церия(IV) менее стабильны; они разлагают воду. При хранении их титр по церию(IV) постепенно уменьшается (на $\sim 0,3$ —1% в месяц в обычных условиях).

Растворы титранта обычно вначале готовят с приблизительной концентрацией, а затем стандартизуют.

Для приготовления растворов, содержащих церий(IV), можно использовать такие соединения, как $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$. Обычно растворы титранта готовят с использованием тетрагидрата сульфата церия(IV) или дигидрата тетрасульфатоцерия(IV) аммония.

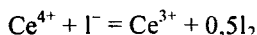
Для приготовления сернокислого 0,1 моль/л раствора сульфата церия поступают следующим образом по одному из двух способов.

По первому способу смешивают 500 мл воды и 28 мл концентрированной серной кислоты, к полученному раствору прибавляют 40,4 г тетрагидрата сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Раствор охлаждают и доводят его объем водой до 1000 мл.

По второму способу растворяют 65 г $(\text{NH}_4)_4[\text{Ce}(\text{SO}_4)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1 моль/л (молярная концентрация эквивалента) серной кислоте и доводят объем раствора водой до 1000 мл.

Значение pH полученного сернокислого раствора церия(IV) должно быть $\text{pH} \leq 1$, что регулируется количеством прибавленной серной кислоты.

Стандартизацию сернокислого раствора церия(IV) проводят иодометрически. Для этого к 25 мл раствора, полученного, как описано выше, прибавляют 20 мл разбавленной серной кислоты, 20 мл воды и 10 мл 10%-ного раствора иодида калия. При этом протекает реакция

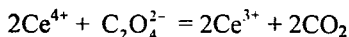


Образовавшийся иод оттитровывают стандартным 0,1 моль/л раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора — крахмала.

Для получения 0,01 моль/л раствора титранта в мерную колбу на 500 мл вносят 50 мл 0,1 моль/л сернокислого раствора церия(IV), приготовленного, как описано выше, прибавляют 250 мл раствора серной кислоты (1 моль/л) и доводят водой до метки. Полученный раствор стандартизуют иодометрически. Для этого к 25 мл стандартизуемого сернокислого раствора церия(IV) прибавляют 2 мл разбавленной серной кислоты и 10 мл раствора иодида калия. Выделившийся иод титруют стандартным 0,01 моль/л раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала в качестве индикатора.

Сернокислые растворы церия(IV) можно стандартизовать также по оксалату натрия или по оксиду мышьяка(III). Соответствующие реакции идут медленно; для их ускорения в растворы вводят катализаторы — тетроксид осмия OsO_4 , монохлорид иода ICl .

Стандартизация по оксалату натрия основана на реакции



Титрование проводят при $\sim 70^\circ\text{C}$ в присутствии индикатора.

Индикаторы метода. Кислые растворы церия(IV) окрашены в желто-оранжевый цвет, тогда как растворы церия(III) — бесцветны. Однако интенсивность окраски растворов церия(IV) невелика и обычно недостаточна для визуальной фиксации КТТ по изменению окраски раствора. Поэтому цериметрическое титрование проводят в присутствии редокс-индикаторов — таких, как ферроин, орто-фенантролин, дифениламин, 2,2'-дипиридил и др.

Окончание титрования определяют также потенциометрически.

Применение цериметрии. Методом цериметрического титрования можно определять многие вещества-восстановители: ртуть(1), олово(II), мышьяк(III), сурьму(III), железо(II), иодиды, нитриты, тиосульфаты, пероксид водорода, щавелевую кислоту и оксалаты, аскорбиновую кислоту, амины, аминокислоты, фенолы, углеводы, такие фармацевтические препараты, как аминазин, токоферола ацетат (витамин Е), викасол, этамзилат (2,5-дигидроксibenзолсульфонат диэтиламония) и др.

Так, при цериметрическом определении железа(II) в сульфате или в глюконате железа(II) навеску препарата растворяют в смеси разбавленной серной и фосфорной кислот (фосфорная кислота связывает образующееся железо(III)) и титруют стандартным раствором сульфата церия(IV) в присутствии индикатора ортофенантролина или ферроина.

Метод обладает рядом достоинств: высокий стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}$, что позволяет определять широкий круг веществ-восстановителей; устойчивость растворов титранта при их хранении; сравнительно простая стехиометрия реакций с участием церия(IV); возможность проведения титрования в присутствии хлорид-ионов, что неприемлемо в перманганатометрии.

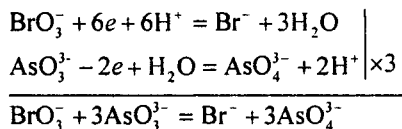
К недостаткам метода можно отнести его непригодность для титрования нейтральных и щелочных растворов; необходимость использования индикаторов, что не требуется в перманганатометрии; сравнительно высокая стоимость соединений церия.

4.17. Примеры и задачи к гл. 4

4.17.1. Примеры

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента бромата калия KBrO_3 и мышьяка(III) в ОВ реакции между бромат-ионом BrO_3^- и арсенит-ионом AsO_3^{3-} в кислой среде.

Решение. Запишем соответствующие полуреакции и суммарную реакцию в ионной форме:

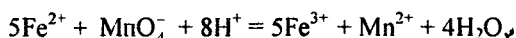


Молярная масса эквивалента для реагента в ОВ процессе равна его молярной массе, деленной на число электронов в соответствующей полуреакции:

$$M(\frac{1}{6} \text{KBrO}_3) = M(\text{KBrO}_3)/6 = 167,000/6 = 27,833, \\ M(\frac{1}{2} \text{As}^{\text{III}}) = M(\text{As}^{\text{III}})/2 = 74,9216/2 = 37,4608.$$

2. Рассчитайте массу m навески образца с массовой долей железа(II), приблизительно равной $W(\text{Fe}) = 10\%$, для перманганатометрического определения железа(II) в этом образце. Молярная концентрация эквивалента железа(II) в анализируемом растворе объемом $V = 25 \text{ мл} = 0,025 \text{ л}$, приготовленном растворением взятой навески в воде, подкисленной серной кислотой, должна быть равна $c(\text{Fe}^{2+}) \approx 0,05 \text{ моль/л}$.

Решение. В основе перманганатометрического определения железа(II) лежит реакция



Один ион Fe^{2+} отдает один электрон, поэтому молярная масса эквивалента железа(II) в этой реакции равна его молярной массе.

Масса железа(II) $m(\text{Fe})$ в полученном растворе равна:

$$m(\text{Fe}) = c(\text{Fe}^{2+})M(\text{Fe}^{2+})V = 0,05 \cdot 55,847 \cdot 0,025 = 0,06981 \text{ г.}$$

Массовая доля железа в образце равна:

$$W(\text{Fe}) = m(\text{Fe}) \cdot 100/m = 0,06981 \cdot 100/m, \%$$

Отсюда: $m = 6,981/W(\text{Fe}) = 6,981/10 = 0,6981 \text{ г.}$

3. Какой объем раствора перманганата калия с молярной концентрацией $c(\text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$ и воды требуются для получения 100 мл раствора перманганата калия с титриметрическим фактором пересчета по пероксиду водорода $t(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,000850 \text{ г/мл}$. Рассчитайте титр полученного раствора перманганата калия.

Решение. 1) Количество растворенного вещества — перманганата калия при разбавлении исходного раствора водой остается неизменным. Поэтому

$$c_1 V_1 = c_2 V_2,$$

где c_1 и c_2 — соответственно молярная концентрация эквивалента начального и конечного раствора; V_1 и V_2 — объем начального и конечного раствора. Отсюда

$$V_1 = c_2 V_2 / c_1.$$

2) По условию $V_2 = 100 \text{ мл}$. Величину c_1 — молярную концентрацию эквивалента исходного раствора рассчитываем из его молярной концентрации:

$$c_1 = 5c(\text{KMnO}_4) = 5 \cdot 0,1 = 0,5 \text{ моль/л},$$

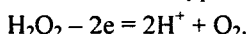
учитывая, что в полуреакции



перманганат-ион принимает 5 электронов, поэтому его молярная концентрация эквивалента в 5 раз больше молярной концентрации.

3) Рассчитаем c_2 , исходя из титриметрического фактора пересчета $t(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)$.

В реакции с перманганат-ионом в кислой среде пероксид водорода отдает два электрона в соответствии с полуреакцией



Поэтому фактор эквивалентности для пероксида водорода равен $f = 1/2 = 1/2$. Тогда в соответствии с формулой для титриметрического фактора пересчета

$$t(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2) = c(1/5\text{KMnO}_4)M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^{-3} = c_2M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^{-3}.$$

Отсюда:

$$c_2 = t(\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}_2)/M(1/2\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^{-3} = 0,000850/17,0073 \cdot 10^{-3} = 0,0500 \text{ моль/л.}$$

4) Находим V_1 :

$$V_1 = c_2V_2/c_1 = 0,05 \cdot 100/0,5 = 10 \text{ мл.}$$

Следовательно, для получения конечного раствора объемом 100 мл требуется 10 мл исходного раствора перманганата калия и $100 - 10 = 90$ мл воды.

5) Рассчитаем титр конечного раствора:

$$T(\text{KMnO}_4) = c_2M(1/5\text{KMnO}_4) \cdot 10^{-3} = 0,05 \cdot 31,6068 \cdot 10^{-3} = 0,001580 \text{ г/мл.}$$

4. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по железу(II) и по мышьяку(III) раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, полученного растворением навески $m = 2,4515$ г дихромата калия в объеме $V = 500$ мл воды.

Решение. 1) Рассчитаем молярную концентрацию раствора:

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = m/M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V = 2,4515/294,185 \cdot 0,5 = 0,0167 \text{ моль/л.}$$

2) Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента раствора:

$$c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = m/M(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V = 2,4515/49,031 \cdot 0,5 = 0,1000 \text{ моль/л.}$$

Здесь фактор эквивалентности дихромата калия как окислителя равен $f = 1/6$ в соответствии с полуреакцией



в которой дихромат-ион принимает 6 электронов.

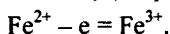
3) Рассчитаем титр раствора:

$$T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 10^{-3} = 0,0167 \cdot 294,185 \cdot 10^{-3} = 0,004913 \text{ г/мл.}$$

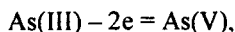
4) Рассчитаем титриметрический фактор пересчета раствора дихромата калия по железу(II):

$$t(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe}) = c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)M(\text{Fe}) \cdot 10^{-3} = 0,1 \cdot 55,847 \cdot 10^{-3} = 0,005585 \text{ г/мл.}$$

Здесь фактор эквивалентности железа(II) равен $f = 1$, поскольку при окислении дихроматом калия железо(II) теряет один электрон:



5) Рассчитаем титриметрический фактор пересчета раствора дихромата калия по мышьяку(III), учитывая, что при реакции с дихроматом калия мышьяк(III) теряет два электрона:



поэтому фактор эквивалентности мышьяка(III) равен $f = 1/2$. Тогда:

$$\begin{aligned} t(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{As}) &= c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)M(1/2\text{As}) \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,1 \cdot 37,4608 \cdot 10^{-3} = 0,003746 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

5. *Расчет результатов анализа при прямом титровании по титриметрическому фактору пересчета.* При иодиметрическом определении содержания анальгина в препарате приготовили 25 мл раствора, содержащего массу растворенного препарата анальгина, равную $m = 0,2015$ г. На титрование этого раствора израсходовано $V = 12$ мл раствора иода с титриметрическим фактором пересчета по анальгину, равным $t(\text{I}_2/\text{анальгин}) = 0,01667$ г/мл.

Определите массу анальгина в исходной навеске и массовую долю W анальгина в препарате.

Решение. Поскольку титриметрический фактор пересчета — это масса определяемого вещества (в данном случае — анальгина), реагирующая с 1 мл титранта, то общая масса анальгина $m(\text{ан.})$ равна:

$$m(\text{ан.}) = t(\text{I}_2/\text{анальгин})V = 0,01667 \cdot 12 = 0,2000 \text{ г.}$$

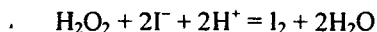
Массовая доля анальгина:

$$W, \% = m(\text{ан.}) \cdot 100/m = 0,2000 \cdot 100/0,2015 = 99,26\%.$$

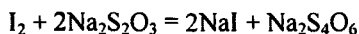
6. *Расчет результатов анализа при заместительном (косвенном) титровании.* Из $V = 50$ мл анализируемого раствора пероксида водорода отобрали аликвотную часть $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 10$ мл, прибавили к ней разбавленную серную кислоту и избыток (по сравнению с ожидаемым стехиометрическим) раствора иодида калия. Выделившийся иод оттитровали стандартным раствором тиосульфата натрия объемом $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 8$ мл с концентрацией $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,0500$ моль/л.

Рассчитайте концентрацию, титр и массу пероксида водорода в анализируемом растворе.

Решение. При введении иодид-ионов в кислый раствор пероксида водорода выделяется молекулярный иод:



в количестве, эквивалентном вступившему в реакцию пероксиду водорода. Образовавшийся иод реагирует с эквивалентным количеством титранта — тиосульфатом натрия с образованием тетраионата натрия:



Таким образом, эквивалентные количества прореагировавших пероксида водорода, иода и тиосульфата натрия одинаковы:

$$n(^{1/2}\text{H}_2\text{O}_2) = n(^{1/2}\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Поскольку в данном случае фактор эквивалентности для пероксида водорода равен $1/2$, а для тиосульфат-иона — единице (два тиосульфат-иона отдают два электрона, т.е. каждый тиосульфат-ион теряет один электрон), то:

$$c(^{1/2}\text{H}_2\text{O}_2)/V(\text{H}_2\text{O}_2) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3).$$

Отсюда концентрация пероксида водорода:

$$c(^{1/2}\text{H}_2\text{O}_2) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / V(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \cdot 8/10 = 0,0400 \text{ моль/л.}$$

Титр пероксида водорода:

$$\begin{aligned} T(\text{H}_2\text{O}_2) &= c(^{1/2}\text{H}_2\text{O}_2) M(^{1/2}\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 10^{-3} = \\ &= 0,0400 \cdot 17,0073 \cdot 10^{-3} = 0,006803 \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

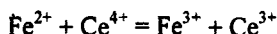
Масса пероксида водорода в анализируемом растворе объемом $V = 50$ мл:

$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = T(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot 50 = 0,006803 \cdot 50 = 0,34015 \text{ г.}$$

7. Определите индикаторную ошибку при ОБ титровании раствора железа(II) стандартным раствором сульфата церия(IV) в присутствии индикатора ферроина ($E^0 = 1,06$ В). Стандартные ОБ потенциалы редокс-пар, участвующих в реакции, равны при комнатной температуре:

для $\text{Ce(IV)}|\text{Ce(III)}$ $E_1^0 = 1,44$ В; для $\text{Fe(III)}|\text{Fe(II)}$ $E_2^0 = 0,771$ В.

Решение. При титровании протекает реакция:



Потенциал раствора в ТЭ согласно изложенному ранее равен:

$$E_{\text{ТЭ}} = (E_1^0 + E_2^0)/2 = (1,44 + 0,771)/2 = 1,11 \text{ В.}$$

Потенциал раствора в КТТ равен потенциалу индикатора: $E_{\text{КТТ}} = 1,06$ В.

Потенциал в КТТ несколько меньше потенциала в ТЭ, раствор недотитрован, имеется некоторое количество неоттитрованного железа(II), индикаторная ошибка отрицательна. Очевидно, что относительная индикаторная ошибка X (в процентах) равна:

$$X = -n(\text{Fe}^{2+}) \cdot 100 / [n(\text{Fe}^{2+}) + n(\text{Fe}^{3+})],$$

где $n(\text{Fe}^{2+})$ и $n(\text{Fe}^{3+})$ — соответственно количество железа(II) и железа(III) в КТТ.

Определим, сколько железа(III) приходится на одну часть железа(II) в КТТ. До ТЭ (т.е. в данном случае — в КТТ) реальный потенциал раствора $E_{КТТ}$ равен реальному потенциалу редокс-пары $\text{Fe(III)}|\text{Fe(II)}$, который выражается уравнением Нернста:

$$E_{КТТ} = E_1^0 + 0,059 \lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]).$$

Отсюда:

$$\lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = (E_{КТТ} - E_1^0)/0,059 = (1,06 - 0,771)/0,059 = 4,8983,$$
$$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 79120.$$

Таким образом, на одну часть железа(II) в КТТ приходится 79120 частей железа(III). Следовательно,

$$X = -1 \cdot 100/(1 + 79120) \approx -0,0013\%.$$

Индикаторная ошибка незначительна, недотитровано всего 0,0013% железа(II).

Тот же результат получается, если для расчета величины индикаторной ошибки ОВ титрования воспользоваться непосредственно формулой (4.5):

$$X = 100\% / (10^{(1,06-0,771)/0,059} + 1) = 0,0013\%.$$

4.17.2. Задачи

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента перманганата калия KMnO_4 в реакции с FeSO_4 в кислой среде. *Ответ:* 31,6068 г/моль.

2. Рассчитайте молярную массу эквивалента пероксида водорода H_2O_2 в реакции с перманганатом калия в кислой среде. *Ответ:* 17,007 г/моль.

3. Рассчитайте молярную массу эквивалента дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в реакции с иодом I_2 в кислой среде. *Ответ:* 49,031 г/моль.

4. Рассчитайте молярную массу эквивалента тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в реакции с иодом I_2 . *Ответ:* 158,11 г/моль.

5. Рассчитайте молярную массу эквивалента мышьяка(III) при реакции арсенит-иона с иодом. *Ответ:* 24,9739 г/моль.

6. Рассчитайте молярную массу эквивалента салицилата натрия при его броматометрическом определении, если в результате реакции образуется трибром-фенол $\text{HOC}_6\text{H}_2\text{Br}_3$. *Ответ:* 26,685 г/моль.

7. Какой объем раствора перманганата калия с молярной концентрацией $c(\text{KMnO}_4) = 0,1$ моль/л требуется для приготовления 100 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05$ моль/л. *Ответ:* 10 мл.

8. Рассчитайте навеску оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ для приготовления 100 мл стандартного раствора с молярной концентрацией эквивалента $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,05$ моль/л, используемого при стандартизации раствора перманганата калия. Определите титр раствора оксалата натрия и титриметрический фактор пересчета по перманганату калия. *Ответ:* 0,3350 г; 0,003350 г/мл; 0,001580 г/мл.

9. Найдите массу навески дихромата калия для приготовления 250 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,05$ моль/л. *Ответ:* 0,6129 г.

10. До какого объема следует разбавить 10 мл раствора бромата калия KBrO_3 с молярной концентрацией 0,1000 моль/л, чтобы получить раствор с титриметрическим фактором пересчета по мышьяку(III), равным 0,000375 г/мл? *Ответ:* до 600 мл.

11. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по мышьяку(III) раствора бромата калия KBrO_3 , полученного растворением 0,0278 г бромата калия в 100 мл воды и предназначенного для дихроматометрического определения мышьяка(III). *Ответ:* 0,0017 моль/л; 0,0100 моль/л; $2,783 \cdot 10^{-4}$ г/мл; $3,75 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

12. На титрование 20 мл стандартного раствора оксалата натрия с молярной концентрацией $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,025$ моль/л затрачено 22,5 мл раствора перманганата калия. Рассчитайте молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора перманганата калия. *Ответ:* 0,0089 моль/л; 0,0444 моль/л; 0,001403 г/мл.

13. Для определения аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате иодометрическим методом приготовили 125 мл раствора, содержащего 0,4025 г препарата, и оттитровали его 45,4 мл стандартного раствора иода с титриметрическим фактором пересчета по аскорбиновой кислоте, равным 0,008806 г/мл. Рассчитайте массу и массовую долю аскорбиновой кислоты в препарате. *Ответ:* 0,3998 г; 99,33%.

14. Для перманганатометрического определения пероксида магния MgO_2 приготовили 10 мл раствора, в котором была растворена навеска анализируемого образца массой 0,2045 г. На титрование приготовленного раствора израсходовано 19,75 мл стандартного раствора перманганата калия с титриметрическим фактором пересчета по пероксиду магния, равным 0,002816 г/мл. Рассчитайте массу и массовую долю пероксида магния в препарате. *Ответ:* 0,0556 г; 27,2%.

15. Для броматометрического определения As_2O_3 в препарате мышьяковистого ангидрида приготовили 60 мл раствора, в котором была растворена навеска препарата массой 0,1014 г. На титрование 20 мл этого раствора израсходовано 6,80 мл стандартного раствора бромата калия с титриметрическим фактором пересчета по As_2O_3 , равным 0,004946 г/мл. Рассчитайте массу навески и массовую долю (в процентах) As_2O_3 в исходной навеске препарата. *Ответ:* 0,1009 г; 99,51%.

16. Навеску препарата новокаина массой 1,3890 г растворили в воде и получили 100 мл раствора. На нитритометрическое титрование 20 мл этого раствора израсходовали 10 мл стандартизованного раствора нитрита натрия с молярной концентрацией 0,1010 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию приготовленного раствора новокаина, его титр, массу новокаина и массовую долю новокаина в препарате. Молярная масса новокаина равна 272,78 г/моль. *Ответ:* 0,0505 моль/л; 0,013775 г/мл; 1,3775 г; 99,17%.

17. При прямом нитритометрическом определении этазола $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ исходную навеску препарата массой 0,3000 г растворили в хлороводородной кислоте, прибавили бромид калия и оттитровали этазол стандартным раствором нитрита натрия с титриметрическим фактором пересчета по этазолу, равным $d(\text{NaNO}_2/\text{этазол}) = 0,02844$ г/мл. Рассчитайте массу и массовую долю этазола в

анализируемом образце, если на титрование израсходовали 10,47 мл раствора нитрита натрия. *Ответ:* 0,2978 г; 99,27%.

18. Для определения меди(II) методом заместительного (косвенного) титрования из анализируемого раствора соли меди(II) объемом 100 мл отобрали аликвотную часть 15 мл, прибавили к ней разбавленную серную кислоту и избыток (по сравнению с ожидаемым стехиометрическим количеством) раствора иодида калия. Иод, выделившийся при реакции с медью(II), оттитровали стандартным раствором тиосульфата натрия объемом 6 мл с концентрацией 0,0500 моль/л. Рассчитайте концентрацию, титр и массу меди(II) в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0200 моль/л; 0,001271 г/мл; 0,1271 г.

19. Образец препарата викасол $C_{11}H_9NaO_4S \cdot 3H_2O$ массой 0,3005 г перевели в раствор и после его восстановления цинковой пылью в кислой среде полученный раствор, содержащий продукт восстановления викасола, оттитровали стандартным 0,1 моль/л раствором сульфата церия(IV) в присутствии индикатора ортофенантролина. На титрование анализируемого раствора израсходовано 17,65 мл титранта с титриметрическим фактором пересчета по викасолу, равным $\kappa(Ce^{4+}/\text{викасол}) = 0,01652$ г. Рассчитайте массу и массовую долю викасола в анализируемом образце препарата. *Ответ:* 0,2915 г; 97,0%.

20. При бромометрическом определении резорцина $C_6H_6O_2$ (молярная масса 110,11) с иодометрическим окончанием исходную навеску анализируемого препарата массой 0,1842 г растворили в 100 мл воды. Из полученного раствора отобрали аликвоту 20 мл, прибавили 40 мл стандартного раствора бромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л, раствор бромиды калия, серную кислоту и через ~15 минут — раствор иодида калия. Выделившийся иод через ~10 минут оттитровали стандартным 0,1 моль/л раствором тиосульфата натрия. На титрование израсходовано 36,67 мл раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массу и массовую долю резорцина в исходной навеске препарата. *Ответ:* 0,1833 г; 99,5%.

21. Определите индикаторную ошибку ОВ титрования раствора олова(II) стандартным раствором сульфата железа(III) в присутствии индикатора — индиго-5-сульфокислоты ($E^0 = 0,262$ В). Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар $Fe(III)|Fe(II)$ и $Sn(IV)|Sn(II)$ равны соответственно 0,771 и 0,15 В. *Ответ:* ~ -0,016; такой процент олова(II) недотитрован в КТГ.

22. Раствор иода объемом 20,00 мл с молярной концентрацией 0,0250 моль/л оттитровывали стандартным раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,0500 моль/л. Рассчитайте реальный потенциал титруемого раствора при прибавлении к нему 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 и 20,10 мл титранта. Стандартные ОВ потенциалы редокс-пар принять равными: 0,535 В для $I_2|I^-$ и 0,09 В для $S_4O_6^{2-}|S_2O_4^{2-}$. *Ответ:* 0,497; 0,476; 0,313; 0,305; 0,264В.

... подлинная мысль не есть мнение о предмете, а понятие самого предмета .

Гегель (1770 — 1831) — великий немецкий философ

Глава 5

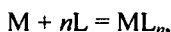
Комплексиметрическое титрование

5.1. Сущность метода

Комплексиметрия, или комплексиметрическое титрование (иногда говорят: *комплексометрия, или комплексометрическое титрование*) — метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом. Другими словами, комплексиметрия (комплексометрия) — титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабо диссоциирующий (т.е. устойчивый) растворимый комплекс.

Метод чаще всего применяется для определения катионов металлов-комплексообразователей.

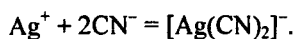
Реакцию комплексообразования, лежащую в основе метода, можно представить в виде (без указания зарядов реагентов):



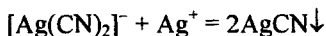
где M — катион металла-комплексообразователя — обычно (но не всегда) определяемый компонент X анализируемого раствора; L — лиганд, находящийся в растворе титранта T; ML_n — продукт реакции, представляющий собой комплекс. Окончание титрования фиксируют либо визуально с помощью индикаторов, либо потенциометрически.

Рассмотрим некоторые примеры.

Определение цианид-ионов CN титрованием анализируемого раствора, содержащего цианид-ионы, стандартным раствором нитрата серебра. После начала прибавления титранта и до ТЭ образуется растворимый цианидный комплекс серебра(I) $[Ag(CN)_2]^-$ по схеме:

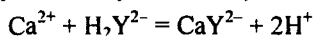


По достижении ТЭ дальнейшее прибавление избыточного титранта приводит к образованию осадка цианида серебра AgCN:



КТТ фиксируется по появлению муты осадка цианида серебра.

Определение катионов кальция Ca^{2+} титрованием анализируемого раствора, содержащего катионы кальция, стандартным раствором комплексона — динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (сокращенное обозначение ЭДТА — этилендиаминтетраацетат или $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, где символом H_4Y обычно обозначают четырехосновную этилендиаминтетрауксусную кислоту, см. ниже) по схеме:



КТТ фиксируется с помощью индикаторов.

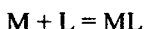
5.2. Требования, предъявляемые к реакциям в комплексиметрии

Реакции, используемые в комплексиметрии, должны отвечать, по крайней мере, следующим основным требованиям.

1) *Стехиометричность*. В реакции должен образовываться один продукт точно определенного состава. Побочные реакции должны отсутствовать.

2) *Полнота протекания реакции*. Реакция, лежащая в основе титрования, должна протекать практически до конца, т.е. не менее чем на 99,99%.

Рассмотрим простейшую реакцию образования комплекса ML при взаимодействии катиона металла M и лиганда L (без указания зарядов):



Концентрационная константа устойчивости β комплекса ML, очевидно, равна:

$$\beta = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}].$$

Для того чтобы реакция комплексообразования прошла до конца (на ~99,99%), необходимо, чтобы образующийся комплекс ML обладал высокой устойчивостью со значением $\beta \geq 10^8$.

Действительно, пусть c — начальная концентрация катионов M металла-комплексообразователя. Если в ТЭ реакция комплексообразования дошла практически до конца, то катионы M на 99,99% перешли в комплекс, т.е. равновесная концентрация $[\text{ML}]$ комплекса практически равна его начальной концентрации: $[\text{ML}] = c - 0,0001c \approx c$. Небольшая часть комплекса (0,01%) диссоциирует по схеме:

$$ML = M + L.$$

Очевидно, что равновесные концентрации металла-комплексобразователя и лиганда одинаковы: $[M] = [L] = 10^{-4}c$, т.е. 0,01% от c , поскольку по условию лишь 0,01% от общего количества металла-комплексобразователя не связано в комплексе. Тогда:

$$\beta = c/(10^{-4}c \cdot 10^{-4}c) = 10^8/c.$$

Обычно титрование проводят при концентрации c , изменяющейся в пределах от 1 до 10^{-4} моль/л, т.е. величина β лежит в интервале от 10^8 до 10^{12} ($\beta \geq 10^8$) и $\lg \beta \geq 8$.

3) *Реакция комплексообразования должна протекать быстро*; равновесие должно устанавливаться практически мгновенно.

4) *Реакция должна обеспечивать отчетливую фиксацию КТТ*.

5.3. Классификация методов комплексиметрии

Методы комплексиметрии обычно классифицируют, в зависимости от природы реагента или образующихся комплексов. Так, например, выделяют следующие методы.

а) *Меркуриметрия, или меркуриметрическое титрование* — метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих комплексов ртути(II), формально содержащих катион Hg^{2+} .

б) *Цианометрия, или цианометрическое титрование*, — метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов цианогруппы CN^- , например, серебра, цинка, ртути, кобальта, никеля.

в) *Фторометрия, или фторометрическое титрование*, — метод, основанный на реакциях образования фторидных соединений металлов, например, алюминия, циркония(IV), тория(IV).

г) *Комплексонометрия, или комплексонометрическое титрование*, — метод, основанный на использовании реакций образования комплексонатов — комплексных соединений катионов металлов с комплексонами.

Иногда комплексонометрию называют *хелатометрией* (*хелатометрическим титрованием*), определяя ее как такое титрование, при котором образуется растворимый хелат. Однако понятие хелатометрии — более широкое, чем понятие комплексонометрии. Так, в хелатометрии используются реакции образования дитизонатов металлов, а дитизон не относится к комплексонам.

Из всех методов комплексиметрического титрования наибольшее распространение получила комплексонометрия, на которой мы остановимся более подробно.

5.4. Комплексонометрия

Комплексонометрическое титрование — фармакопейный метод.

5.4.1. Комплексоны

При комплексонометрическом титровании в результате реакции между катионом металла и комплексоном образуется комплексонат металла.

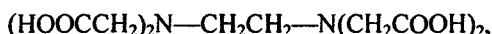
Комплексоны — это чаще всего многоосновные аминополикарбоновые кислоты и их соли, анионы которых, выступая в роли полидентатных хелатообразующих лигандов, способны образовывать со многими катионами металлов устойчивые растворимые комплексы — комплексоны.

В большинстве аналитически важных случаев комплексоны металлов содержат один сложный циклообразующий лиганд, приходящийся на один катион металла-комплексообразователя, или, как говорят, комплекс имеет состав 1:1.

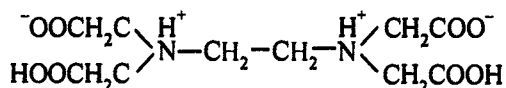
Известно большое число комплексонов, например, комплексоны I—IV, перечисленные ниже.

Комплексон I, или нитрилотриуксусная кислота $N(CH_2COOH)_3$.

Комплексон II, или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК)



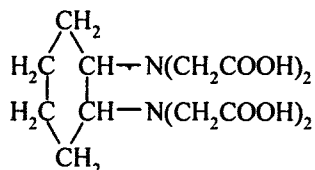
имеющая бетаиновое строение (два протона связаны с атомами азота):



Эту четырехосновную кислоту, как уже отмечалось выше, часто сокращенно обозначают символом H_4Y ; такое обозначение мы будем использовать в дальнейшем.

Комплексон III, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ — двунариевая соль ЭДТУК; этот комплексон часто называют также ЭДТА (этилендиаминтетраацетат), трилон Б, хелатон III и т.д. Комплексоны металлов, образованные катионами металлов с ЭДТА, называют также «детектатами», в отличие от комплексов с другими комплексонами.

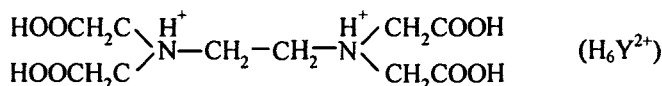
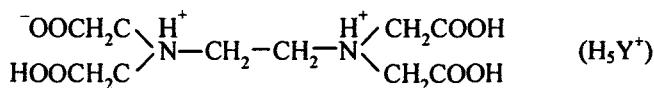
Комплексон IV — диаминциклогексантиетрауксусная кислота



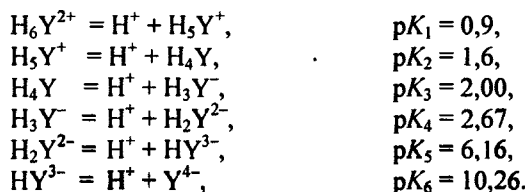
В титриметрическом анализе наиболее широко применяется комплексон III; остальные комплексоны, а их известно несколько десятков, применяются в титриметрии реже.

5.4.2. Равновесия в водных растворах ЭДТУК

Комплексон H_4Y — четырехосновная кислота. В сильно кислых растворах при $pH < 1,6$ она протонируется: протоны присоединяются к молекуле ЭДТУК, образуя протонированные формы (катионы) H_5Y^+ и H_6Y^{2+} :



Кислотная диссоциация H_6Y^{2+} протекает ступенчато:



Здесь численные значения логарифмов констант K_1 — K_6 последовательной кислотной диссоциации приведены для комнатной температуры.

Заметим, что в литературе иногда приводятся несколько отличающиеся от вышеуказанных численные значения констант pK_1 — pK_6 .

В водных растворах сосуществуют и находятся в равновесии все формы ЭДТУК, однако, в зависимости от кислотности среды, доминирует та или иная форма в интервалах ΔpH изменений pH раствора:

ΔpH раствора	доминирующая форма
$< 0,7$	H_6Y^{2+}
$0,8 \text{—} 1,6$	H_5Y^+
$\sim 1,6 \text{—} 1,8$	H_4Y
$\sim 1,9 \text{—} 2,6$	H_3Y^-
$2,8 \text{—} 6,1$	H_2Y^{2-}
$6,2 \text{—} 10,2$	HY^{3-}
$> 10,5$	Y^{4-}

Максимальная относительная концентрация каждой формы соответствует приблизительно середине соответствующего интервала изменения pH.

Общая концентрация c_Y всех незакомплексованных (не связанных в комплексах) равновесных форм ЭДТУК в растворе равна:

$$c_Y = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}].$$

Введем величину α , равную

$$\alpha = [Y^{4-}] / c_Y, \quad (5.1)$$

и назовем ее «молярная доля ионов Y^{4-} в растворе», или «коэффициент побочных реакций» (иногда эту величину обозначают символами α_Y , $\alpha_{Y^{4-}}$).

Очевидно, что

$$[Y^{4-}] = \alpha c_Y. \quad (5.2)$$

Подставив выражение (5.2) в формулу (5.3)

$$\beta = [MY] / [M][Y] \quad (5.3)$$

для константы устойчивости комплексоновата $[MY]$ (без указания зарядов, т.е. обозначив $[Y^{4-}] = [Y]$), получим соотношение (5.4):

$$\begin{aligned} \beta &= [MY] / [M] \alpha c_Y, \\ \beta' &= \alpha \beta = [MY] / [M] c_Y. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Величина β' — это условная концентрационная константа устойчивости комплексоновата $[MY]$, значение которой зависит от pH раствора, поскольку кислотность раствора влияет на величину α . Эту величину можно рассчитать, если известны значение pH раствора и все константы K_1 — K_6 , последовательной ступенчатой кислотной диссоциации H_6Y^{2+} . Можно показать, что α вычисляется по формуле

$$\alpha = [Y^{4-}] / c_Y = K_1 K_2 \dots K_6 / \left(\prod_{i=1}^{i=6} K_i + [H^+] \prod_{i=1}^{i=5} K_i + [H^+]^2 \prod_{i=1}^{i=4} K_i + \dots + [H^+]^5 K_1 + [H^+]^6 \right).$$

В табл. 5.1 приведены рассчитанные численные значения α при разной кислотности растворов.

Таблица 5.1. Зависимость величины α — молярной доли ионов Y^{4-} от pH водного раствора при комнатной температуре

pH	1	2	3	4	5	6	7
α	$2,1 \cdot 10^{-18}$	$3,7 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$
pH	8	9	10	11	12	13	14
α	0,0054	0,052	0,35	0,85	0,98	1	1

С ростом pH относительная концентрация $[Y^{4-}]$ увеличивается. При pH ≥ 13 вся ЭДТУК присутствует в форме $[Y^{4-}]$.

Условная концентрационная константа устойчивости комплексопата $\beta' = \alpha\beta$ используется, например, для вычисления равновесной концентрации $[M]$ катионов металла.

Для сильно щелочных растворов при $pH > 12$, когда $\alpha = 1$, концентрационная константа устойчивости β совпадает с условной концентрационной константой устойчивости β' : $\beta' = \alpha\beta = \beta$ (при $\alpha = 1$).

При $pH \geq 12$ в расчетах равновесной концентрации катионов металла $[M]$ используют величину концентрационной константы устойчивости β :

$$\beta = [MY]/[M][Y]; \quad [M] = [MY]/\beta[Y].$$

В случае прочных комплексопатов равновесная концентрация комплексопата

$$[MY] = c(M) - [M] \approx c(M),$$

где $c(M)$ — концентрация катионов металла в исходном растворе, поскольку $[M] \ll c(M)$ (лишь ничтожная часть катионов металла не связана в комплексопате). Равновесная концентрация $[Y]$ равна:

$$[Y] = c(\text{ЭДТА}) - [MY] \approx c(\text{ЭДТА}) - c(M).$$

Тогда:

$$[M] = c(M)/\beta[c(\text{ЭДТА}) - c(M)], \quad (5.5)$$

где $c(\text{ЭДТА})$ — суммарная общая концентрация комплексопата в растворе.

При $pH < 12$ значение $\alpha \neq 1$ и $\beta' = \alpha\beta \neq \beta$. В таких случаях в растворах находятся в равновесии различные формы ЭДТУК. Расчеты равновесной концентрации $[M]$ катионов металла ведут уже с использованием условной константы устойчивости комплексопата β' :

$$\beta' = \alpha\beta = [MY]/[M]c_Y; \quad [M] = [MY]/\alpha\beta c_Y.$$

В случае прочных комплексопатов, как указывалось выше,

$$[MY] \approx c(M); \quad c_Y = c(\text{ЭДТА}) - [MY] = c(\text{ЭДТА}) - c(M).$$

При заданном значении pH величина α — известна. Поэтому если известны также β , общая концентрация $c(M)$ катионов металла в исходном растворе и общая концентрация $c(\text{ЭДТА})$ в растворе, то можно рассчитать равновесную концентрацию $[M]$ катионов металла:

$$[M] = c(M)/\alpha\beta[c(\text{ЭДТА}) - c(M)]. \quad (5.6)$$

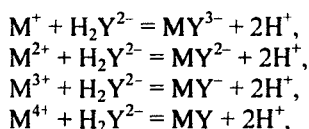
Подобные вычисления проводят, например, при расчете точек на кривых комплексометрического титрования, когда $pH < 12$, а также в ряде других случаев.

Сравнивая (5.5) и (5.6), можно видеть, что оба эти уравнения различаются тем, что при $pH \geq 12$ в расчетах используется величина β , а при $pH < 12$ — величина условной константы устойчивости β' .

5.4.3. Состав и устойчивость комплексонов металлов

Анион Y^{4-} — максимально гексадентатный лиганд, т.е. может занимать до шести координационных мест во внутренней сфере комплексоновата. Координационные связи образуются за счет двух атомов азота и четырех атомов кислорода всех депротонированных карбоксильных групп.

Как уже отмечалось выше, обычно состав эдтеатов металлов соответствует мольному отношению металл:лиганд, равному 1:1; комплексы мономерны (встречаются лишь очень редкие исключения). Если в растворе доминирует форма H_2Y^{2-} , то реакции комплексообразования протекают по схеме:



где M^{n+} — катионы металлов-комплексообразователей.

Возможно также образование комплексов, содержащих HY^{3-} . Однако комплексоноваты металлов, содержащие HY^{3-} , значительно менее устойчивы, чем комплексоноваты, включающие Y^{4-} .

При образовании комплексоновата металла возникают несколько хелатных циклов, поэтому комплексоноваты — весьма устойчивые соединения. Величина константы устойчивости комплексоновата зависит от природы катиона металла, его заряда, состава комплекса, температуры.

В табл. 5.2 и 5.3 приведены логарифмы констант устойчивости β для эдтеатов металлов.

Катионы щелочных металлов образуют малостойкие эдтеаты как с Y^{4-} , так и с HY^{3-} . Поэтому щелочные металлы методом комплексонометрического титрования не определяют.

Двух-, трех- и четырехзарядные катионы металлов образуют весьма стабильные комплексоноваты; поэтому катионы таких металлов определяют комплексонометрически. При этом катионы металлов, которые образуют высокоустойчивые эдтеаты, можно оттитровывать в кислой среде. Катионы металлов, дающие менее стойкие эдтеаты ($\lg \beta \approx 9-12$), определяют комплексонометрически в щелочной среде.

5.4.4. Титранты метода

В качестве титрантов метода применяют стандартные водные растворы ЭДТА, обычно с молярной концентрацией 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 моль/л, а также стандартные растворы сульфата магния или цинка.

Таблица 5.2. Константы устойчивости β эдтеатов металлов состава 1:1 с анионом Y^{4-} в водных растворах при комнатной температуре и ионной силе раствора I_c

Катион	$\lg \beta$	I_c	Катион	$\lg \beta$	I_c
Li ⁺	2,85	0,32	Ce ³⁺	16,4	
Na ⁺	1,79	0,32	Ge ³⁺	15,81	0,01
K ⁺	0,96	0,32	Sn ²⁺	18,3	1
Rb ⁺	0,59	0,32	Pb ²⁺	18,04	0,1
Cs ⁺	0,15	0,32	Zr ⁴⁺	29,5	0,1
Cu ²⁺	18,80	0,1	Th ⁴⁺	25,3	0,1
Ag ⁺	7,31	0,1	Pu ⁴⁺	26,1	
Be ²⁺	8,4	0,1	Pu ³⁺	25,75	0,1
Mg ²⁺	9,12	0	Bi ³⁺	27,4	0,1
Ca ²⁺	10,59	0,1	V ³⁺	25,9	0,1
Sr ²⁺	8,80	0	Cr ²⁺	23,40	0,1
Ba ²⁺	7,78	0	U ⁴⁺	25,83	0,1
Zn ²⁺	16,26	0,1	UO ₂ ²⁺	10,4	0,1
Cd ²⁺	16,46	0,1	Mn ²⁺	14,04	0,1
Hg ²⁺	21,8	0,1	Mn ³⁺	24,9	0,2
Al ³⁺	16,5	0,1	Fe ²⁺	14,20	0,1
Ga ³⁺	20,5	0,1	Fe ³⁺	24,23	0
In ³⁺	25,3	0,1	Co ²⁺	16,31	0,1
Tl ³⁺	37,8	1	Co ³⁺	40,6	0,2
Tl ⁺	6,53	0,1	Ni ²⁺	18,62	0,1
Sc ³⁺	23,0	0,1	Pd ²⁺	18,5	0,2
La ³⁺	15,5	0,1			

Таблица 5.3. Константы устойчивости β эдтеатов металлов состава 1:1 с анионом HY^{3-} в водных растворах при комнатной температуре и ионной силе раствора I_c

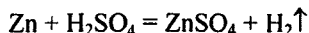
Катион	$\lg \beta$	I_c	Катион	$\lg \beta$	I_c
Li ⁺	0,86	0,32	Zn ²⁺	9,0	0,1
Na ⁺	0,49	0,32	Cd ²⁺	9,1	0,1
K ⁺	-0,31	0,32	Hg ²⁺	14,6	0,1
Rb ⁺	-0,57	0,32	Al ³⁺	3,4	0,1
Cu ²⁺	11,54	0,1	In ³⁺	15,0	1
Ag ⁺	3,46	0,01	Tl ⁺	2,06	0,1
Be ²⁺	2,1	0,1	UO ₂ ²⁺	7,32	0,1
Mg ²⁺	2,28	0,1	Mn ²⁺	6,9	0,1
Ca ²⁺	3,51	0,1	Fe ²⁺	6,86	0,1
Sr ²⁺	2,30	0,1	Fe ³⁺	14,59	0,1
			Co ²⁺	9,15	0,1
			Ni ²⁺	11,56	0,1

Раствор титранта — трилона Б — готовят по точной навеске $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \times \times \text{H}_2\text{O}$, а затем стандартизуют по стандартному раствору сульфата магния или сульфата цинка.

Трилон Б — дигидрат $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (молекулярная масса 372,24) двуназевой соли ЭДТУК — белый кристаллический порошок; растворимость в воде составляет 108 г/л при 22 °С. Устойчив на воздухе.

Для приготовления 0,05 моль/л раствора трилона Б растворяют 18,8 г этой соли в воде в мерной колбе на 1000 мл и доводят водой объем колбы до метки. Раствор фильтруют и затем стандартизуют.

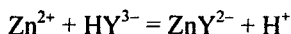
При стандартизации по сульфату цинка растворяют 3,27 г (точная навеска) металлического цинка в 40 мл разбавленной серной кислоты в мерной колбе на 1000 мл. При этом протекает реакция:



После растворения цинка раствор в колбе доводят водой до метки.

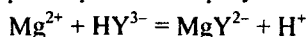
В колбу для титрования отбирают аликвоту — 25 мл полученного раствора сульфата цинка, прибавляют 5 мл аммиачного буферного раствора с $\text{pH} = 9,5\text{—}10,0$, добавляют ~0,1 г индикаторной смеси эриохрома черного Т и 70 мл воды. Раствор перемешивают и титруют стандартизуемым раствором трилона Б, полученного, как описано выше, до изменения окраски титруемого раствора от фиолетовой до ярко-синей.

Поскольку при $\text{pH} = 9,5\text{—}10,0$ комплексон присутствует в форме HY^{3-} , то при титровании протекает реакция:



Аммиачный буфер с $\text{pH} = 9,5\text{—}10,0$ готовят следующим образом. Растворяют 54 г хлорида аммония NH_4Cl в 200 мл воды, прибавляют 350 мл водного 25 %-ного раствора аммиака и доводят объем раствора водой до 1000 мл. Срок годности такого раствора при хранении в обычных условиях составляет три месяца.

Стандартные растворы сульфата магния готовят вначале с приблизительно концентрацией, например, 0,025 моль/л, а затем стандартизуют стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т в аммиачном буфере до перехода цвета раствора из красно-фиолетового в синий. При титровании образуется комплексонат магния:



5.4.5. Индикаторы комплексометрии

Типы индикаторов. Для визуальной фиксации КТТ применяют два типа индикаторов.

К первому типу индикаторов относятся бесцветные органические вещества, образующие с катионами определяемых металлов окрашенные комплексы. К числу таких индикаторов относятся салициловая, сульфосалициловая кислоты, тайрон, гидроксамовые кислоты, тиокарбамид и некоторые другие. Индикаторы этого типа применяют в комплексонометрии сравнительно редко.

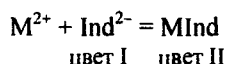
Ко второму типу индикаторов, наиболее часто применяемых в комплексонометрии, относятся *металлохромные индикаторы* (иногда их называют *металлоиндикаторами*), представляющие собой органические красители, имеющие собственные хромофорные группы, способные обратимо изменять окраску при образовании комплексов с катионами металлов. Другими словами, металлохромные индикаторы — это слабые протолиты, обратимо образующие с катионами определяемых металлов интенсивно окрашенные комплексы, причем *цвет комплексов отличается от цвета свободного индикатора*.

Принцип действия металлохромных индикаторов заключается в следующем. Индикатор прибавляется в исходный анализируемый раствор до начала прибавления титранта и образует окрашенный растворимый комплекс с определяемым катионом.

Пусть индикатор — слабая двухосновная кислота, которую сокращенно обозначим H_2Ind . В растворе индикатор диссоциирует с образованием аниона Ind^{2-} , обладающего цветом I:

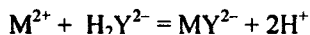


Пусть титруемые катионы — это двухзарядные катионы металлов M^{2+} . Анионы Ind^{2-} образуют растворимые окрашенные комплексы $MInd$, обладающие цветом II:

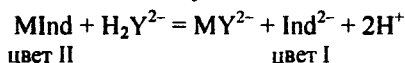


Исходный анализируемый раствор, содержащий определяемые катионы, принимает окраску цвета II.

По ходу титрования образуются бесцветные растворимые комплексоны MY^{2-} :



Необходимое условие использования металлохромного индикатора заключается в том, что комплекс $MInd$ должен быть менее устойчив, чем комплекс MY^{2-} . Поэтому вблизи ТЭ, когда оттитрованы все катионы M^{2+} , прибавляемый титрант взаимодействует с комплексом $MInd$, разрушая его:



Выделяющиеся анионы Ind^{2-} окрашивают титруемый раствор в цвет I; на этом титрование заканчивают.

Таким образом, по достижении ТЭ происходит изменение окраски раствора:

цвет II $\rightarrow$ цвет I.

В соответствии с вышеизложенным должно выполняться условие (5.7)

$$\beta_{MY} > \beta_{MInd} \quad (5.7)$$

где $\beta_{MY} = [MY^{2-}]/[M^{2+}][Y^{4-}]$ и $\beta_{MInd} = [MInd]/[M^{2+}][Ind^{2-}]$ — концен-
трационные константы устойчивости комплексов катионов M^{2+} с ани-
онами комплексона и индикатора соответственно.

В табл. 5.4 приведены величины логарифмов концентрационных
констант устойчивости $\lg \beta$ комплексов катионов металлов с некоторыми
индикаторами в водных растворах.

Таблица 5.4. Значения логарифмов констант устойчивости $\lg \beta$ комплексов катионов металлов состава 1:1 с некоторыми индикаторами в водных растворах при комнатной температуре

Катион	Хромовый темно-синий	Эриохром черный Т	Ксиленоловый оранжевый	Мурексид	Кальконкарбо- новая кислота (кальцес)
Mg ²⁺	8,5	7,0			
Ca ²⁺	9,28	5,4		5,0	5,0—5,85
Sr ²⁺	7,11				
Ba ²⁺	6,2	3,0			
Cu ²⁺				17,9	
Zn ²⁺	10,5	12,9	6,1	3,1	
Cd ²⁺				3,2	
Bi ³⁺			5,5		
Mn ²⁺		9,6			
Fe ²⁺			5,7		
Ni ²⁺			4,8	11,3	

Требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам

1) Металлохромные индикаторы должны образовывать достаточно прочные, окрашенные, растворимые комплексы с определяемыми катионами металлов, с тем чтобы окраска раствора была устойчивой и отчетливой.

2) Комплексы определяемых катионов с индикатором должны быть менее устойчивыми, чем комплексы тех же катионов с комплексонам, т. е. необходимо, чтобы выполнялось условие (5.7). Для эдтеатов отношение констант устойчивости комплексов должно лежать в пределах (5.8):

$$\beta_{MY} / \beta_{MInd} \approx 10—100. \quad (5.8)$$

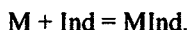
Если индикатор образует менее устойчивый комплекс с определяемыми катионами, чем это соответствует отношению (5.8), то комплекс $MInd$ разрушится раньше и изменение окраски раствора произойдет преждевременно — до ТЭ; раствор окажется недотитрованным.

Если комплекс определяемого катиона с индикатором оказывается прочнее, чем это требуется по условию (5.6), то вблизи ТЭ сохранится некоторое количество $MInd$, окраска раствора изменится с опозданием — после прибавления избытка титранта, по сравнению с его стехиометрическим количеством; раствор будет перетитрован.

3) Изменение окраски раствора в ТЭ должно быть контрастным. Часто комплексы $MInd$ обладают интенсивной окраской, которая отчетливо заметна уже при концентрации комплекса $c(Ind) \approx 10^{-6}—10^{-7}$ моль/л.

4) Комплексы определяемых катионов с индикатором должны быть кинетически лабильными, т. е. должны быстро разрушаться под действием прибавляемого титранта.

Интервал перехода окраски индикатора. Запишем схему реакции образования комплексов определяемых катионов M с индикатором (без указания зарядов для общности рассмотрения):



Концентрационная константа устойчивости комплекса равна:

$$\beta_{MInd} = [MInd]/[M][Ind].$$

Отсюда равновесная концентрация катионов определяемого металла:

$$[M] = [MInd]/\beta_{MInd}[Ind].$$

Проведем простые преобразования:

$$\lg [M] = -\lg \beta_{MInd} + \lg ([MInd]/[Ind]).$$

Поскольку $-\lg [M] = pM$, где pM — показатель концентрации катионов M , то

$$pM = \lg \beta_{MInd} + \lg ([Ind]/[MInd]).$$

Обычно считают, что при $[Ind]/[MInd] \geq 10$ раствор имеет окраску свободного (не связанного в комплекс) индикатора, а при $[Ind]/[MInd] \leq 0,1$ — окраску комплекса $MInd$. При этом предполагается, что интенсивности окраски свободного индикатора и комплекса индикатора с определяемым катионом соизмеримы. Тогда для интервала изменения окраски индикатора получаем (5.9):

$$pM = \lg \beta_{MInd} \pm 1. \quad (5.9)$$

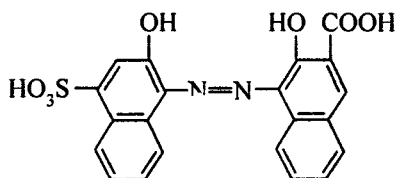
Наиболее резкий переход окраски наблюдается при $pM = \lg \beta_{MInd}$.

Аналогичное рассмотрение можно провести и в тех случаях, когда вместо констант устойчивости β используется условная константа устойчивости β' .

Как и в других методах титриметрии, металлохромные индикаторы можно применять для фиксации КТТ тогда, когда значение рМ, соответствующее формуле (5.9), лежит в пределах скачка на кривой комплексонометрического титрования (см. далее).

Примеры металлохромных индикаторов. Известны многие десятки металлохромных индикаторов. Из них при комплексонометрическом анализе фармацевтических препаратов чаще других применяют следующие: кальконкарбоновую кислоту (кальцес), хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий), эриохром черный Т (протравной черный II), ксиленоловый оранжевый, мурексид, пирокатехиновый фиолетовый и некоторые другие.

Кальконкарбоновая кислота (кальцес) — 1-(2-окси-4-сульфо-1-нафтилазо)-2-окси-3-нафтойная кислота используется при определении кальция; относится к группе азокрасителей:



Этот индикатор — слабая четырехосновная кислота: $pK_1 = 1-2$; $pK_2 = 3,8$; $pK_3 = 8,8-9,4$; $pK_4 = 13-14$. В щелочной среде ($pH > 12$) анион индикатора окрашен в голубой цвет, комплексы индикатора с катионами кальция — в красно-сиреневый. В ТЭ при прямом титровании окраска раствора изменяется от красно-сиреневой до голубой.

Используется преимущественно при определении кальция.

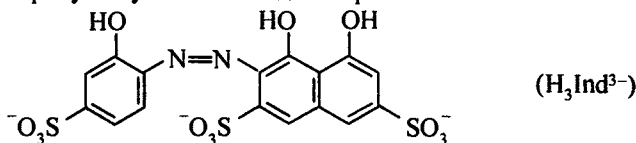
Свободный индикатор — темно-коричневый порошок с фиолетовым оттенком, малорастворим в воде, растворяется в этаноле, ацетоне, в растворах щелочей.

На практике применяют либо индикаторную смесь, либо раствор индикатора.

Индикаторную смесь готовят, совместно растирая в ступке 0,1 г индикатора и 10 г безводного сульфата натрия.

Раствор индикатора готовят, растворяя 0,025 г индикатора в 100 мл 50 %-ного этанола или ацетона. Срок годности раствора — 2 месяца.

Кислотный хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий) — 2-(2-оксифенилазо)-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота; в водных растворах присутствует анион индикатора:



Относится к группе азокрасителей. Аннон индикатора представляет собой слабую трехосновную кислоту: $pK_1 = 7,56$; $pK_2 = 9,30$; $pK_3 = 12,4$. Анион в водном растворе окрашен в синий цвет (при $pH > 9,3$). Комплексы магния, кальция, стронция, бария, цинка окрашены в красный или красно-фиолетовый цвет. В ТЭ окраска раствора при прямом титровании изменяется от вишнево-красной до сине-фиолетовой. Применяется при определении магния, кальция, бария, цинка, свинца.

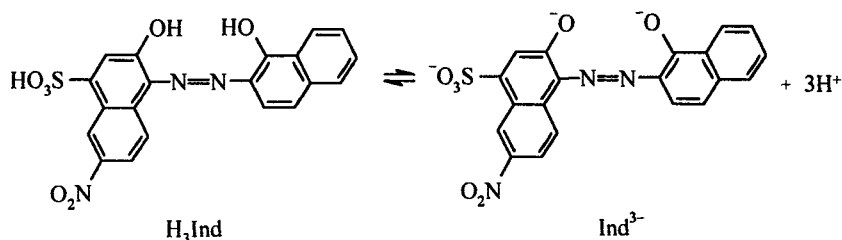
Свободный индикатор — темно-коричневый порошок.

При титровании применяют либо индикаторную смесь, либо раствор индикатора.

Индикаторную смесь готовят, растирая совместно в ступке 0,25 г индикатора и 25 г хлорида натрия.

Для приготовления раствора индикатора растворяют 0,5 г индикатора в 10 мл аммиачного буфера ($pH = 9,5—10,0$) и доводят 95 %-ным этанолом объем раствора до 100 мл. Срок годности раствора — 1 месяц.

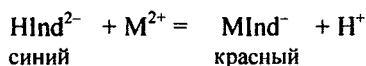
Эриохром черный Т (кислотный хромовый черный специальный) — 1-(1-окси-2-нафтилазо)-6-нитро-2-нафтол-4-сульфо-кислота. В водном растворе диссоциирует по схеме:



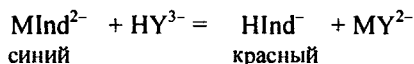
Относится к группе азокрасителей. Является слабой трехосновной кислотой: $pK_1 = 4$; $pK_2 = 6,4$; $pK_3 = 11,5$. В водных растворах, в зависимости от pH , могут доминировать разные формы:

pH	доминирующая форма
$< 6,3$	H_2Ind^- (красная)
$6,3—11,6$	$HInd^{2-}$ (синяя)
$> 11,6$	Ind^{3-} (желтая)

Наиболее контрастным и удобным для фиксации КТТ является переход синий $\rightleftharpoons$ желтый, поэтому титрование ведут при $pH \approx 10$ в аммиачном буфере ($pH \approx 9,5—10,0$). В этих условиях индикатор образует с катионом металла M^{2+} комплекс $MInd^-$ красного цвета:



Вблизи ТЭ при прибавлении титранта HY^{3-} происходит разрушение этого комплекса под действием титранта:



При прямом титровании наблюдается изменение окраски титруемого раствора из красной (или красно-фиолетовой) на синюю.

Индикатор применяют для определения Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} в аммиачном буфере.

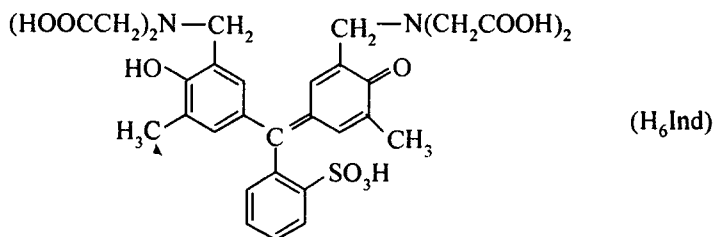
Свободный индикатор — темно-коричневый порошок, малорастворимый в воде.

При титровании применяют либо индикаторную смесь, либо раствор индикатора.

Индикаторную смесь готовят, совместно растирая 0,25 г индикатора и 25 г хлорида натрия.

Для приготовления раствора индикатора растворяют 0,25 г индикатора и 2,25 г солянокислого гидросиламина в 50 мл метанола. Срок годности раствора — 15 дней.

Ксиленоловый оранжевый — 3,3'-бис-[N,N-ди(карбоксиметил)-аминометил]-о-крезолсульфоталеин. Относится к группе трифенилметановых красителей:



Представляет собой шестиосновную кислоту, показатели констант кислотной диссоциации которой равны: $\text{p}K_1 = -1,2$; $\text{p}K_2 = 2,6$; $\text{p}K_3 = 3,2$; $\text{p}K_4 = 6,4$; $\text{p}K_5 = 10,4$; $\text{p}K_6 = 12,3$.

Окраска индикатора при $2,0 < \text{pH} < 6,4$ — желтая, при $\text{pH} > 6,4$ — красно-фиолетовая. С катионами металлов образует комплексы красного цвета. При прямом титровании вблизи ТЭ цвет раствора изменяется из красного на желтый.

Индикатор применяют при определении Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} и др. катионов металлов.

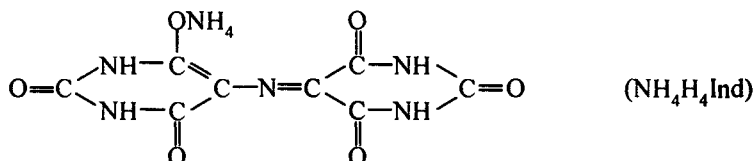
Свободный индикатор — блестящий красно-коричневый кристаллический порошок. Хорошо растворяется в воде и в кислых растворах; нерастворим в спирте, эфире.

При титровании применяют либо индикаторную смесь, либо раствор индикатора.

Индикаторную смесь готовят, растирая совместно в ступке 0,1 г индикатора и 10 г нитрата калия.

Раствор индикатора готовят, растворяя 0,25 г индикатора в 100 мл воды. Срок годности раствора индикатора — 1 месяц.

Мурексид — однозамещенная аммонийная соль пурпурной (5,5'-нитрилодибарбентуровой) кислоты:



Пурпурная кислота — пятиосновная кислота. Показатели констант последовательной ступенчатой кислотной диссоциации равны: $pK_1 \approx 1,6$; $pK_2 = 8,7-9,2$; $pK_3 = 10,3-10,9$; $pK_4 = 13,5$; $pK_5 = 14-14,5$.

Цвет раствора индикатора зависит от кислотности среды: красно-фиолетовый при $pH < 9$; фиолетовый при $pH = 9,2-10,3$; сине-фиолетовый при $pH > 10,3$. Комплексы катионов металлов с мурексидом окрашены в различный цвет. Например, комплексы Ni^{2+} — желтого, Cu^{2+} — желто-оранжевого, Ca^{2+} — красного, Mn^{2+} — оранжевого цвета.

Мурексид применяется при комплексометрическом определении Ag^+ , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др. катионов металлов.

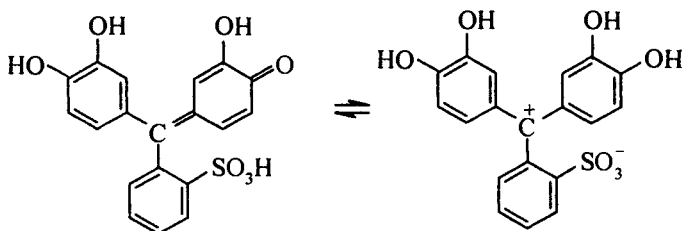
Свободный индикатор — моногидрат $C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$ — пурпурно-красный или красно-коричневый порошок с зеленоватым металлическим блеском, малорастворим в воде.

Применяется в виде либо индикаторной смеси, либо раствора.

Индикаторную смесь готовят, совместно растирая в ступке 0,25 г индикатора и 25 г хлорида натрия.

В качестве рабочего раствора используют 1%-ный водный раствор индикатора или водный раствор, содержащий смесь мурексида и сахаразы в соотношении 1 : 500.

Пирокатехиновый фиолетовый (катехиновый фиолетовый, *пирокатехинсульфофталеин*) — 3,3',4'-триоксифуксон-2"-сульфокислота:



(H_4Ind)

Относится к группе трифенилметановых красителей. Является четырехосновной кислотой; показатели констант последовательной второй — четвертой ступенчатой кислотной диссоциации равны: $pK_2 = 7,8$; $pK_3 = 9,8$; $pK_4 = 11,7$ — $12,5$. Окраска индикатора в растворе зависит от pH:

pH	доминирующая форма
< 2	H_4Ind (красная)
2—6	H_3Ind^- (желтая)
6—9	H_2Ind^{2-} (фиолетовая)
9—11	$HInd^{3-}$ (красно-фиолетовая)
> 11	Ind^{4-} (синяя)

Комплексы катионов металлов с анионами индикатора имеют синюю окраску.

Индикатор применяют при определении Cu^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Свободный индикатор — красно-коричневый или зеленовато-коричневый порошок. Растворим в воде и в 95%-ном этаноле.

На практике применяют либо индикаторную смесь, либо 0,1%-ный водный раствор индикатора, срок годности которого с момента приготовления составляет один месяц.

Для приготовления индикаторной смеси растирают смесь 0,25 г индикатора и 25 г хлорида натрия.

В табл. 5.5 охарактеризованы изменения окраски некоторых индикаторов в ТЭ при прямом титровании анализируемого раствора, содержащего соответствующий катион металла, раствором ЭДТА.

5.4.6. Виды комплексонометрического титрования

Как и в других титриметрических методах, в комплексонометрии применяют прямое, обратное и заместительное (косвенное) титрование. Наиболее точные результаты получают при прямом титровании.

Прямое титрование. При прямом титровании анализируемого раствора, содержащего определяемый катион металла, стандартным раствором комплексона в типичном эксперименте к аликвотной части раствора, взятой для титрования, прибавляют буферную смесь (часто — аммиачный буфер) для достижения требуемого значения pH раствора, индикатор и титруют стандартным раствором комплексона до изменения окраски титруемого раствора.

Проиллюстрируем сказанное некоторыми примерами.

1) *Стандартизация раствора сульфата магния $MgSO_4$ раствором ЭДТА.* Титрование проводят в щелочной среде аммиачного буфера при pH = 9,5—10.

Таблица 5.5. Изменение окраски некоторых металлохромных индикаторов в ТЭ при прямом титровании катионов металлов раствором ЭДТА

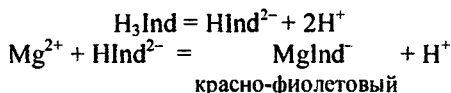
Индикатор	Определяемый катион	ΔpH	Изменение окраски в ТЭ
Кальконкарбоновая кислота (кальцес)	Ca^{2+}	12—12,5	красновато-сиреневая → сине-голубая
Хромовый темно-синий	Mg^{2+}	9,5—10,0	красная → синяя
	Ca^{2+}	12	красная → сине-фиолетовая
	Zn^{2+}	9,5—10	красная → синяя
	Pb^{2+}	9,5—10	красно-фиолетовая → синяя
Эриохром черный Т	Mg^{2+}	9,5—10,0	красно-фиолетовая → синяя
	Ca^{2+}	9,5—10,0	красно-фиолетовая → синяя
	Zn^{2+}	6,8—10	красно-фиолетовая → синяя
	Cd^{2+}	6,8—11,5	красная → синяя
	Pb^{2+}	10	красная → синяя
	$PZЭ^*$	8—9	красная → синяя
	Mn^{2+}	8—10	красная → синяя
Ксиленоловый оранжевый	Mg^{2+}	9,8—11,2	красная → серая
	Ca^{2+}	10,5	сине-фиолетовая → серая
	Zn^{2+}	5—6	розовая → желтая
	Cd^{2+}	5—6	розовая → желтая
	$PZЭ^*$	4,5—6	красная → желтая
	Pb^{2+}	5—6	красно-фиолетовая → желтая
	Bi^{3+}	1,0—3,0	розовая → желтая
	Fe^{3+}	1—2	сине-фиолетовая → желтая
Мурексид	Cu^{2+}	4	оранжевая → красная
	Ca^{2+}	12—13	красная → сине-фиолетовая
	Zn^{2+}	6—6,3	желтая → пурпурная
	Pb^{2+}	6—6,5	желтая → пурпурная
	Mn^{2+}	10	оранжевая → красная
	Ni^{2+}	8,5—11,5	желтая → пурпурная
Пирокатехиновый фиолетовый	Cu^{2+}	5—6,3	синяя → желтая
		6—7	синяя → желто-зеленая
		9,3	синяя → пурпурная
	Mg^{2+}	9,3—10	синяя → красно-пурпурная
	Zn^{2+}	10	синяя → красновато-фиолетовая
	Cd^{2+}	10	синяя → красновато-пурпурная
	Pb^{2+}	5,5	синяя → желтая
	Bi^{3+}	2—3	синяя → желтая
	Mn^{2+}	9,3	синяя → красновато-пурпурная
	Fe^{2+}	3—6	синяя → желтая
	Fe^{3+}	2—3	синяя → желтая
	Co^{2+}	9,3	синяя → красновато-пурпурная
	Ni^{2+}	8—9,3	синяя → красновато-фиолетовая

* РЗЭ — катионы редкоземельных элементов

К анализируемому раствору сульфата магния прибавляют аммиачный буфер для поддержания $\text{pH} \approx 9,5\text{—}10$, индикатор эриохром черный Т (индикаторную смесь) и *медленно* титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения окраски титруемого раствора от красно-фиолетовой на синюю.

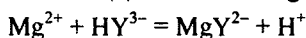
При этом в системе осуществляются следующие процессы.

Введение индикатора H_3Ind в исходный анализируемый раствор приводит к образованию растворимого красно-фиолетового комплекса магния MgInd^- с индикатором по схеме:

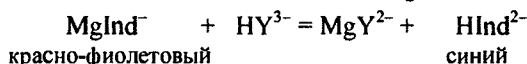


Исходный анализируемый раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет.

При добавлении титранта образуется растворимый, устойчивый, бесцветный комплекс магния с ЭДТА состава MgY^{2-} :



Вблизи ТЭ менее устойчивый комплекс MgInd^- разрушается с образованием более стабильного комплексоната MgY^{2-} :



Окраска раствора в ТЭ изменяется из красно-фиолетовой на сине-голубую.

Расчеты концентрации и титра исходного раствора сульфата магния проводят обычным способом на основе закона эквивалентов, учитывая, что при образовании комплексоната магния состава 1:1 фактор эквивалентности как катиона магния, так и ЭДТА равен единице:

$$\begin{aligned} n(\text{MgSO}_4) &= n(\text{ЭДТА}), \\ c(\text{MgSO}_4)V(\text{MgSO}_4) &= c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА}), \\ c(\text{MgSO}_4) &= c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})/V(\text{MgSO}_4), \\ T(\text{MgSO}_4) &= c(\text{MgSO}_4)M(\text{MgSO}_4)/1000, \end{aligned}$$

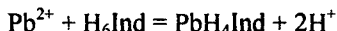
где все обозначения — традиционные.

2) *Определение катионов свинца Pb^{2+}* . Титрование проводят в слабокислой среде при $\text{pH} \approx 5$.

К аликвоте анализируемого раствора, содержащего свинец(II), прибавляют небольшое количество уротропина до достижения значения $\text{pH} = 5$ (по универсальной индикаторной бумаге) и несколько капель раствора индикатора ксиленолового оранжевого до получения отчетливой красно-фиолетовой окраски раствора. Затем раствор титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения цвета титруемого раствора из фиолетового на лимонно-желтый.

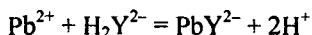
В системе происходят следующие превращения.

При введении индикатора H_6Ind в исходный анализируемый раствор ($pH \approx 5$) образуется растворимый красно-фиолетовый комплекс свинца(II) с индикатором состава PbH_4Ind :

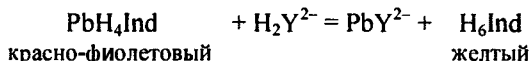


Исходный анализируемый раствор принимает красно-фиолетовую окраску.

При титровании образуется устойчивый, растворимый, бесцветный комплекс свинца с ЭДТА состава PbY^{2-} (при $pH \approx 5$ ЭДТА присутствует в форме H_2Y^{2-}):



Вблизи ТЭ комплекс свинца с индикатором разрушается с образованием более прочного комплексоната свинца:



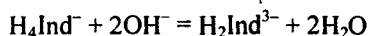
Окраска титруемого раствора изменяется из красно-фиолетовой в желтую. Расчет концентрации и титра свинца(II) в анализируемом растворе проводят аналогично предыдущему:

$$\begin{aligned} n(Pb^{2+}) &= n(ЭДТА), \\ c(Pb^{2+})/V(Pb^{2+}) &= c(ЭДТА)/V(ЭДТА), \\ c(Pb^{2+}) &= c(ЭДТА) \cdot V(ЭДТА) / V(Pb^{2+}), \\ T(Pb^{2+}) &= c(Pb^{2+}) \cdot M(Pb^{2+}) / 1000. \end{aligned}$$

3) *Определение катионов кальция Ca^{2+} .* Катионы кальция определяют комплексометрически титрованием анализируемого раствора, содержащего Ca^{2+} , стандартным раствором ЭДТА в присутствии различных индикаторов: кальконкарбоновой кислоты (в щелочной среде $NaOH$) — в ТЭ розовая окраска раствора переходит в синюю; хромового темно-синего (в аммиачном буфере) — в ТЭ вишнево-красная окраска раствора переходит в сине-фиолетовую; мурексида (в щелочной среде при $pH \approx 12$) — в ТЭ красная окраска раствора переходит в фиолетовую.

Титрование в присутствии мурексида проводят следующим образом. К анализируемому раствору, содержащему катионы Ca^{2+} , прибавляют 10%-ный раствор $NaOH$ до $pH \geq 12$, небольшое количество индикаторной смеси мурексида до появления розовой окраски раствора и титруют стандартным раствором ЭДТА до изменения розового цвета титруемого раствора в сине-фиолетовый.

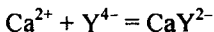
В системе протекают следующие процессы. Мурексид NH_4H_4Ind в щелочном анализируемом растворе частично нейтрализуется:



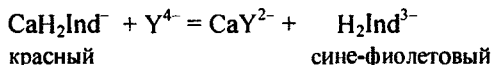
образуя с катионами кальция комплекс розово-красного цвета:



ция CaY^{2-} (в рассматриваемых условиях ЭДТА присутствует в растворе в форме Y^{4-}):



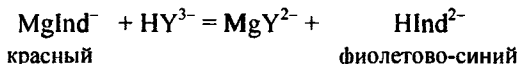
Вблизи ТЭ разрушается красный комплекс CaH_2Ind^- с образованием сине-фиолетовых анионов $\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$:



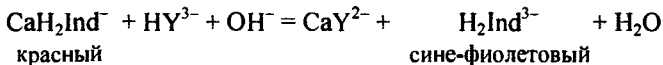
Вследствие этого окраска раствора из красной переходит в сине-фиолетовую.

Расчет концентрации и титра Ca^{2+} проводят аналогично расчетам, описанным выше.

4) *Определение катионов магния и кальция при их совместном присутствии.* Вначале в отдельной пробе анализируемого раствора определяют сумму катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} титрованием анализируемого раствора в аммиачном буфере ($pH \approx 10$) стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т до перехода красной окраски титруемого раствора в фиолетово-синюю вследствие разрушения комплекса магния с индикатором:



Затем в другой пробе анализируемого раствора определяют кальций. К раствору прибавляют щелочь для осаждения магния в виде гидроксида $Mg(OH)_2$. Катионы кальция остаются в растворе. Их определяют титрованием стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора мурексида до перехода красной окраски титруемого раствора в синефиолетовую вследствие разрушения комплекса кальция с индикатором:



Обратное титрование. Этот способ применяют тогда, когда проведение прямого титрования затруднено из-за медленного протекания реакции образования комплексопата или невозможности подбора соответствующего индикатора.

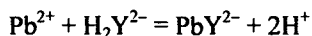
Для проведения обратного титрования в типичном эксперименте к анализируемому раствору, содержащему определяемый катион, прибавляют избыточное, по сравнению со стехиометрическим, количество стандартного раствора ЭДТА. После окончания реакции образования комплексоната определяемого катиона избыток не вступившего в реакцию

ЭДТА оттитровывают стандартным раствором соли магния, цинка, свинца или других катионов в присутствии индикатора.

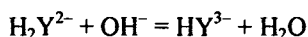
Так, при определении свинца методом обратного комплексометрического титрования к анализируемому раствору, содержащему катионы Pb^{2+} , прибавляют избыток стандартного раствора ЭДТА, аммиачный буфер и небольшое количество индикаторной смеси эриохрома черного Т до приобретения раствором отчетливой синей окраски. Затем титруют стандартным раствором сульфата магния до изменения окраски титруемого раствора от синей до красно-фиолетовой.

В системе осуществляются следующие процессы.

Прибавление ЭДТА в анализируемый раствор приводит к образованию комплексоаната свинца PbY^{2-} :

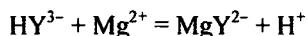


При добавлении аммиачного буфера (pH = 9,5—10) избыточные анионы H_2Y^{2-} переходят в HY^{3-} :

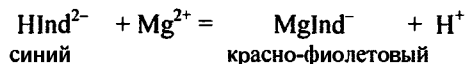


Индикатор в этих условиях присутствует в форме $HInd^{2-}$, придающей раствору синюю окраску.

При последующем титровании избыточных анионов HY^{3-} раствором сульфата магния образуется комплексоанат магния MgY^{2-} :



В ТЭ все анионы HY^{3-} оказываются оттитрованными, поэтому прибавление первой же избыточной капли титранта — раствора $MgSO_4$ — приводит к образованию красно-фиолетового комплекса $MgInd^-$:



Окраска титруемого раствора из синей переходит в красно-фиолетовую.

Расчет концентрации и титра свинца(II) проводят, как обычно при обратном титровании:

$$\begin{aligned} n(\text{ЭДТА}) &= n(Pb^{2+}) + n(MgSO_4), \\ \alpha(\text{ЭДТА})/(\text{ЭДТА}) &= \alpha(Pb^{2+})/(\text{ЭДТА}) + \alpha(MgSO_4)/(\text{ЭДТА}), \\ \alpha(Pb^{2+}) &= [\alpha(\text{ЭДТА})/(\text{ЭДТА}) - \alpha(MgSO_4)/(\text{ЭДТА})]/\alpha(Pb^{2+}), \\ T(Pb^{2+}) &= \alpha(Pb^{2+})M(Pb^{2+})/1000, \end{aligned}$$

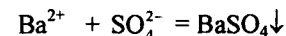
где все обозначения — традиционные.

Комбинируя осаждение с обратным титрованием, можно комплексометрически определять не только катионы металлов, но и анионы, например, сульфид-, сульфат-, ортофосфат-, оксалат-ионы.

Принцип определения состоит в следующем. К анализируемому раствору, содержащему определяемый анион, прибавляют в избытке рас-

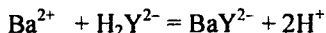
твор, содержащий точно известное количество катиона металла, переводящего определяемый анион в осадок. Этот осадок отфильтровывают, а в фильтрате определяют содержание избыточных (не вступивших в реакцию с анионом) прибавленных катионов титрованием стандартным раствором ЭДТА.

Так, при определении сульфат-ионов их вначале осаждают в виде сульфата бария, прибавляя избыток растворимой соли бария (например, BaCl_2) к анализируемому раствору:



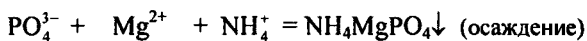
избыток

Осадок BaSO_4 отфильтровывают, а в растворе определяют остаточное содержание катионов Ba^{2+} титрованием стандартным раствором ЭДТА:

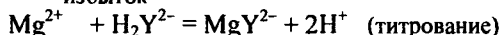


остаток

Аналогично определяют ортофосфат-ионы по схеме:

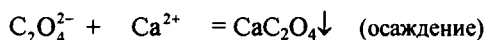


избыток

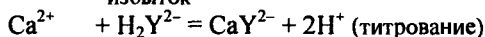


остаток

Оксалат-ионы можно определять по схеме:



избыток



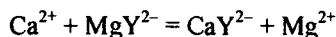
остаток

Заместительное титрование. В случае определения катионов металлов этот способ иногда называют *вытеснительным титрованием*.

К раствору, содержащему определяемые катионы металла, способные образовывать *прочные* комплексоны, прибавляют избыток раствора, содержащего менее прочный комплексонат другого металла, например, магния или цинка. Менее прочный комплексонат разрушается с выделением катионов (магния или цинка), которые затем оттитровывают стандартным раствором ЭДТА.

Рассмотрим, например, определение катионов кальция Ca^{2+} в растворе.

К анализируемому раствору, содержащему определяемые катионы кальция, прибавляют в избытке (по сравнению со стехиометрическим количеством) раствор, содержащий комплекс магния с ЭДТА. При этом протекает реакция:



$$\begin{array}{l} \text{Mg}^{2+} + \text{HY}^{3-} = \text{MgY}^{2-} + \text{H}^+ \\ \text{MgInd}^- + \text{HY}^{3-} = \text{MgY}^{2-} + \text{HInd}^{2-} \end{array}$$

красно-фиолетовый
синий

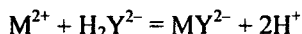
$$\begin{aligned} n(\text{Ca}^{2+}) &= n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{ЭДТА}), \\ \alpha(\text{Ca}^{2+})/\text{Ca}^{2+} &= \alpha(\text{ЭДТА})/\text{ЭДТА}, \\ \alpha(\text{Ca}^{2+}) &= \alpha(\text{ЭДТА})/\text{Ca}^{2+}, \end{aligned}$$

Аналогично можно определять катионы бария Ba^{2+} при прибавлении избытка раствора комплексопата цинка ZnY^{2-} с последующим титрованием выделившихся катионов цинка стандартным раствором ЭДТА в аммиачном буфере.

При определении сульфат-ионов их вначале осаждают хлоридом бария из анализируемого раствора в виде сульфата бария $BaSO_4$. Осадок сульфата бария количественно отделяют от маточника и растворяют в избытке стандартного раствора ЭДТА в аммиачном буфере. Остаточное количество непрореагировавшего ЭДТА оттитровывают стандартным раствором сульфата магния или сульфата цинка в присутствии индикатора кислотного хромового темно-синего.

Аналогично можно определять ортофосфат-ионы, осаждая их в форме магнийаммонийфосфата $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующим растворением осадка и комплексометрическим определением катионов магния.

Алкалиметрическое титрование в комплексометрии. Способ основан на титровании стандартным раствором щелочи ионов водорода, выделяющихся при реакции катионов определяемого металла с ЭДТА, например, по схеме:



Поскольку ионы водорода выделяются в количестве, эквивалентном количеству прореагировавших катионов металла, то, определив алкалиметрически количество выделившихся ионов водорода, можно найти содержание катионов металла в анализируемом растворе.

Способ не получил широкого распространения в аналитической практике.

5.4.7. Кривые комплексометрического титрования

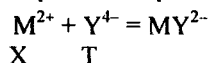
Кривая комплексометрического титрования — это графическое представление зависимости концентрации определяемых катионов металла в растворе от количества (обычно — от объема) прибавляемого титранта. Часто кривые комплексометрического титрования строятся в координатах $pM-I(T)$, где $pM = -\lg[M^{n+}]$ — показатель равновесной концентрации катионов M^{n+} в растворе, $I(T)$ — объем прибавленного титранта.

Кривые титрования можно также строить в координатах $pM-f$, где f — степень оттитрованности раствора.

Рассмотрим построение кривой титрования на примере комплексометрического титрования катионов металлов (титруемое вещество X) стандартным раствором ЭДТА (титрант Т) в сильно щелочной среде, когда молярная доля ионов Y^{4-} равна $\alpha = 1$, т. е. весь незакомплексованный ЭДТА находится в форме анионов Y^{4-} .

Пусть требуется рассчитать и построить кривые комплексометрического титрования $I(X) = 100$ мл = 0,1 л с концентрацией $c(X) = 0,1$ моль/л водных щелочных растворов $CaCl_2$ и $ZnCl_2$ раствором ЭДТА с молярной концентрацией $c(T) = 0,1$ моль/л при $pH = 12$.

При титровании протекает реакция образования комплексонов MY^{2-} :



где $M^{2+} = Ca^{2+}$ или Zn^{2+} .

Концентрационная константа устойчивости комплексов β равна:

$$\beta = [MY^{2-}]/[M^{2+}][Y^{4-}].$$

В данном случае концентрационная константа устойчивости комплексов β совпадает с их условной концентрационной константой устойчивости β' , поскольку $\alpha = 1$:

$$\beta = \alpha\beta' = \beta'.$$

Расчет $pM = -\lg[M^{2+}]$ *до точки эквивалентности.* В исходном анализируемом растворе до начала титрования

$$pM = -\lg[M^{2+}] = -\lg c(X).$$

В процессе титрования катионы M^{2+} связываются в прочный комплекс, их концентрация в растворе уменьшается:

$$[M^{2+}] = [c(X)V(X) - c(T)V(T)]/[V(X) + V(T)];$$

$$pM = -\lg[M^{2+}].$$

Расчет pM *в точке эквивалентности.* В ТЭ все катионы M^{2+} оттитрованы с образованием комплекса MY^{2-} . Небольшая часть комплекса диссоциирует по схеме:



поэтому равновесные концентрации $[M^{2+}]$ и $[Y^{4-}]$ одинаковы: $[M^{2+}] = [Y^{4-}]$. Из выражения для концентрационной константы устойчивости

$$\beta = [MY^{2-}]/[M^{2+}][Y^{4-}] = [MY^{2-}]/[M^{2+}]^2$$

находим квадрат равновесной концентрации катионов металла:

$$[M^{2+}]^2 = [MY^{2-}]/\beta.$$

Концентрация $[M^{2+}]$ в ТЭ пренебрежимо мала (практически все катионы M^{2+} связаны в комплекс), поэтому:

$$[MY^{2-}] = c(M^{2+}) - [M^{2+}] \approx c(M^{2+}) = c(X),$$

где $c(M^{2+}) = 0,1$ моль/л — концентрация определяемых катионов металла в исходном анализируемом растворе. Тогда:

$$[M^{2+}]^2 = c(X)/\beta,$$

$$\lg [M^{2+}] = [\lg c(X) - \lg \beta]/2,$$

$$pM = [pc(X) + \lg \beta]/2.$$

Зная значение константы устойчивости комплексоната, можно рассчитать величину pM в ТЭ.

Расчет pM *после точки эквивалентности.* Равновесную концентрацию катионов M^{2+} в растворе после ТЭ можно рассчитать из выражения для константы устойчивости комплексоната:

$$\beta = [MY^{2-}]/[M^{2+}][Y^{4-}],$$

$$[M^{2+}] = [MY^{2-}]/\beta[Y^{4-}] = c(M^{2+})/\beta[Y^{4-}] = c(X)/\beta[Y^{4-}],$$

$$-\lg [M^{2+}] = -\lg c(X) + \lg \beta + \lg [Y^{4-}],$$

$$pM = pc(X) + \lg \beta + \lg [Y^{4-}].$$

Рассчитаем равновесную концентрацию $[Y^{4-}]$:

$$[Y^{4-}] = [c(T)V(T) - c(X)V(X)]/[V(X) - V(T)].$$

Вычислив величину $[Y^{4-}]$, можно найти значение pM после ТЭ.

Таблица конечных данных. По полученным выше формулам рассчитаем значения pM в различные моменты титрования, учитывая, что $c(X) = c(T) = 0,1$ моль/л; $V(X) = 100$ мл = 0,1 л; $\lg \beta(CaY^{2-}) = 10,6$; $\lg \beta(ZnY^{2-}) = 16,3$.

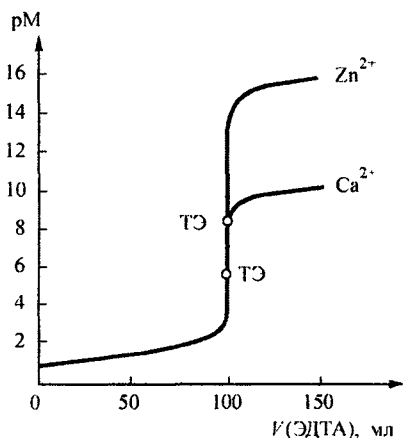
Рассчитанные значения pM представлены в табл. 5.6.

Т а б л и ц а 5.6. Рассчитанные значения pCa и pZn в различные моменты титрования 100 мл растворов солей кальция и цинка ($c(Ca^{2+}) = c(Zn^{2+}) = 0,1$ моль/л) стандартным 0,1 моль/л раствором ЭДТА

$V(T)$, мл	pCa	pZn	$V(T)$, мл	pCa	pZn
0	1	1	100	5,80	8,65
50	1,48	1,48	100,02	6,60	12,30
90	2,28	2,28	100,10	7,30	13,00
99	3,30	3,30	101	8,30	14,00
99,90	4,30	4,30	110	9,28	14,98
99,98	5,00	5,00	150	10,20	15,90

Кривые титрования. На рис. 5.1 показаны рассчитанные кривые комплексонометрического титрования катионов кальция и цинка раствором ЭДТА по данным табл. 5.6. Значения pM в ТЭ равны: $pCa = 5,80$, $pZn = 8,65$. Скачки на кривых титрования составляют $\Delta pCa \approx 8 - 4 = 4$,

$$\Delta pZn \approx 14 - 4 = 10.$$



Полученные кривые комплексонометрического титрования позволяют выбрать соответствующий металлохромный индикатор, интервал изменения окраски которого должен укладываться внутри скачка титрования, т.е. значение показателя индикатора $pM = \lg \beta_{MInd}$ (см. соотношение 5.9) лежит в интервале скачка ΔpM на кривой титрования.

Выше расчет точек на кривых комплексонометрического титрования был проведен для таких условий, когда $pH = 12$ и поэтому $\alpha = 1$; ЭДТА присутствует только в форме Y^{4-} . В большинстве же реальных случаев комплексомет-

Рис. 5.1. Рассчитанные кривые комплексонометрического титрования 100 мл растворов, содержащих катионы Ca^{2+} или Zn^{2+} при концентрации 0,1 моль/л, стандартным 0,1 моль/л раствором ЭДТА при $pH = 14$

рическое титрование проводят при меньших значениях рН титруемого раствора, когда в растворе могут присутствовать и другие формы ЭДТА, а не только Y^{4-} . При $pH < 11$ величина α заметно меньше единицы и равновесные концентрации $[Y^{4-}]$ и $[M^{2+}]$ рассчитывают, используя условные константы устойчивости комплексонов.

Рассчитываемые кривые комплексонометрического титрования несколько отличаются от реальных кривых титрования, в силу упрощений, принимаемых при расчетах. Однако эти различия не принципиальны; рассчитанные кривые в целом правильно отражают характер реальных кривых.

Влияние различных факторов на скачок титрования. Чем больше скачок ΔpM на кривой комплексонометрического титрования, тем увереннее можно фиксировать КТТ визуальным индикаторным методом. Протяженность скачка титрования зависит от ряда факторов: устойчивости комплексонов, концентрации титруемых катионов металла, значения рН раствора.

Чем выше константа устойчивости комплексонов β , тем больше величина скачка титрования. Для малостойких комплексонов металлов ($\lg \beta \leq 7$) скачок на кривой титрования при приемлемых концентрациях реагентов вообще практически отсутствует, так что невозможно подобрать соответствующий индикатор. Поэтому катионы таких металлов (например, щелочных элементов; $\lg b \approx 0,15-2,85$) не определяют методом комплексонометрического титрования.

Концентрация реагентов (титруемого катиона металла и титранта) также существенно влияет на величину скачка титрования: чем больше концентрация реагентов, тем протяженнее скачок на кривой титрования. При концентрации катионов металла $c(M^{2+}) \leq 10^{-5}$ моль/л скачок на кривой титрования практически отсутствует; титрование становится нецелесообразным.

Кислотность титруемого раствора существенно влияет на величину скачка титрования. При $pH < 12$ равновесная концентрация катионов металла $[M]$ согласно (5.6)

$$[M] = c(M)/\alpha\beta[c(\text{ЭДТА}) - c(M)]$$

зависит от рН, так как рН влияет на величину α . Поэтому и ΔpM изменяется при варьировании рН раствора.

Изменяя значение рН раствора, можно создавать такие условия, когда катионы одних металлов можно титровать комплексонометрически, тогда как катионы других металлов в заданных условиях не титруются и не мешают проведению анализа.

Так, например, при $pH \approx 2$ можно комплексонометрически определять железо(III) и цирконий(IV); двухзарядные катионы при этом не титруются.

5.4.8. Индикаторные ошибки комплексометрического титрования

Индикаторные ошибки комплексометрического титрования обусловлены несовпадением величины pM в ТЭ и в КТТ — в момент изменения окраски индикатора. В КТТ в растворе остается небольшое количество неоттитрованных катионов определяемого металла. Относительная индикаторная ошибка комплексометрического титрования X рассчитывается (в процентах) по формуле (5.10):

$$X = 10^{-pM} [V(X) + V(T)] \cdot 100\% / c(X)V(X), \quad (5.10)$$

где все обозначения — традиционные.

Действительно, пусть Δn — недотитрованное количество катионов металла в растворе в КТТ, n — общее количество катионов металла в растворе. Тогда

$$X = \Delta n \cdot 100\% / n.$$

Концентрация катионов металла $[M]$ в КТТ, очевидно, равна $[M] = 10^{-pM}$, объем раствора составляет $V(X) + V(T)$. Следовательно, $\Delta n = 10^{-pM} [V(X) + V(T)]$. Общее количество n катионов металла X в растворе равно $n = c(X)V(X)$. Поэтому

$$X = 10^{-pM} [V(X) + V(T)] \cdot 100\% / c(X)V(X),$$

что совпадает с формулой (5.10).

Пример расчета X приведен далее в разделе 5.6.1 «Примеры».

5.4.9. Применение комплексометрии

Комплексометрическое титрование применяется главным образом для определения катионов многих металлов, образующих устойчивые комплексоны. В частности, прямым комплексометрическим титрованием определяют содержание в лекарственных препаратах магния, кальция, цинка, свинца, висмута, а методом обратного титрования — алюминий.

Магний рекомендуется определять при $pH = 9,5$ — $10,00$ в присутствии индикаторной смеси эриохрома черного Т; кальций — либо при $pH = 12$ — $12,5$ в присутствии индикатора кальконкарбоновой кислоты (кальцеса), либо при $pH = 9,5$ — $10,0$ в присутствии индикатора хромового темно-синего; цинк — при $pH = 5$ — 6 в присутствии индикаторной смеси ксиленолового оранжевого; свинец — при $pH = 5$ — 6 в присутствии индикаторной смеси ксиленолового оранжевого; висмут — при $pH = 1,0$ — $2,0$ в присутствии ксиленолового оранжевого. Алюминий рекомендуется оп-

ределять обратным титрованием избытка ЭДТА стандартным раствором нитрата свинца в присутствии индикаторной смеси ксиленолового оранжевого.

Метод используют для анализа таких фармацевтических препаратов, как алюмаг (содержит алюминий, магний); сульфат магния; глюконат, лактат, хлорид кальция; оксид и сульфат цинка; основной нитрат висмута, ксероформ (содержит висмут).

Комплексонометрически контролируют жесткость воды. Общую жесткость воды (т. е. суммарное содержание в ней катионов магния и кальция, обычно — в мгэкв/л) определяют прямым титрованием стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора кислотного хромового темно-синего.

Комплексонометрия применяется для определения редкоземельных элементов в различных объектах, в анализе сплавов металлов, руд и минералов, комплексных соединений металлов и т. д.

Метод позволяет отдельно определять катионы металлов при их совместном присутствии при варьировании кислотности раствора, использовании маскирующих реагентов, с использованием различных индикаторов (см. выше определение магния и кальция при их совместном присутствии).

Как уже отмечалось, комплексонометрически можно определять не только катионы металлов, но и анионы (фосфаты, сульфаты, оксалаты, хроматы и др.), используя заместительное и обратное титрование в сочетании с методом осаждения.

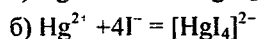
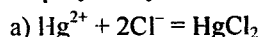
5.5. Меркуриметрия

Меркуриметрия, или меркуриметрическое титрование, — метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций образования устойчивых, слабодиссоциирующих, растворимых соединений ртути(II) — HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, которые в растворах присутствуют в форме комплексных соединений.

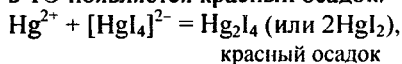
Сущность метода. Метод используется для определения анионов Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , а также ртути(II) Hg^{2+} .

Анализируемый раствор, содержащий определяемый анион, титруют стандартным раствором соли ртути(II) — нитрата $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или перхлората $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.

Образуется устойчивые комплексы, например:



в ТЭ появляется красный осадок:

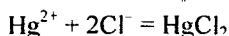


Окончание титрования фиксируют либо по изменению окраски прибавляемого индикатора, либо по появлению осадка.

Титрант метода. В качестве титранта применяют стандартные растворы нитрата $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или перхлората $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ртути(II), обычно с молярной концентрацией 0,05 моль/л. Нитрат и перхлорат ртути(II) — сильные электролиты и в водном растворе диссоциируют на ионы.

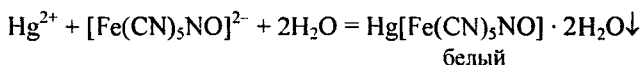
Раствор титранта готовят вначале с приблизительной концентрацией, а затем — стандартизуют по стандартным растворам NaCl или NH_4SCN в присутствии индикатора.

Для приготовления раствора нитрата ртути(II) с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л растворяют 17,2 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в смеси 2 мл концентрированной HNO_3 (для предотвращения гидролиза) и 50 мл воды в мерной колбе на 1 л и доводят водой объем раствора до метки. Затем проводят стандартизацию приготовленного раствора. При стандартизации используют стандартный раствор хлорида натрия, который готовят по точной навеске. Для этого растворяют в 50 мл воды 0,15 г хлорида натрия, предварительно дважды перекристаллизованного из воды и выдержанного при температуре 250—300 °С. Полученный раствор титруют раствором нитрата ртути(II), приготовленным, как описано выше, в присутствии индикатора дифенилкарбазона до изменения окраски титруемого раствора из розово-желтой до светло-сиреневой:



Индикаторы метода. В качестве индикаторов в меркуриметрии применяют нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дифенилкарбазон, дифенилкарбазид и некоторые другие.

Нитропруссид натрия образует с катионами Hg^{2+} белый осадок:



В ТЭ появляется белый осадок (раствор мутнеет).

Дифенилкарбазон $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}$ образует с Hg^{2+} сине-фиолетовые комплексы. Титрование прекращают при появлении синей окраски раствора.

Применение меркуриметрии. Метод применяют чаще всего для определения хлоридов; реже определяют бромиды, иодиды, цианиды.

Метод обладает рядом достоинств: позволяет определять прямым титрованием вышеуказанные анионы в кислой среде; определению не мешают многие ионы; нитрат и перхлорат ртути(II) менее дефицитны,

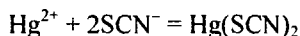
чем нитрат серебра, применяемый для определения тех же анионов (см. следующую главу). Однако соединения ртути(II) очень токсичны, поэтому работа с ними требует большой осторожности.

5.6. Примеры и задачи к гл. 5

5.6.1. Примеры

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в реакции с тиоцианат-ионами SCN^- при их определении методом комплексиметрического меркуриметрического титрования.

Решение. При меркуриметрическом определении тиоцианат-ионов протекает реакция образования растворимого тиоцианатного комплекса ртути(II):



Исходя из уравнения реакции, можно заключить, что фактор эквивалентности ртути(II) в этой реакции равен $f = 1/2$. Следовательно, молярная масса эквивалента нитрата ртути(II) в данном случае равна:

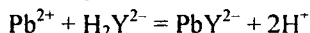
$$M[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = M[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]/2 = 326,60/2 = 163,30.$$

2. Определите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по свинцу(II) раствора, содержащего $m = 8,4053$ г безводного этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в объеме $V = 1$ л.

Решение. 1) Рассчитаем молярную концентрацию раствора ЭДТА:

$$c(\text{ЭДТА}) = m/M(\text{ЭДТА})V = 8,4053/336,21 \cdot 1 = 0,0250 \text{ моль/л.}$$

2) Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента ЭДТА. В основе комплексометрического титрования свинца(II) лежит реакция:



где H_2Y^{2-} — анион ЭДТА. Из уравнения реакции следует, что факторы эквивалентности ЭДТА и свинца(II) равны единице. Следовательно, молярная концентрация эквивалента раствора ЭДТА равна его молярной концентрации.

3) Рассчитаем титр раствора ЭДТА:

$$T(\text{ЭДТА}) = \alpha(\text{ЭДТА})M(\text{ЭДТА})/1000 = 0,025 \cdot 336,21/1000 = 0,008405 \text{ г/мл.}$$

4) Рассчитаем титриметрический фактор пересчета по свинцу(II):

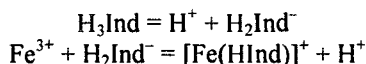
$$f(\text{ЭДТА}/\text{Pb}) = \alpha(\text{ЭДТА})M(\text{Pb})/1000 = 0,025 \cdot 207,2/1000 = 0,00518 \text{ г/мл.}$$

3. При определении железа(III) методом прямого комплексометрического титрования приготовили 100 мл исходного анализируемого

раствора, содержащего соль железа(III). Для анализа отобрали 20 мл = 0,020 л приготовленного раствора, прибавили 4 мл 2 моль/л раствора HCl и 20 мл воды. Раствор нагрели до ~70—80 °С, прибавили индикатор — несколько капель 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и оттитровали стандартным 0,025 моль/л раствором ЭДТА до изменения цвета титруемого раствора от красно-фиолетового на желтый. На титрование израсходовано 18,50 мл = 0,0185 л титранта.

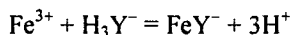
Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу железа(III) в исходном анализируемом растворе.

Решение. До прибавления титранта в растворе железо(III) образует с анионами индикатора — сульфосалициловой кислоты — комплекс красно-фиолетового цвета, что упрощенно можно представить схемой:



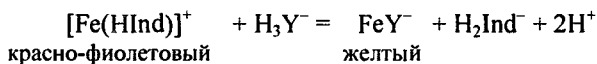
где H_3Ind — сокращенное обозначение молекулы трехосновной сульфосалициловой кислоты.

При прибавлении титранта вначале образуется устойчивый комплексонат железа(III):



где H_4Y — обычное сокращенное обозначение четырехосновной этилендиаминтетрауксусной кислоты.

После достижения ТЭ прибавляемый титрант реагирует с комплексом $[\text{Fe}(\text{HInd})]^+$, образуя более устойчивый комплексонат FeY^- желтого цвета:



Окраска раствора изменяется от красно-фиолетовой до желтой.

1) Исходя из закона эквивалентов, рассчитаем молярную концентрацию $c(\text{Fe}^{3+})$ железа(III) в исходном растворе (все обозначения — традиционные):

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{3+}) &= n(\text{ЭДТА}), \\ c(\text{Fe}^{3+})V(\text{Fe}^{3+}) &= c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА}), \\ c(\text{Fe}^{3+}) &= c(\text{ЭДТА})V(\text{ЭДТА})/V(\text{Fe}^{3+}), \\ c(\text{Fe}^{3+}) &= 0,025 \cdot 0,0185/0,20 = 0,0231 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

2) Рассчитаем титр $T(\text{Fe}^{3+})$ исходного анализируемого раствора:

$$T(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+})M(\text{Fe}^{3+})/1000 = 0,0231 \cdot 55,847/1000 = 0,00129 \text{ г/мл.}$$

3) Рассчитаем массу $m(\text{Fe}^{3+})$ железа(III) в исходном анализируемом растворе:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = T(\text{Fe}^{3+}) \cdot 100 = 0,00129 \cdot 100 = 0,129 \text{ г.}$$

4. Определите индикаторную ошибку (в процентах) комплексонометрического титрования 20 мл раствора сульфата магния с концентрацией 0,025 моль/л стандартным раствором ЭДТА (в аммиачном буфере при $\text{pH} = 10$) объемом 20 мл с концентрацией 0,025 моль/л в присутствии индикатора эриохрома черного Т ($\text{pM} = 5,4$).

Решение. Индикаторная ошибка комплексонометрического титрования обусловлена тем, что в КТТ часть катионов магния остается в растворе, т.е. раствор частично недотитрован. Поэтому относительная индикаторная ошибка X определяется как

$$X = \Delta n \cdot 100 / n, \%$$

где Δn — недотитрованное количество катионов магния, n — общее количество катионов магния в растворе. Очевидно, что

$$n = c(\text{MgSO}_4) V(\text{MgSO}_4) = 0,025 \cdot 0,020 = 0,0005 \text{ моль.}$$

Концентрация недотитрованных катионов магния равна $c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-\text{pM}} = 10^{-5,4}$, поскольку по определению $\text{pM} = -\lg c(\text{M})$. Следовательно,

$$\Delta n = c(\text{Mg}^{2+}) [V(\text{MgSO}_4) + V(\text{ЭДТА})] = 10^{-5,4} (0,020 + 0,020) = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль,}$$
$$X = 1,6 \cdot 10^{-7} \cdot 100 / 5 \cdot 10^{-4} = 0,03\%.$$

Таким образом, в КТТ остались недотитрованными всего 0,03% от общего количества катионов магния в растворе.

5.6.2. Задачи

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента нитрата ртути(II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в реакции с хлоридом натрия при определении хлорид-ионов методом комплексонометрического титрования. *Ответ:* 163,30 г/моль.

2. Для комплексонометрического анализа препарата основного нитрата висмута(III) приготовили 200 мл раствора, в котором растворили 0,1100 г препарата. На титрование этого раствора израсходовано 7,55 мл раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по Bi_2O_3 , равным 0,01165 г/мл. Рассчитайте массу и массовую долю (в процентах) Bi_2O_3 в исходном препарате. *Ответ:* 0,0880 г; 80%.

3. При комплексонометрическом определении цинка оттитровали 20 мл анализируемого раствора, содержащего соль цинка в аммиачном буфере, стандартным 0,0250 моль/л раствором ЭДТА в присутствии индикатора эриохрома черного Т до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в синюю. На титрование израсходовали 15 мл титранта. Определите молярную концентрацию, титр и массу Zn^{2+} в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,01875 моль/л; 0,001226 г/мл; 0,0245 г.

4. При определении свинца Pb^{2+} на прямое комплексонометрическое титрование 25 мл анализируемого раствора, содержащего соль свинца(II) при $\text{pH} = 5$ (указанное значение pH достигается добавлением уротропина) в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого (в КТТ окраска раствора изменяется от фиолетовой до лимонно-желтой) израсходовано 20 мл стандартного раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по свинцу(II), равным 0,00518 г/мл.

Определите молярную концентрацию, титр и массу Pb^{2+} в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0200 моль/л; 0,00414 г/мл; 0,1036 г.

5. На прямое комплексометрическое титрование 50 мл анализируемого раствора соли кальция (в аммиачном буфере при $\text{pH} = 9,5\text{—}10,0$) в присутствии индикатора хромового темно-синего (в КТТ окраска раствора изменяется от вишнево-красной до сине-фиолетовой) затрачено 22,45 мл стандартного раствора ЭДТА с титриметрическим фактором пересчета по катионам кальция $\kappa(\text{ЭДТА}/\text{Ca}^{2+}) = 0,002004$ г/мл. Определите молярную концентрацию, титр и массу катионов кальция в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0225 моль/л; 0,0009 г/мл; 0,0450 г.

6. При комплексометрическом анализе раствора хлорида кальция для инъекций к 10 мл раствора прибавили 90 мл воды и получили 100 мл исходного анализируемого раствора. На прямое титрование 10 мл исходного анализируемого раствора в среде аммиачного буфера израсходовали 8,67 мл стандартного 0,05 моль/л раствора ЭДТА. Определите массу кальция в исходном анализируемом растворе и массу $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 1 мл раствора для инъекций. *Ответ:* 0,1737 г; 0,0950 г/мл.

7. При определении алюминия в лекарственном препарате алюмаг (маалокс) методом обратного комплексометрического титрования навеску препарата массой 1,0000 г перевели в солянокислый раствор объемом 200 мл. Для проведения анализа отобрали аликвоту — 25 мл полученного раствора, разбавили водой, прибавили 25 мл стандартного 0,0500 моль/л раствора ЭДТА и ацетатный буфер ($\text{pH} = 4,5$). Раствор нагрели, после охлаждения прибавили ацетон, дитизон (индикатор) и оттитровали избыток ЭДТА стандартным 0,0500 моль/л раствором сульфата цинка ZnSO_4 до перехода окраски раствора из зеленой в розовую. На титрование израсходовали 16,83 мл раствора сульфата цинка. Определите массу и массовую долю алюминия в анализируемом препарате. *Ответ:* 0,0882 г; 8,82%.

8. Из 100 мл анализируемого раствора соли свинца(II) отобрали аликвотную часть — 10 мл для комплексометрического определения свинца(II) методом обратного титрования и добавили к ней 20 мл стандартного раствора ЭДТА с концентрацией 0,0250 моль/л. Избыток ЭДТА, не вступивший в реакцию с катионами свинца(II), оттитровали в среде аммиачного буфера ($\text{pH} = 9,5\text{—}10$) 12 мл стандартного раствора сульфата магния с концентрацией сульфата магния, равной 0,0259 моль/л. Рассчитайте концентрацию, титр и массу свинца(II) в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0189 моль/л; 0,003916 г/мл; 0,3916 г.

9. Определите индикаторную ошибку (в процентах) комплексометрического титрования 20 мл раствора хлорида кальция с концентрацией 0,025 моль/л стандартным раствором ЭДТА (в аммиачном буфере при $\text{pH} = 10$) объемом 20 мл с концентрацией 0,025 моль/л в присутствии индикатора эриохрома черного Т. *Ответ:* ~1,3% (такой процент катионов кальция недотитрован в КТТ; ошибка существенна; применение данного индикатора нецелесообразно).

10. Раствор соли железа(III) объемом 20,00 мл с концентрацией 0,0250 моль/л оттитровали в кислой среде стандартным раствором ЭДТА той же концентрации. Рассчитайте $\text{pFe} = -\lg c(\text{Fe}^{3+})$ при прибавлении к титруемому раствору 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 и 20,10 мл титранта. Логарифм константы устойчивости комплекса железа(III) с ЭДТА состава 1:1 равен $\lg \beta = 24,23$. *Ответ:* 4,20; 4,90; 13,07; 21,23; 21,93.

... истинно ученые не те, кто читают
много, но те, которые читают полезное.

*Аристипп из Кирены (родился около 435 г.
до н.э.) — древнегреческий философ*

Глава 6

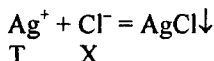
Осадительное титрование

6.1. Сущность метода

Осадительное титрование — метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом малорастворимые соединения.

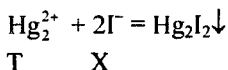
Метод — фармакопейный.

Так, при титровании анализируемого раствора хлорида натрия (определяемое вещество X) стандартным раствором нитрата серебра (титрант Т) образуется малорастворимый осадок хлорида серебра:



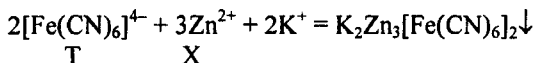
Титрование ведут до прекращения выпадения осадка AgCl; в этот момент количество титранта Т, израсходованного на титрование, эквивалентно количеству определяемого вещества X.

При титровании раствора, содержащего иодид-ионы (определяемое вещество X), стандартным раствором нитрата ртути(II) Hg₂(NO₃)₂ (титрант Т) выпадает малорастворимый осадок иодида ртути(II) HgI₂:



Титрование прекращают при окончании образования осадка иодида ртути(II).

Содержание катионов цинка в растворе (определяемое вещество X) находят, титруя их стандартным раствором ферроцианида калия K₄[Fe(CN)₆] (титрант Т). При этом выделяется осадок смешанного ферроцианида калия и цинка:



Титрование заканчивают при прекращении образования осадка.

В осадительном титровании КТТ обычно фиксируют с помощью индикаторов, хотя иногда применяют и безындикаторный способ.

6.2. Требования, предъявляемые к реакциям в методе осадительного титрования

Реакции, применяемые в осадительном титровании, должны отвечать ряду требований, важнейшими из которых являются следующие.

1) Определяемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать хотя бы один ион, вступающий в реакции осаждения с титрантом.

2) Реакция осаждения должна протекать строго стехиометрически. Побочные реакции и процессы соосаждения титранта или определяемого вещества с образующимся осадком исключаются.

3) Реакция должна протекать практически до конца. Метод осадительного титрования целесообразно применять тогда, когда, например, для бинарного выпадающего осадка типа MA , включающего два иона — катион и анион, произведение растворимости $K_s^0 \leq 10^{-8}$, т.е. образуется малорастворимый осадок. В этом случае реакция протекает практически не менее чем на 99,99%.

Для осадков состав M_2A или MA_2 , включающих три иона, произведение растворимости должно отвечать требованию $K_s^0 \leq 4 \cdot 10^{-12}$ — и т.д. Действительно, считается, что реакция осаждения проходит практически до конца (количественно), если она протекает не менее чем на 99,99%. Для бинарного осадка MA это означает, что в ТЭ в растворе остается количество определяемых катионов и анионов не более 0,01%, т.е. $[M^{n+}] = [A^{n-}] \leq 10^{-4}c$, где c — исходная концентрация определяемого вещества. Тогда для произведения растворимости $K_s^0(MA)$ имеем:

$$K_s^0(MA) = [M^{n+}][A^{n-}] \leq 10^{-8}c^2.$$

Обычно исходная концентрация c определяемого вещества составляет $c \approx 10^{-1}—10^{-2}$ моль/л. В таком случае $K_s^0(MA) < 10^{-8}$.

Рассуждая аналогично для осадков состава M_2A и MA_2 , получим для произведения растворимости этих осадков:

$$K_s^0 \leq 10^{-4}c(10^{-4} \cdot 2c)^2 = 4 \cdot 10^{-12}c^3 < 4 \cdot 10^{-12},$$

поскольку $c \approx 10^{-1}—10^{-2}$ моль/л.

4) Осадок должен выпадать быстро, при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов.

6.3. Классификация методов осадительного титрования

Методы осадительного титрования обычно классифицируют по природе активного реагента, взаимодействующего с определяемыми веществами, следующим образом (в скобках указан реагент, используемый в качестве основного в данном методе): аргентометрия (AgNO_3), тиоцианатометрия (KNCS или NH_4NCS), меркурометрия ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$), гексацианоферратометрия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), сульфатометрия (H_2SO_4), бариметрия (BaCl_2).

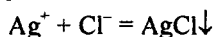
Известны и другие, менее распространенные, методы осадительного титрования, например, висмутометрия.

В качестве титрантов осадительного титрования применяют обычно стандартные растворы активных реагентов соответствующих методов.

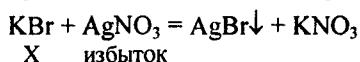
6.4. Способы (виды) проведения осадительного титрования

Как и в других методах титриметрического анализа, в осадительном титровании применяют прямое и обратное титрование.

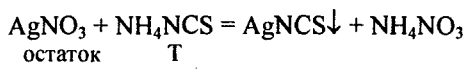
Прямым аргентометрическим титрованием определяют, в частности, галогенид-ионы, титруя анализируемый раствор, содержащий эти ионы, стандартным раствором титранта-осадителя, например:



Способом *обратного осадительного титрования* можно определять бромид-ионы в бромиде калия. Для этого к анализируемому раствору, содержащему бромид-ионы, прибавляют точно известное количество стандартного раствора AgNO_3 в избытке по сравнению со стехиометрическим количеством. Бромид-ионы осаждаются практически полностью:



Остаток избыточного нитрата серебра, не вступившего в реакцию с бромид-ионами, оттитровывают стандартным раствором тиоцианата аммония:



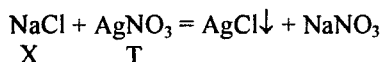
6.5. Кривые осадительного титрования

Кривая осадительного титрования — графическое изображение изменения концентрации определяемого вещества (или титранта) в зависимости от объема прибавленного титранта (или определяемого вещества).

Часто кривые осадительного титрования строят в координатах $pM-V(T)$ или $pA-V(T)$, где показатель концентрации катионов металла $pM = -\lg [M^{n+}]$; $pA = -\lg [A^{n-}]$; $V(T)$ — объем прибавленного титранта.

Вместо объема прибавленного титранта при построении кривых осадительного титрования используют также степень оттитрованности раствора f , представляя кривую осадительного титрования в координатах $pM-f$.

Расчет и построение кривых осадительного титрования. Рассмотрим расчет и построение кривых осадительного титрования на примере argentометрического титрования раствора хлорида натрия (X) стандартным раствором нитрата серебра (T):



В качестве начальных условий выберем следующие: объем исходного анализируемого раствора: $V(\text{NaCl}) = V(X) = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л}$; концентрация исходного анализируемого раствора: $c(\text{NaCl}) = c(X) = 0,1 \text{ моль/л}$; объем прибавленного титранта: $c(\text{AgNO}_3) = V(T)$ — переменная величина; концентрация титранта: $c(\text{AgNO}_3) = c(T) = 0,1 \text{ моль/л}$. Произведение растворимости хлорида серебра равно: $K_s^\circ(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$; $pK_s^\circ(\text{AgCl}) = 9,75$.

Для построения кривой осадительного титрования рассчитаем $pCl = -\lg [Cl^-]$ в различные моменты титрования, а также найдем $pAg = -\lg [Ag^+] = pK_s^\circ(\text{AgCl}) - pCl = 9,75 - pCl$ после начала прибавления титранта.

Расчет pCl для исходного анализируемого раствора. Очевидно, что для исходного анализируемого раствора

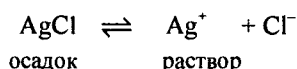
$$pCl = -\lg [Cl^-] = -\lg 0,1 = 1.$$

Расчет pCl до точки эквивалентности. После начала прибавления титранта и до ТЭ концентрация хлорид-ионов в титруемом растворе уменьшается. Без учета растворимости осадка можно записать:

$$[Cl^-] = [c(X)V(X) - c(T)V(T)] / [V(X) + V(T)].$$

Зная объем прибавленного титранта и учитывая начальные условия, можно рассчитать $[Cl^-]$ и затем $pCl = -\lg [Cl^-]$.

Расчет pCl в точке эквивалентности. В ТЭ теоретически все хлорид-ионы оттитрованы; образовалось эквивалентное количество осадка хлорида серебра, который, хотя и незначительно, все же растворяется:



Равновесную концентрацию хлорид-ионов можно рассчитать из произведения растворимости $K_s^\circ(\text{AgCl}) = [Ag^+][Cl^-]$. Поскольку в ТЭ концен-

трация катионов серебра и хлорид-анионов одинакова ($[Ag^+] = [Cl^-]$) за счет незначительного растворения осадка $AgCl$, то

$$[Cl^-]^2 = K_s^0(AgCl),$$

$$pCl = -\lg [Cl^-] = -\lg K_s^0(AgCl)/2 = pK_s^0(AgCl)/2 = 9,75/2 = 4,875.$$

Расчет pCl после точки эквивалентности. После ТЭ дальнейшее прибавление титранта — раствора нитрата серебра — приводит к уменьшению растворимости осадка $AgCl$ за счет влияния избытка вводимых одноименных ионов — катионов серебра Ag^+ , входящих в состав осадка и титранта. Равновесная концентрация хлорид-ионов вследствие этого уменьшается. Значение pCl можно рассчитать, зная произведение растворимости хлорида серебра и равновесную концентрацию катионов серебра:

$$K_s^0(AgCl) = [Ag^+][Cl^-],$$

$$K_s^0(AgCl) = pAg + pCl,$$

$$pCl = K_s^0(AgCl) - pAg = 9,75 - pAg.$$

Равновесная концентрация катионов серебра и, следовательно, pAg определяются избытком прибавленного титранта (если пренебречь растворимостью осадка):

$$[Ag^+] = [c(T)I(T) - c(X)I(X)]/[I(X) + I(T)].$$

Зная объем прибавленного титранта, можно найти $[Ag^+]$, pAg и pCl.

Таблица конечных данных. По полученным выше формулам рассчитаем численные значения pCl в различные моменты титрования. Данные расчетов pCl и pAg представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Результаты расчетов pCl при титровании 100 мл 0,1 моль/л раствора NaCl стандартным 0,1 моль/л раствором $AgNO_3$

$I(T)$, мл	$[Cl^-]$, моль/л	pAg	pCl
0	0,1	—	1
50	0,0333	8,27	1,48
90	0,00526	7,47	2,28
99	0,0005	6,45	3,30
99,9	0,00005	5,45	4,30
100	$1,33 \cdot 10^{-5}$	4,875	4,875
100,1	$3,57 \cdot 10^{-6}$	4,30	5,45
101	$3,58 \cdot 10^{-7}$	3,30	6,45
110	$3,37 \cdot 10^{-8}$	2,32	7,43
150	$8,90 \cdot 10^{-9}$	1,61	8,14
200	$5,34 \cdot 10^{-9}$	1,48	8,27

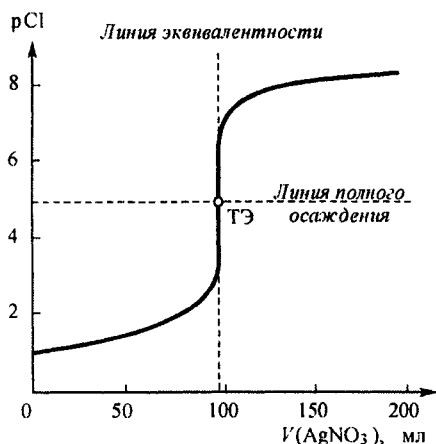


Рис. 6.1. Рассчитанная кривая осадительного титрования 100 мл 0,1 моль/л раствора хлорида натрия стандартным 0,1 моль/л раствором нитрата серебра

правильно отражает характер реальной кривой титрования.

В рассматриваемом случае линии полного осаждения на рис. 6.1 соответствует значение $pCl = 4,875$ в ТЭ.

Скачок титрования ΔpCl лежит в интервале примерно от $pCl \approx 3,8$ до $pCl \approx 6,2$. Поэтому при индикаторной фиксации КТТ следует использовать такой индикатор, который резко изменял бы свои видимые свойства в указанном интервале скачка на кривой титрования.

Аналогично рассчитываются и строятся кривые осадительного титрования и в других случаях.

Влияние различных факторов на скачок кривой осадительного титрования. Чем протяженнее скачок на кривой осадительного титрования, тем больше имеется возможностей для подбора соответствующего индикатора. На величину скачка кривой осадительного титрования влияют концентрация растворов титруемого вещества и титранта, растворимость образующегося при титровании осадка, температура, ионная сила раствора.

С понижением концентраций растворов определяемого вещества и титранта уменьшается протяженность скачка на кривой титрования. Ниже некоторой граничной концентрации растворов реагентов, когда скачок на кривой осадительного титрования практически не проявляется, титрование становится нецелесообразным, поскольку практически невозможно подобрать соответствующий индикатор и зафиксировать окончание титрования.

Так, например, при титровании растворов хлорида натрия с исходной концентрацией 1; 0,1 и 0,01 моль/л растворами нитрата серебра такой

Кривая титрования. На рис. 6.1 изображена рассчитанная кривая титрования хлорид-ионов раствором нитрата серебра, построенная по данным табл. 6.1.

Рассчитанная кривая несколько отличается от реальной кривой осадительного титрования в силу допущений, принятых при расчетах (например, из-за пренебрежения растворимостью осадка вблизи ТЭ и изменением ионной силы раствора). Однако соответствующие различия между рассчитанной и реальной кривой осадительного титрования незначительны и не принципиальны; рассчитанная кривая титрования в целом правильно

же концентрации скачки ΔpCl на кривой осадительного титрования имеют протяженность, равную соответственно ~ 4 ; ~ 2 и $\sim 0,3$ единицы pCl . При концентрациях растворов хлорида натрия и нитрата серебра $c \leq 0,01$ моль/л скачок на кривой титрования практически отсутствует. При таких концентрациях реагентов осадительное титрование с визуальной индикаторной фиксацией КТТ уже не проводят.

Растворимость осадка, образующегося в процессе осадительного титрования, сильно влияет на протяженность скачка титрования. Чем ниже растворимость осадка (меньше его произведение растворимости), тем протяженнее скачок на кривой осадительного титрования.

Сравним, например, скачки на кривых осадительного титрования 0,1 моль/л растворов KCl , KBr и KI раствором $AgNO_3$ той же концентрации. При титровании образуются осадки галогенидов серебра $Ag\Gamma$ (Γ — галогенид-ион) с различной растворимостью:

реакция	$K_s^o(Ag\Gamma)$	$p\Gamma$ в ТЭ	скачок $\Delta p\Gamma$
$Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	4,875	~ 2
$Ag^+ + Br^- = AgBr \downarrow$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	6,14	~ 4
$Ag^+ + I^- = AgI \downarrow$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	8,04	~ 8

Рассчитанные величины скачка титрования увеличиваются при переходе от наиболее растворимого хлорида серебра к наименее растворимому иодиду серебра, что иллюстрируется кривыми титрования на рис. 6.2.

Температура оказывает влияние на скачок осадительного титрования тогда, когда при варьировании температуры заметно изменяется растворимость осадка. В большинстве случаев растворимость осадка возрастает с увеличением температуры, поэтому осадительное титрование обычно проводят при температуре, не превышающей комнатную.

Изменение ионной силы раствора сравнительно мало сказывается на скачке титрования, поскольку влияние изменения ионной силы раствора на растворимость осадков относительно невелико по сравнению с действием других факторов, рассмотренных выше.

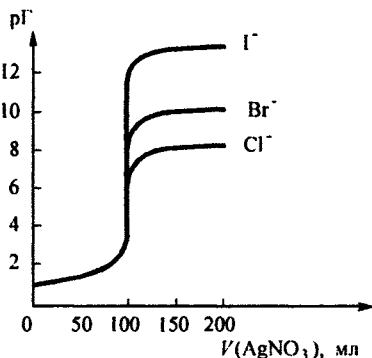


Рис. 6.2. Сравнение кривых осадительного титрования 0,1 моль/л растворов KCl , KBr и KI стандартным 0,1 моль/л раствором нитрата серебра

6.6. Индикаторы метода осадительного титрования

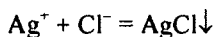
В методе осадительного титрования для фиксации ТЭ используют индикаторы следующих типов: осадительные, металлохромные, адсорбционные.

Осадительные индикаторы — такие индикаторы, которые выделяются из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в ТЭ или вблизи ее. Известно небольшое число осадительных индикаторов.

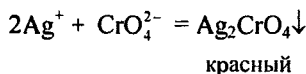
Примером осадительных индикаторов может служить хромат калия K_2CrO_4 , предложенный Мором для аргентометрического титрования хлорид-ионов нитратом серебра.

В исходный анализируемый раствор, содержащий определяемые хлорид-ионы, прибавляют небольшое количество (несколько капель) водного раствора хромата калия и титруют раствором нитрата серебра.

В процессе титрования вначале образуется малорастворимый белый осадок хлорида серебра:



Хлорид серебра менее растворим, чем хромат серебра, поэтому осадок хромата серебра не образуется до тех пор, пока в растворе имеются хлорид-ионы. В ТЭ все хлорид-ионы теоретически оттитрованы. Прибавление первой же избыточной порции титранта — раствора нитрата серебра — приводит к возникновению красного осадка хромата серебра:



При появлении красного осадка титрование заканчивают.

Определение проводят при $pH = 6,5—10,3$, так как в сильно кислых средах ($pH < 6,5$) осадок хромата серебра растворяется с образованием дихромат-ионов:



В сильно щелочных средах ($pH > 10,3$) аргентометрическое титрование не проводят, поскольку в щелочных растворах соли серебра дают коричневый осадок оксида серебра Ag_2O :



Требуемая величина кислотности раствора поддерживается введением гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$.

В оптимальном случае концентрация хромат-ионов в титруемом растворе должна составлять $\sim 0,005$ моль/л. При более высокой концентрации хромат-ионов их собственная желтая окраска затрудняет обнаружение появления красного осадка хромата серебра. При пониженных концентрациях хромат-ионов потребуется некоторый перерасход титранта —

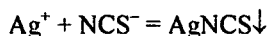
раствора нитрата серебра — для образования осадка хромата серебра, что увеличивает ошибку осадительного титрования. Обычно рекомендуется готовить 5%-ный водный раствор K_2CrO_4 и точно соблюдать требования методики анализа, предусматривающей прибавление только определенного количества раствора индикатора в каждом конкретном случае.

Металлохромные индикаторы в осадительном титровании — индикаторы, образующие с титрантом окрашенные комплексы вблизи ТЭ.

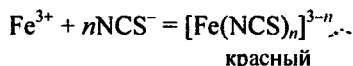
Один из наиболее известных металлохромных индикаторов осадительного титрования — соль железа(III) — был предложен Фольгардом для тиоцианатометрического определения катионов серебра Ag^+ и для аргентометрического определения галогенидов способом обратного титрования. Обычно в качестве соли железа(III) используют железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Рассмотрим, например, определение катионов серебра Ag^+ прямым титрованием раствором, содержащим тиоцианат-ионы NCS^- .

В исходный анализируемый раствор, содержащий катионы серебра, прибавляют небольшое количество раствора индикатора — соли железа(III). При титровании протекает реакция



В ТЭ все катионы серебра теоретически оттитрованы. Прибавление после ТЭ первой же избыточной порции титранта приводит к образованию тиоцианатных комплексов железа(III) красного цвета:



Раствор принимает красную окраску, которая отчетливо наблюдается уже при концентрации комплексов железа(III), равной $c \geq 6,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, т.е. индикатор весьма чувствителен по отношению к тиоцианат-ионам.

До ТЭ тиоцианатные комплексы железа(III) не образуются, так как тиоцианат-ионы в первую очередь связываются в малорастворимый осадок $AgNCS$.

Титрование проводят в кислой среде ($pH \leq 1$) для подавления гидролиза железа(III), поскольку продукты гидролиза также окрашены.

Обычно используют растворы с концентрацией $[Fe^{3+}] \approx 0,015$ моль/л. При более высокой концентрации железа(III) становится заметной собственная желто-коричневая окраска аквакомплексов железа(III), что затрудняет точную фиксацию КТТ.

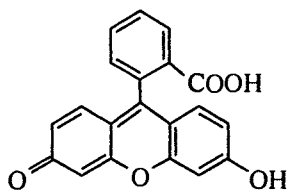
Свободный индикатор — железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — представляет собой бледно-лиловые прозрачные кристаллы, растворимые в воде, нерастворимые в этаноле.

Для приготовления раствора индикатора растворяют 30 г железоаммонийных квасцов в 100 мл воды и добавляют разбавленную азотную

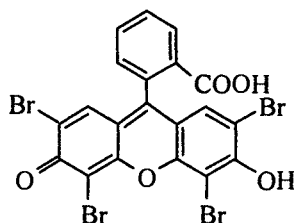
кислоту (для подавления гидролиза железа(III)) до изменения первоначальной коричневой окраски раствора в желтовато-зеленую.

Адсорбционные индикаторы — такие индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком при осадительном титровании сопровождается изменением окраски в ТЭ или вблизи ее. Индикаторы этого типа — органические вещества, которые адсорбируются осадком в ТЭ и окрашивают его, а до ТЭ — не адсорбируются. Они являются слабыми протолитами кислотного или основного характера.

Типичные адсорбционные индикаторы — флуоресцеин и эозин (тетрабромфлуоресцеин):



флуоресцеин



эозин

Эти два индикатора после ТЭ при адсорбции на поверхности образовавшегося при титровании осадка изменяют свой цвет следующим образом:

индикатор	цвет в растворе	цвет на поверхности осадка
флуоресцеин	желто-зеленый	розовый
эозин	желтовато-красный	красно-фиолетовый

Флуоресцеин в свободном состоянии представляет собой желто-красный порошок, растворяется в щелочных растворах, в спирте. На практике используют 0,1—0,2%-ный спиртовый раствор.

Применяется при аргентометрическом определении Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

Эозин обычно используется как индикатор в виде натриевой соли — эозината натрия, которая представляет собой порошок красного цвета; легко растворяется в воде. На практике применяют 0,5%-ный водный раствор натриевой соли эозина или 0,1%-ный раствор эозина в 60—70%-ном спирте.

Используется при аргентометрическом определении Br^- , I^- , SCN^- .

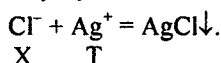
Помимо флуоресцеина и эозина в качестве адсорбционных индикаторов применяют также ализариновый красный (при определении SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), бромкрезоловый синий (Cl^-), бромфеноловый синий (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-), дифенилкарбазид (Cl^- , Br^-), дифенилкарбазон (Cl^-), 3,6-дихлорфлуоресцеин (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-), конго красный (Cl^- , Br^- , I^-), родамин Ж (Cl^- , Br^-), сульфифлуоресцеин (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-), метаниловый желтый (Cl^- ,

Br^- , I^-), тартразин (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-), тропеолин 00 (Cl^-), феносафранин (Cl^- , Br^-), фуксин (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-), эритрозин В (MoO_4^{2-}) и некоторые другие.

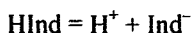
Механизм действия адсорбционных индикаторов. Общепринятый механизм действия адсорбционных индикаторов рассматриваемого типа заключается в следующем.

Пусть осадительное титрование раствора хлорида натрия раствором нитрата серебра проводят в присутствии адсорбционного индикатора флуоресцеина, который в водном растворе является слабой кислотой. Обозначим сокращенно молекулу индикатора символом HInd .

В процессе титрования образуется белый осадок хлорида серебра:



Индикатор диссоциирует по схеме:



До ТЭ в растворе имеются неоттитрованные хлорид-ионы. Эти ионы адсорбируются на поверхности осадка AgCl , так как осадки в первую очередь адсорбируют из раствора те ионы, которые входят в их состав. Поверхность осадка AgCl вследствие адсорбции хлорид-ионов оказывается отрицательно заряженной. Отрицательный заряд препятствует адсорбции на поверхности осадка также отрицательно заряженных анионов индикатора Ind^- , которые остаются в растворе. В диффузном слое около отрицательно заряженной поверхности осадка находятся катионы, присутствующие в растворе: Na^+ , H_3O^+ .

Схематически возникшая структура поверхности осадка показана на рис. 6.3, а.

Раствор имеет желто-зеленый цвет индикатора. Белый осадок AgCl вследствие окраски раствора также выглядит желтым.

После достижения ТЭ, когда практически все хлорид-ионы оттитрованы и перешли в осадок, дальнейшее прибавление титранта — раствора AgNO_3 — приводит к появлению в растворе избыточных катионов серебра Ag^+ . Из всех ионов, имеющих в растворе, эти катионы будут адсорбироваться на поверхности осадка в первую очередь, так как осадки прежде всего адсорбируют те ионы, которые входят в их состав.

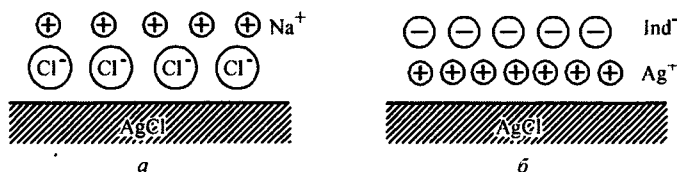


Рис. 6.3. Схематическое изображение структуры поверхности осадка AgCl до ТЭ (а) и после ТЭ (б)

Адсорбция катионов серебра на поверхности осадка AgCl приводит к появлению положительного заряда на поверхности осадка, вследствие чего на ней адсорбируются уже отрицательно заряженные анионы индикатора Ind^- (рис. 6.3, б). При адсорбции на поверхности осадка анионы индикатора образуют с катионами серебра адсорбционный комплекс красно-розового цвета.

Таким образом, после ТЭ происходит изменение цвета осадка AgCl из желтого в красно-розовый.

Предполагается, что изменение окраски аниона индикатора при его адсорбции на поверхности осадка хлорида серебра обусловлено деформацией электронной структуры индикатора вследствие сильного поляризующего действия катионов серебра при образовании адсорбционного комплекса с индикатором.

Условия применения адсорбционных индикаторов. При использовании адсорбционных индикаторов должны соблюдаться, по крайней мере, следующие условия.

1) Концентрация реагирующих растворов. Изменение цвета индикатора при его адсорбции на поверхности осадка после ТЭ заметно тем отчетливее, чем больше поверхность осадка. Следует исключать условия, благоприятствующие коагуляции осадков, сокращению их поверхности. В связи с этим целесообразно избегать титрование при больших концентрациях реагентов и при повышенной ионной силе раствора, способствующих укрупнению частиц осадка.

Кроме того, при больших концентрациях становится заметной конкурентная адсорбция различных ионов на поверхности осадка, вытесняющих анионы индикатора, что приводит к понижению количества адсорбированных анионов индикатора, падению поверхностной концентрации адсорбционных комплексов индикатора и уменьшению интенсивности окраски поверхности индикатора.

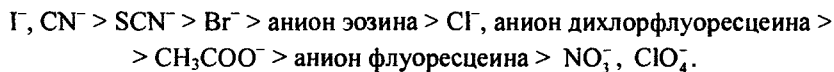
2) Кислотность раствора. Оптимальный интервал изменения pH раствора при использовании флуоресцеина в качестве адсорбционного индикатора составляет от 6,5 до 10,3. Флуоресцеин — слабая кислота ($\text{pK}_a \approx 8$). При низких значениях pH раствора кислотная диссоциация флуоресцеина подавляется, концентрация анионов Ind^- в растворе понижается. В щелочных же растворах при $\text{pH} > 10,3$ происходит образование темного осадка оксида серебра Ag_2O .

Эозин можно применять в качестве адсорбционного индикатора в интервале изменения значений pH $2 \leq \text{pH} \leq 10,3$.

3) Учет адсорбционной способности индикаторов. Очевидно, что индикатор не должен адсорбироваться на поверхности осадка раньше определяемых ионов, так как в противном случае раствор окажется недотитрованным.

Так, например, эозин можно применять при определении анионов Br^- , I^- и NCS^- . Однако его нельзя использовать при определении хлорид-ионов, так как осадок AgCl адсорбирует анионы эозина еще до достижения ТЭ.

Установлен следующий ряд адсорбционной способности анионов при $\text{pH} = 7$ на поверхности осадка хлорида серебра при аргентометрическом титровании:



Каждый предшествующий анион этого ряда адсорбируется на поверхности осадка хлорида серебра раньше последующего аниона.

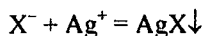
Из рассмотрения этого ряда следует, что, как отмечено выше, в присутствии эозина можно определять аргентометрически анионы I^- , CN^- , SCN^- , Br^- , но нельзя определять Cl^- ; в присутствии флуоресцеина можно определять все пять указанных анионов.

4) Скорость титрования. Адсорбция индикатора — обратимый процесс, протекает во времени. Поэтому титрование вблизи ТЭ *следует проводить медленно*.

5) Титрование в присутствии адсорбционных индикаторов ведут в рассеянном свете, поскольку при большой поверхности осадка и наличии светочувствительных катионов серебра и анионов индикатора ускоряется фотохимическое разложение соединений серебра.

6.7. Аргентометрия

Сущность метода. Аргентометрия, или аргентометрическое титрование, — метод осадительного титрования, основанный на использовании стандартного раствора нитрата серебра AgNO_3 в качестве реагента-осадителя. В основе метода лежат осадительные реакции



где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NCS}^-$ и др.

Титрование проводят обычно в присутствии индикаторов.

Титрант метода. В качестве основного титранта метода используют стандартный раствор AgNO_3 , чаще всего с концентрацией 0,1 и 0,05 моль/л. Нитрат серебра в водном растворе неустойчив вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов с участием катионов серебра(I), которые окисляют возможные органические примеси в воде, фотохимического разложения на свету. Поэтому вначале раствор нитрата серебра готовят с приблизительной концентрацией, а затем стандартизуют по стандартному раствору хлорида натрия в присутствии хромата калия K_2CrO_4 в качестве индикатора.

Для приготовления 0,1 моль/л раствора нитрата серебра растворяют 17 г кристаллического AgNO_3 в воде в мерной колбе на 1000 мл и доводят объем раствора до метки.

Стандартизацию раствора нитрата серебра проводят по хлориду натрия следующим образом. Точную навеску 0,15 г кристаллического хлорида натрия, дважды перекристаллизованного из воды и выдержанного некоторое время при 250—300 °С, растворяют в 50 мл воды. Полученный раствор титруют стандартизуемым раствором нитрата серебра, приготовленного, как описано выше, в присутствии индикатора — раствора K_2CrO_4 до появления красного осадка хромата серебра.

Стандартизованный раствор нитрата серебра хранят в сосудах из темного стекла с притертыми пробками, в темном месте.

Для приготовления раствора нитрата серебра с концентрацией 0,05 моль/л в мерную колбу на 200 мл вносят 100 мл 0,1 моль/л раствора нитрата серебра, полученного, как описано выше, и доводят водой объем раствора до метки.

Затем проводят стандартизацию этого раствора по хлориду натрия в присутствии индикатора хромата калия следующим образом.

Растворяют в 50 мл воды 0,08 г (точная навеска) хлорида натрия, очищенного и высушенного, как указано выше, и титруют полученный раствор в присутствии индикатора — раствора K_2CrO_4 — до появления красного осадка хромата серебра. Стандартизованный 0,05 моль/л раствор нитрата серебра хранят в сосудах из темного стекла в защищенном от света месте.

Расчет концентрации и титра стандартизованного описанным методом раствора нитрата серебра проводят обычным способом, учитывая, что факторы эквивалентности нитрата серебра и хлорида натрия в данном случае равны единице:

$$\begin{aligned}n(\text{AgNO}_3) &= n(\text{NaCl}), \\c(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3) &= c(\text{NaCl})V(\text{NaCl}), \\c(\text{AgNO}_3) &= c(\text{NaCl})V(\text{NaCl})/V(\text{AgNO}_3), \\T(\text{AgNO}_3) &= c(\text{AgNO}_3)M(\text{AgNO}_3)/1000,\end{aligned}$$

где все обозначения — традиционные.

Разновидности аргентометрии. В зависимости от способа проведения титрования и применяемого индикатора различают 4 метода аргентометрического титрования: метод Гей-Люссака, метод Мора, метод Фанса—Фишера—Ходакова и метод Фольгарда.

Метод Гей-Люссака (1832 г.) — прямое титрование галогенид-ионов стандартным раствором нитрата серебра без индикаторов. Окончание титрования фиксируют визуально по прекращению образования осадка соли серебра и просветлению раствора. Метод дает очень точные результаты; применялся еще для определения атомной массы галогенов и се-

ребра. Требуется известного навыка, сравнительно продолжителен. В настоящее время применяется редко.

Метод Мора (1856 г.) — определение галогенид-ионов прямым титрованием раствором нитрата серебра в присутствии индикатора — раствора хромата калия. Применяется для определения Cl^- , Br^- . Однако метод не позволяет определять I^- и NCS^- , так как при титровании происходит соосаждение хромата калия с осадками AgI или AgNCS .

Определению мешают катионы Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , образующие осадки хроматов, а также анионы PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и другие, дающие осадки солей серебра.

Метод Фаянса (1923 г.) — *Фишера—Ходакова* (1927 г.) — определение галогенид-ионов прямым титрованием раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционных индикаторов — флуоресцеина, эозина и др. (см. выше).

Метод позволяет определять хлориды, бромиды, иодиды, цианиды, тиоцианаты.

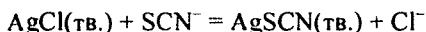
Метод Фольгарда (около 1870 г.) — обратное титрование избытка катионов серебра раствором тиоцианата аммония NH_4NCS или калия KNCS в присутствии индикатора — соли железа(III), обычно, как уже упоминалось выше, — железоммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Применяется для определения галогенид-ионов, CN^- , SCN^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} и в некоторых других случаях.

Для проведения анализа в типичном эксперименте к анализируемому раствору, содержащему определяемые анионы, прибавляют разбавленную азотную кислоту, точно известное избыточное, по сравнению со стехиометрическим, количество стандартного раствора нитрата серебра и несколько капель индикатора — раствора железоммонийных квасцов. Перемешивают смесь и титруют не вступившие в реакцию (остаточные) катионы серебра стандартным раствором тиоцианата аммония или калия до появления розовой окраски раствора (цвет тиоцианатных комплексов железа(III) при низких концентрациях).

Расчет концентрации и титра анализируемого раствора по определяемому аниону проводят, как обычно при обратном титровании.

При определении хлоридов по методу Фольгарда возможен некоторый перерасход титранта — раствора, содержащего тиоцианат-ионы, вследствие протекания реакции между осадком AgCl и тиоцианат-ионами с образованием тиоцианата серебра по схеме:



поскольку растворимость тиоцианата серебра ниже растворимости хлорида серебра, что следует из сравнения величин их произведения растворимости:

$$K_s^0(\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12} < K_s^0(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Для устранения этой трудности либо количественно отделяют раствор от осадка, после чего оттитровывают избыток катионов Ag^+ в фильтрате, либо перед прибавлением титранта, содержащего ионы NCS^- , в колбу для титрования вводят индифферентную органическую жидкость (тяжелее воды), не смешивающуюся с водой, например, нитробензол, слой которой, покрывая осадок, изолирует его от раствора.

Метод Фольгарда позволяет проводить титрование в сильно кислой среде, в которой определению не мешают оксалат- и арсенат-ионы, также образующие с катионами серебра малорастворимые соли серебра. Из кислых растворов осадки этих солей не выделяются.

Применение аргентометрии. Из всех методов осадительного титрования аргентометрия — наиболее распространенный в аналитической практике метод. Его используют в анализе как органических, так и неорганических веществ.

Аргентометрия применяется для анализа таких фармацевтических препаратов, как NaCl , NaBr , KBr , NaI , KI , спиртовых растворов иода, эфедрина гидрохлорида, галогенпроизводных органических веществ (после перевода галогена в ионогенное состояние, например, нагреванием со щелочью) — бромизовала, карбромала, бромкамфоры.

Аргентометрически анализируют барбитураты — производные диоксопиримидина. Анализ основан на том, что однозамещенные соли серебра растворимы, а двузамещенные — нерастворимы в воде. В слабо щелочной среде (в присутствии Na_2CO_3) титруют анализируемый раствор, содержащий определяемый препарат, стандартным 0,1 моль/л раствором нитрата серебра до образования мути, не исчезающей при взбалтывании смеси.

Протекающие реакции можно описать схемой:



где R и R_1 — органические радикалы.

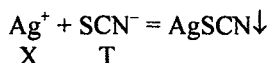
Таким образом, окончание титрования фиксируют безындикаторным методом по появлению осадка двузамещенной соли серебра.

6.8. Тиоцианатометрия

Сущность метода. *Тиоцианатометрия, или тиоцианатометрическое титрование (роданометрия, роданометрическое титрование), — метод титриметрического анализа, основанный на применении стандартного раствора тиоцианата аммония NH_4NCS (или тиоцианата калия KNCS) в качестве реагента, взаимодействующего с определяемым веществом, — обычно с катионами серебра Ag^+ .*

Метод используется для определения серебра в соединениях, содержащих серебро, с применением индикатора Фольгарда — железоаммонийных квасцов $\text{Mn}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в азотнокислой среде (для подавления гидролиза железа(III)), поскольку окрашенные продукты гидролиза затрудняют определение изменения окраски титруемого раствора в КТТ).

В основе метода лежит реакция:



При титровании анализируемого раствора, содержащего определяемые катионы серебра, раствором тиоцианата аммония или калия титруемый раствор окрашивается вблизи ТЭ в красный цвет вследствие образования тиоцианатных комплексов железа(III), обладающих интенсивной красной окраской (см. описание метода Фольгарда в предыдущих разделах).

Метод, как уже отмечалось ранее, позволяет проводить титрование в кислой среде, поскольку тиоцианатные комплексы железа(III) устойчивы в кислых растворах, а образующийся при титровании осадок тиоцианата серебра не растворяется в кислой среде.

Титрование можно проводить в присутствии таких катионов, как Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и др., не образующих осадки с тиоцианат-ионами *в кислой среде*.

Титрант метода. В качестве титранта метода используют водные растворы тиоцианатов аммония NH_4NCS или калия KNCS , обычно с концентрацией 0,1 моль/л.

Раствор титранта вначале готовят приблизительной концентрации, а затем стандартизируют по стандартному раствору нитрата серебра.

Навеску 7,7 г NH_4NCS растворяют в воде в мерной колбе на 1000 мл и доводят водой объем раствора до метки.

Для стандартизации приготовленного раствора NH_4NCS смешивают 25 мл стандартного 0,1 моль/л раствора нитрата серебра, 50 мл воды, 2 мл азотной кислоты и 2 мл раствора индикатора — железоаммонийных квасцов. Смесь титруют раствором тиоцианата аммония, приготовленного, как описано выше, до появления желто-розовой окраски раствора.

Применение тиоцианатометрии. Метод используется для определения серебра в объектах, содержащих серебро, например, в фармацевтических препаратах протаргол, колларгол, в нитрате серебра.

При определении серебра в препаратах, не содержащих ионогенное серебро (т.е. катионы серебра Ag^+), например, в протарголе, предварительно переводят серебро в ионогенное состояние в растворе обработкой серной и азотной кислотами при нагревании. Затем в полученном растворе определяют катионы серебра титрованием стандартным раствором тиоцианата аммония в присутствии индикатора Фольгарда.

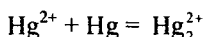
6.9. Меркурометрия

Сущность метода. Меркурометрия, или меркурометрическое титрование, — определение хлоридов и иодидов, основанное на применении в качестве титранта раствора нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в присутствии индикаторов.

В основе метода лежат реакции образования крайне малорастворимых осадков хлорида Hg_2Cl_2 и иодида Hg_2I_2 ртути(I):



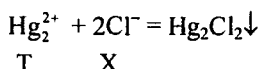
Титрант метода. В качестве титранта метода используют водный раствор нитрата ртути(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ обычно с молярной концентрацией 0,05 моль/л (молярная концентрация эквивалента 0,1 моль/л). Раствор титранта готовят вначале с приблизительно концентрацией путем растворения навески $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 0,2 моль/л растворе азотной кислоты. Поскольку соли ртути(I) могут содержать примеси ртути(II), то ртуть(II) переводят в ртуть(I), прибавив к раствору небольшое количество металлической ртути при перемешивании, после чего смесь оставляют примерно на сутки. При этом ртуть(II) переходит в ртуть(I):



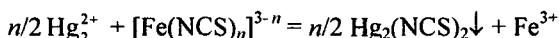
Полученный раствор нитрата ртути(I) стандартизируют по стандартному раствору хлорида натрия в присутствии индикаторов.

Индикаторы метода. В качестве индикаторов метода используют тиоцианатные комплексы железа(III) или дифенилкарбазон.

Тиоцианатные комплексы железа(III) образуются непосредственно в титруемом растворе при введении в него тиоцианата аммония NH_4NCS и нитрата железа(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Тиоцианатные комплексы имеют красный цвет, вследствие чего анализируемый раствор окрашивается в красный цвет, сохраняющийся до конца титрования. В процессе титрования, например, хлорид-ионов, протекает реакция



После достижения ТЭ, когда все хлорид-ионы оттитрованы, первая же порция избытка прибавляемого титранта приводит к разрушению тиоцианатных комплексов железа(III) по схеме



с образованием малорастворимого ($K_s^0 = 3 \cdot 10^{-20}$) тиоцианата ртути(I). При этом красный цвет раствора исчезает.

Для учета количества титранта, израсходованного на реакцию с индикатором, параллельно проводят холостой опыт.

Дифенилкарбазон ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}$ — адсорбционный индикатор. В титруемый раствор он прибавляется перед окончанием титрования. Вблизи ТЭ индикатор окрашивает осадок в интенсивный синий цвет.

Свободный индикатор — кристаллический порошок от желто-оранжевого до оранжевого цвета, нерастворим в воде, растворяется в 95%-ном спирте при нагревании.

Для практического использования готовят 1%-ный раствор дифенилкарбазона в 95%-ном спирте при нагревании. Хранят раствор в склянках из темного стекла. Срок годности раствора индикатора — 15 суток с момента его приготовления.

Достоинства и недостатки метода по сравнению с аргентометрией. Метод позволяет проводить титрование сильно кислых растворов.

Хлорид и иодид ртути(I) гораздо менее растворимы в воде по сравнению с хлоридом и иодидом серебра(I), поэтому на кривых осадительного меркурометрического титрования наблюдается более протяженный скачок по сравнению со скачком на кривых аргентометрического титрования. Соли ртути(I) менее дефицитны и менее дороги, чем соли серебра.

Однако соединения ртути высокотоксичны (!), что ограничивает возможности использования меркурометрии.

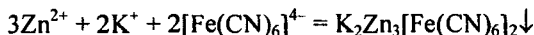
6.10. Гексацианоферратометрия

Сущность метода. Гексацианоферратометрия, или гексацианоферратометрическое титрование, — метод определения катионов металлов с использованием в качестве реагента стандартного раствора гексацианоферрата(II) калия (ферроцианида калия) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Метод основан на использовании реакций образования малорастворимых ферроцианидов металлов. Титрование проводят в присутствии индикаторов.

Так, например, катионы цинка Zn^{2+} в солях цинка определяют гексацианоферратометрически путем титрования анализируемого раствора,

содержащего катионы цинка, раствором ферроцианида калия в кислой среде. При этом протекает реакция:



Титрование проводят *медленно*, при перемешивании раствора в присутствии окислительно-восстановительного индикатора дифениламина ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ и феррицианида калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вблизи ТЭ наблюдается изменение окраски титруемого раствора от сине-фиолетовой до салатовой.

В рассматриваемом случае роль индикатора дифениламина и добавок феррицианида калия сводится к следующему.

При добавлении в исходный анализируемый раствор окислительно-восстановительного индикатора дифениламина и небольшого количества феррицианида калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ железо(III) феррицианид-иона окисляет индикатор дифениламин, переводя его в окрашенную сине-фиолетовую форму; исходный анализируемый раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет. После достижения ТЭ первая избыточная порция титранта — раствора ферроцианида калия — увеличивает концентрацию ферроцианид-ионов — восстановленной формы редокс-пары $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, понижая реальный окислительно-восстановительный потенциал этой редокс-пары, соответствующий потенциалу раствора, до значения, при котором окрашенная форма индикатора переходит в бесцветную. Титруемый раствор принимает окраску соединений железа. Визуально это фиксируется как переход цвета титруемого раствора из сине-фиолетового в салатовый (или синеваато-салатовый).

Титрование вблизи ТЭ проводят медленно, при перемешивании раствора, так как при быстром образовании осадка катионы цинка адсорбируются на его поверхности и сосаждаются с ним, что приводит к преждевременной фиксации «ложной КТТ».

Титрант метода. В качестве титранта для прямого титрования применяют стандартный раствор ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Титрант готовят вначале с приблизительной концентрацией, а затем стандартизируют по стандартному раствору перманганата калия в сернокислой среде на основе реакции



в присутствии индикатора — метилового фиолетового. Вблизи ТЭ наблюдается изменение окраски титруемого раствора от желто-зеленой до красно-коричневой.

Титрант хранят в темной посуде в защищенном от света месте.

Определение конца титрования. Для индикации КТТ в гексацианоферратометрии используют дифениламин — при определении Zn^{2+} , Mn^{2+} и др.; 3,3-диметилнафтизин — при определении Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и др.; ализариновый красный S — при определении Zn^{2+} ,

Pb^{2+} , Th^{4+} ; дифенилкарбазон — при определении Cd^{2+} и некоторые другие индикаторы (металлохромные, иодид-крахмальную бумагу).

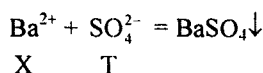
Иногда для определения КТТ применяют безындикаторный способ, визуально фиксируя конец титрования по началу пептизации осадка. Так поступают при определении Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} и в ряде других случаев.

Применение гексацианоферратометрии. Возможности метода — очень широкие. Можно определять многие катионы: K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Pb^{2+} , Th^{4+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и др. Способом косвенного титрования определяют ортофосфат-ионы PO_4^{3-} .

6.11. Сульфатометрия

Сущность метода. Сульфатометрия, или сульфатометрическое титрование, — метод определения катионов бария Ba^{2+} в солях бария путем титрования их стандартным раствором серной кислоты.

В основе метода лежит реакция осаждения катионов бария в виде малорастворимого осадка сульфата бария ($K_s^0 = 1,08 \cdot 10^{-10}$):



Окончание титрования фиксируют индикаторным методом.

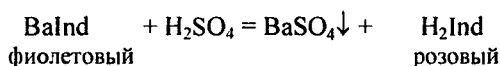
Титранты метода. Титранты — стандартные растворы серной кислоты (обычно с молярной концентрацией 0,05 моль/л), нитрата бария, хлорида бария.

Раствор серной кислоты готовят и стандартизуют так же, как и в методе кислотнo-основного титрования.

Растворы солей бария стандартизуют по стандартному раствору серной кислоты.

Индикаторы метода. Применяют металлохромные индикаторы из группы азокрасителей — нитромазо (нитроортаниловый С), ортаниловый А. Эти индикаторы (H_2Ind) в растворе окрашены в розовый цвет, а их комплексы с катионами бария — в фиолетовый.

При титровании растворов, содержащих катионы бария, раствором серной кислоты первоначальная фиолетовая окраска раствора, обусловленная присутствием комплексов бария с индикатором, вблизи ТЭ переходит в розовую вследствие разрушения комплексов при их взаимодействии с титрантом — серной кислотой:



Способы проведения титрования. Катионы бария определяют прямым титрованием анализируемого раствора, содержащего эти катионы, стандартным раствором серной кислоты в присутствии индикаторов.

Можно определять также серную кислоту и сульфаты, титруя анализируемый раствор, содержащий сульфат-ионы, стандартным раствором соли бария до изменения окраски раствора из розовой в фиолетовую. В таком случае метод называется *бариметрия*.

Достоинства метода. Использование данного метода для определения бария или сульфатов вместо гораздо более трудоемкого и продолжительного классического гравиметрического метода ускоряет и упрощает проведение анализа.

6.12. Индикаторные ошибки осадительного титрования

Систематические ошибки осадительного титрования обусловлены, во-первых, растворимостью осадка, образующегося при взаимодействии титранта с определяемыми ионами, вследствие чего некоторое количество осаждаемых определяемых ионов остается в растворе, и, во-вторых, индикаторной ошибкой, вызванной присутствием в КТТ избыточного количества титранта-осадителя в результате некоторого перетитрования раствора, так как часть титранта расходуется на взаимодействие с индикатором после ТЭ.

Ошибки, связанные с растворимостью осадка в ТЭ, можно учесть, зная произведение растворимости этого осадка. Как указывалось в разделе 6.2, в осадительном титровании используют только такие реакции осаждения, когда определяемые ионы переходят в ТЭ в осадок не менее чем на 99,99%, т.е. ошибка титрования, обусловленная растворимостью осадка, не должна превышать 0,01%.

Перерасход титранта за счет его взаимодействия с индикатором на практике при необходимости учитывают, проводя холостое титрование раствора того же объема, что и анализируемый, содержащего в том же количестве индикатор и суспензию инертного вещества, например, карбоната кальция (имитация осадка), но не содержащего осаждаемые определяемые ионы.

Проведем количественную оценку индикаторной ошибки осадительного титрования.

Пусть n — стехиометрическое количество титранта, израсходованное на титрование определяемых ионов в ТЭ; Δn — избыточное (по сравнению со стехиометрическим) количество титранта в КТТ. Тогда по определению относительная индикаторная ошибка X осадительного титрования будет равна (в процентах):

$$X = \Delta n \cdot 100\%/n.$$

Таким образом, в данном случае индикаторная ошибка X осадительного титрования определяется как доля (в процентах) избыточного титранта от его стехиометрического количества.

Очевидно, что

$$\Delta n = c(T)[V(X) + V(T)],$$

где $c(T)$ — концентрация активного вещества титранта в титруемом растворе в КТТ, $V(X)$ — исходный объем анализируемого раствора, $V(T)$ — общий объем прибавленного титранта.

В расчетах примем, что объем прибавленного титранта в ТЭ и в КТТ — один и тот же и равен $V(T)$. В данном случае это допущение не приводит к заметной ошибке расчета в силу незначительности различия объемов титранта в ТЭ и в КТТ. Тогда

$$n = c'(T)V(T),$$

где $c'(T)$ — концентрация исходного раствора титранта.

Окончательно для расчета X получаем формулу (6.1):

$$X = c(T)[V(X) + V(T)] \cdot 100\%/c'(T)V(T). \quad (6.1)$$

Концентрацию $c(T)$ активного вещества титранта можно вычислить с учетом известной концентрации и природы индикатора.

В случае осадительного индикатора величину $c(T)$ рассчитывают, исходя из произведения растворимости осадка, образуемого индикатором с титрантом, поскольку выпадение такого осадка начинается тогда, когда ионное произведение превышает произведение растворимости.

Так, при использовании argentометрического метода Мора в титруемый раствор вводят в качестве индикатора хромат калия K_2CrO_4 , который после ТЭ образует с активным веществом титранта — нитратом серебра $AgNO_3$ — красный осадок хромата серебра Ag_2CrO_4 . Концентрацию $[Ag^+]$ — избыточного активного вещества титранта в КТТ можно рассчитать из величины произведения растворимости хромата серебра:

$$K_s^o(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12},$$

$$[Ag^+] = (1,1 \cdot 10^{-12} / [CrO_4^{2-}])^{1/2}.$$

Зная концентрацию хромат-ионов в титруемом растворе, можно вычислить концентрацию $[Ag^+]$ и, подставив численное значение $[Ag^+]$, равное $c(T)$, в формулу (6.1), найти величину относительной индикаторной ошибки осадительного титрования.

Из рассмотренного примера следует, что чем больше концентрация хромат-ионов в КТТ, тем ниже концентрация $[Ag^+]$ катионов серебра и,

* Иногда X определяется как доля избыточного титранта не от его стехиометрического количества, а от общего количества прибавленного титранта в КТТ.

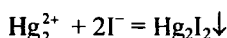
следовательно, меньше относительная индикаторная ошибка X . Однако слишком высокую концентрацию индикатора создавать не следует, так как более интенсивная собственная желтая окраска хромат-ионов будет затруднять фиксацию момента начала образования красного осадка хромата серебра.

6.13. Примеры и задачи к гл. 6

6.13.1. Примеры

1. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента нитрата ртути(II) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ при определении иодид-ионов методом осадительного меркурометрического титрования.

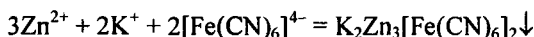
Решение. При меркурометрическом титровании иодид-ионов протекает реакция с образованием осадка иодида ртути(I):



В соответствии со стехиометрией реакции фактор эквивалентности ртути(II) Hg_2^{2+} равен $1/2$. Следовательно, молярная масса эквивалента нитрата ртути(II) в данной реакции равна:

$$M[\frac{1}{2}\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2] = M[\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2]/2 = 525,19/2 = 262,595.$$

2. В объеме $V = 1$ л водного раствора ферроцианида калия содержится $m = 3,6835$ г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор используют в качестве титранта для определения цинка в форме $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ методом осадительного гексацианоферратометрического титрования по схеме:



Рассчитайте для указанного раствора молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр и титриметрический фактор пересчета по катионам цинка.

Решение. 1) Рассчитаем молярную концентрацию раствора c :

$$c = m/MV = 3,6835/368,35 \cdot 1 = 0,0100 \text{ моль/л,}$$

где $M = 368,35$ г/моль — молярная масса безводного ферроцианида калия.

2) Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента c_1 раствора. В соответствии с уравнением реакции фактор эквивалентности для ферроцианида калия равен $f = 2/3$. Следовательно:

$$c_1 = m/M(2/3) \cdot V,$$

где $M(2/3)$ — молярная масса эквивалента ферроцианида калия, равная $M(2/3) = 245,5666$ г/моль.

Тогда:

$$c_1 = 3,6835/245,5666 \cdot 1 = 0,0150 \text{ моль/л.}$$

3) Рассчитаем титр T раствора:

$$T = cM \cdot 10^{-3} = 0,1 \cdot 368,35 \cdot 10^{-3} = 0,036835 \text{ г/мл.}$$

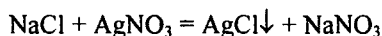
4) Рассчитаем титриметрический фактор пересчета по катионам цинка.

В соответствии с уравнением реакции фактор эквивалентности для катионов цинка равен $f = 3/2$. Следовательно:

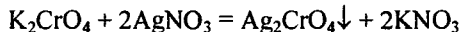
$$t\{K_4[Fe(CN)_6]/Zn^{2+}\} = c_1 M(3/2 Zn) \cdot 10^{-3} = 0,0150 \cdot 98,085 \cdot 10^{-3} = 0,001471 \text{ г/мл.}$$

3. Определите индикаторную ошибку осадительного титрования 20 мл раствора хлорида натрия стандартным раствором нитрата серебра с концентрацией 0,0500 моль/л в присутствии индикатора — хромата калия с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Произведение растворимости хромата серебра равно $1,1 \cdot 10^{-12}$.

Решение. При титровании протекает реакция



После того, как прореагируют все хлорид-ионы, избыточный титрант образует с индикатором — хроматом калия — красный осадок хромата серебра:



В этот момент титрование заканчивают.

Относительная ошибка осадительного титрования X в данном случае обусловлена избыточным количеством Δn титранта, перерасходованного в КТТ, по сравнению с требуемым стехиометрическим количеством n , необходимым для осаждения хлорид-ионов:

$$X = \Delta n \cdot 100/n, \%$$

Очевидно, что

$$n = c(AgNO_3) V(AgNO_3) = 0,05 \cdot 0,02 = 0,0010 \text{ моль/л.}$$

Полагая, что объем израсходованного титранта в КТТ равен его объему в ТЭ, имеем:

$$\Delta n = c[V(NaCl) + V(AgNO_3)] = c(0,20 + 0,20) = 0,040c \text{ моль,}$$

где c — концентрация титранта — нитрата серебра в КТТ, равная концентрации катионов серебра, которую находим из произведения растворимости хромата серебра:

$$K_s^\circ(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = c^2 [CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-12},$$

$$c = (1,1 \cdot 10^{-12} / [CrO_4^{2-}])^{1/2}.$$

Концентрация хромат-ионов равна концентрации хромата калия:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Следовательно:

$$c = (1,1 \cdot 10^{-12} / 10^{-3}) = 3,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Теперь находим индикаторную ошибку X :

$$X = 0,040 \cdot 3,32 \cdot 10^{-5} \cdot 100/0,001 \approx 0,13\%.$$

Таким образом, перерасход титранта по сравнению со стехиометрическим составляет 0,13%.

6.13.2. Задачи

1. Рассчитайте молярную массу эквивалента ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при определении цинка методом осадительного гексацианоферратометрического титрования, если в результате реакции образуется $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. *Ответ:* 245,5666 г/моль.

2. При argentометрическом определении хлорид-ионов на титрование 20 мл раствора хлорида натрия затрачено 18 мл стандартизованного раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,0459 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию, титр раствора хлорида натрия и массу хлорида натрия в растворе. *Ответ:* 0,0413 моль/л; 0,002414 г/мл; 0,0483 г.

3. Азотнокислый раствор нитрата серебра объемом 20 мл оттитровали стандартным 0,0500 моль/л раствором тиоцианата аммония NH_4NCS в присутствии индикатора — железоаммонийных квасцов — до появления розовой окраски раствора. На титрование израсходовано 21,45 мл титранта. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу серебра(I) в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0536 моль/л; 0,005784 г/мл; 0,1157 г.

4. При стандартизации раствора нитрата серебра по стандартному раствору хлорида натрия на титрование 20 мл раствора нитрата серебра в присутствии индикатора — хромата калия — затрачено 19,85 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,0512 моль/л. Вычислите молярную концентрацию, титр и массу нитрата серебра в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0508 моль/л; 0,008632 г/мл; 0,1726 г.

5. Из исходного анализируемого раствора иодида калия объемом 100 мл отобрали аликвоту 20 мл и оттитровали стандартным 0,0238 моль/л раствором нитрата серебра в присутствии адсорбционного индикатора эозината натрия до окрашивания осадка в красный цвет. На титрование израсходовали 19,68 мл раствора нитрата серебра. Определите концентрацию, титр и массу иодида калия в исходном анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0234 моль/л; 0,003888 г/мл; 0,3888 г.

6. Из 100 мл исходного анализируемого раствора, содержащего соль цинка, отобрали аликвоту 25 мл, подкислили ее серной кислотой, прибавили небольшое количество индикатора дифениламина, феррицианида калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и медленно, при перемешивании оттитровали катионы цинка Zn^{2+} стандартным раствором ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с молярной концентрацией 0,0518 моль/л до перехода окраски раствора из фиолетовой в салатовую. На титрование израс-

ходовано 15,45 мл раствора титранта. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу катионов цинка в исходном анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0480 моль/л; 0,003140 г/мл; 0,3140 г.

7. При argentометрическом определении содержания эфедрина гидрохлорида в 5%-ном растворе препарата отобрали 2 мл исходного раствора, прибавили 10 мл воды, несколько капель уксусной кислоты, раствора индикатора бромфенолового синего. Полученный зеленовато-желтый раствор, содержащий хлорид-ионы, оттитровали стандартным 0,0500 моль/л раствором нитрата серебра до перехода окраски раствора и осадка в фиолетовую. На титрование затрачено 4,86 мл раствора нитрата серебра с титриметрическим фактором пересчета по эфедрина гидрохлориду, равным 0,01009 г/мл. Рассчитайте массу эфедрина гидрохлорида в 1 мл исходного раствора и отклонение (в процентах) от регламентируемого содержания. *Ответ:* 0,0490 г; 2%.

8. Для определения бромид-ионов методом обратного argentометрического титрования приготовили 50 мл раствора бромида калия. К 15 мл данного раствора прибавили 20 мл стандартного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,0500 моль/л. Избыток катионов серебра, не вступивших в реакцию с бромид-ионами, оттитровали 4,50 мл стандартного раствора тиоцианата аммония с концентрацией 0,0511 моль/л. Рассчитайте молярную концентрацию, титр и массу бромида калия в исходном анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0513 моль/л; 0,006105 г/мл; 0,3053 г.

9. Определите индикаторную ошибку осадительного титрования, если на титрование 20 мл раствора бромида калия израсходовано 20 мл стандартного раствора нитрата серебра с концентрацией 0,1000 моль/л в присутствии индикатора — хромата калия с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. *Ответ:* 0,21% (такой процент титранта перерасходован в КТТ).

10. Раствор бромида калия объемом 20,00 мл с концентрацией 0,0500 моль/л оттитровали стандартным раствором нитрата серебра той же концентрации. Рассчитайте величину $pBr = -\lg c(Br^-)$ при прибавлении к титруемому раствору 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 и 20,10 мл титранта. Произведение растворимости бромида серебра равно $5,3 \cdot 10^{-13}$. *Ответ:* 3,90; 4,60; 6,14; 7,68; 8,37.

11. Раствор нитрата серебра объемом 20,00 мл с концентрацией 0,1000 моль/л оттитровали стандартным раствором хлорида натрия с той же концентрацией. Рассчитайте величину $pAg = -\lg c(Ag^+)$ при прибавлении к титруемому раствору 19,90; 19,98; 20,00; 20,02 и 20,10 мл раствора титранта. Произведение растворимости хлорида серебра равно $1,78 \cdot 10^{-10}$. *Ответ:* 3,60; 4,30; 4,88; 5,45; 6,15.

... для того, чтобы усовершенствовать ум,
надо больше размышлять, чем заучивать.

*Рене Декарт (1596 — 1650) — француз-
ский ученый, философ*

Глава 7

Титрование (кислотно-основное) в неводных средах

7.1. Ограничение возможностей методов титрования в водных растворах

Вода — наиболее распространенный и доступный растворитель. Рассмотренные в предыдущих главах титриметрические методы количественного химического анализа основаны на использовании воды в качестве растворителя: водный анализируемый раствор титруют водным же раствором титранта. Однако титрование в водной среде имеет свои ограничения. В случае кислотно-основного титрования такими ограничениями являются, по крайней мере, следующие.

1) В водных растворах очень слабые кислоты и основания ($pK > 7$) не титруются. На кривых титрования таких кислот и оснований скачок практически отсутствует, поэтому невозможно подобрать соответствующий индикатор для фиксации КТТ.

2) Если в водном растворе присутствует смесь кислот, у которых разница в показателях констант кислотной диссоциации ΔpK_a составляет величину, меньшую четырех единиц ($\Delta pK_a < 4$), то такие кислоты раздельно не титруются.

3) Сильные кислоты (или сильные основания), совместно присутствующие в водном растворе, раздельно не титруются. Так, например, если в водном растворе одновременно содержатся сильные хлороводородная, азотная и серная кислоты, то все они диссоциируют практически полностью, отщепляя протоны с образованием ионов гидроксония H_3O^+ . При титровании смеси сильных кислот раствором сильного основания все ионы гидроксония оттитровываются одинаково, независимо от того, при диссоциации какой сильной кислоты они образуются. В результате на кривой титрования смеси сильных кислот сильным основанием наблюда-

ется только один скачок. Поэтому можно определить только их суммарное содержание.

4) Многие вещества обладают незначительной растворимостью в воде (но могут растворяться в каких-то других растворителях). Титрование таких веществ в водных растворах невозможно.

7.2. Сущность метода кислотно-основного титрования в неводных средах

Указанные выше ограничения методов титрования в водных растворах часто удается преодолеть при использовании методов титрования в неводных средах (в неводных растворах).

В дальнейшем мы ограничимся кратким рассмотрением основ только наиболее распространенного метода *кислотно-основного* титрования в неводных средах, хотя неводные растворители можно применять и в других титриметрических методах, например, при иодиметрическом определении воды по Фишеру (см. выше главу 4).

Титрование в неводных средах, или неводное титрование, — такое титрование, при котором средой служит неводный растворитель с минимальным содержанием воды. В качестве неводных растворителей применяют обычно обезвоженные (преимущественно органические) жидкости — индивидуальные вещества или их смеси, например: ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, диоксан, кислоты (уксусная, муравьиная), уксусный ангидрид, метилэтилкетон, нитрометан, пиридин, спирты (метанол, изопропанол, третичный бутиловый спирт), этилендиамин и другие.

Окончание титрования при использовании неводных растворителей фиксируют либо визуальным индикаторным методом, либо, что предпочтительнее, потенциометрически (методом потенциометрического титрования).

Метод — фармакопейный, широко используется в количественном анализе многих лекарственных препаратов и включен во все известные фармакопей.

Применение неводного титрования расширяет возможности титриметрического анализа.

Многие органические вещества, не растворимые в воде, хорошо растворяются в различных органических растворителях, что позволяет определять их титриметрическими методами.

Силу слабых в водных растворах кислот и оснований можно увеличить подбором растворителя, в котором их титрование становится возможным.

Применение растворителей, понижающих силу кислот и оснований по сравнению с их водными растворами, позволяет раздельно титровать

такие кислоты, которые являются сильными в водных растворах, например, смесь хлороводородной HCl и хлорной HClO_4 кислот.

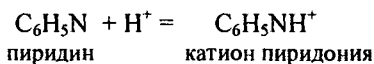
7.3. Растворители, применяемые в неводном кислотном-основном титровании

Классификация растворителей, используемых в неводном кислотном-основном титровании. По своим кислотно-основным свойствам, т.е. (в рамках протолитической теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури) по способности отдавать или присоединять протоны, растворители разделяют на *апротонные и протонные (протолитические)*.

Апротонные растворители не проявляют кислотно-основных свойств. Молекулы таких веществ не отдают и не присоединяют протоны. К их числу относятся бензол, толуол, гексан, четыреххлористый углерод, хлороформ и некоторые другие. Апротонные растворители мало влияют на кислотно-основные свойства растворенных в них веществ.

Протонные, или протолитические, растворители обладают выраженными кислотно-основными свойствами. Молекулы подобных растворителей способны отдавать или присоединять протоны. При *таком* определении протонных растворителей к ним могут относиться как жидкости, молекулы которых сами содержат способные к отщеплению протоны, так и жидкости, молекулы которых не содержат протоны, которые могли бы отщепляться при ионизации молекулы растворителя.

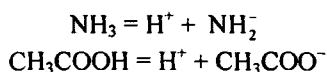
Так, молекула пиридина $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, являющегося органическим основанием, может присоединять протон, образуя катион пиридония (пиридиния) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$:



хотя молекула пиридина не имеет собственных протонов, способных к ионизации в значительной степени в обычных условиях, т.е. не может проявлять свойства кислоты (отдавать протоны). Тем не менее, в границах рассматриваемой классификации жидкий пиридин как растворитель относится к протонным растворителям, поскольку может присоединять протоны от растворенных в нем веществ.

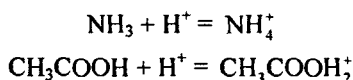
Молекулы таких веществ, как жидкий аммиак или безводная жидкая уксусная кислота, имеют протоны, которые могут отщепляться с образованием соответственно амид-анионов NH_2^- и ацетат-ионов CH_3COO^- :

* Существуют и иные подходы к классификации растворителей.



В этом случае аммиак и уксусная кислота выступают в роли кислоты по Бренстеду—Лоури.

Молекулы тех же веществ способны и присоединять протоны, давая соответственно катионы аммония NH_4^+ и ацетония $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$:

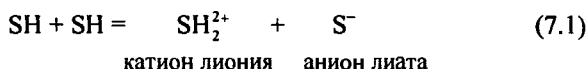


В этом случае аммиак и уксусная кислота выступают в роли основания по Бренстеду—Лоури.

Такие растворители, молекулы которых обладают способностью принимать и отдавать протоны, называют *амфипротными* (*амфолитными*, *амфотерными*).

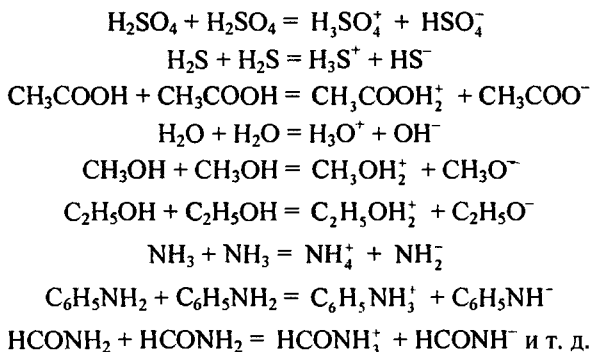
Амфипротные растворители подвергаются *автопротолизу*.

В общем случае реакцию автопротолиза можно представить в виде:



где SH — условное обозначение молекулы растворителя (сольвента). При этом катионы SH_2^{2+} называют катионами *лиония* (или просто *лионием*), а анионы S^- — анионами *лиата* (или просто *лиатом*).

Примерами реакций автопротолиза в чистых жидких растворителях могут служить равновесия:



Равновесие автопротолиза (7.1) — это химическое равновесие, для которого можно выразить концентрационную константу равновесия K в виде:

$$K = [\text{SH}_2^{2+}][\text{S}^-]/[\text{SH}]^2.$$

Поскольку в чистом жидком растворителе концентрация самого растворителя постоянна, т.е. $[\text{SH}]^2 = \text{const}$, то

$$K[\text{SH}]^2 = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-] = \text{const}.$$

Вводя обозначение $K[\text{SH}]^2 = K_{\text{SH}}$, получаем:

$$K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]. \quad (7.2)$$

Величина K_{SH} называется *константа автопротолиза* или *ионное произведение* (иногда ее обозначают символами K_s или K_i); она равна произведению равновесных концентраций ионов лиония и лиата в чистом растворителе. Как и всякая константа химического равновесия, константа автопротолиза зависит от природы растворителя и температуры. Очевидно, что для воды константа автопротолиза — это ионное произведение воды $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$.

Как известно, для водных растворов

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) \approx -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

и для чистой воды при комнатной температуре

$$\text{pH} = \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w/2 = 14/2 = 7.$$

В неводных растворителях, не содержащих воды, ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксид-ионы OH^- отсутствуют, поэтому кислотно-основные свойства неводных растворителей и растворов уже нельзя характеризовать величинами pH или pOH в обычном смысле. Поскольку, однако, ион лиония SH_2^+ представляет собой протон, сольватированный молекулой данного растворителя ($\text{SH} \cdot \text{H}^+$), подобно иону гидроксония H_3O^+ , представляющему собой протон, гидратированный молекулой воды ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$), то для неводных растворителей можно ввести величину

$$\text{pSH}_2^+ = -\lg [\text{SH}_2^+].$$

Иногда ее также условно обозначают символом pH:

$$\text{pH} = \text{pSH}_2^+ = -\lg [\text{SH}_2^+].$$

Величина pOH для неводных растворителей теряет смысл.

Поскольку константы автопротолиза для различных амфипротных растворителей неодинаковы и не совпадают с ионным произведением воды, то и условные величины pH, соответствующие чистому растворителю, т.е. точке нейтральности среды в данном растворителе, равные

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{SH}}/2,$$

также неодинаковы для разных растворителей и воды.

В табл. 7.1 приведены в качестве примера значения констант автопротолиза и условные величины pH точки нейтральности среды для некоторых растворителей при комнатной температуре (в случае жидкого аммиака — при температуре — 50 °C).

Таблица 7.1. Показатели констант автопротолиза (ионного произведения) pK_{SH} и условные значения pH нейтральной среды некоторых растворителей при 20—25 °C

Растворитель	pK_{SH}	$pH = pK_{SH}/2$
Вода	14,00	7
Серная кислота	3,62	1,81
Муравьиная кислота	6,2	3,1
Уксусная кислота	14,44	7,22
Уксусный ангидрид	14,5	7,25
Этилендиамин	15,3	7,65
Формамид	16,7	8,35
Метанол	16,7	8,35
Пропиленгликоль	16,8	8,4
Этанол	19,1	9,55
<i>n</i> -Бутанол	20,05	10,025
Изопропанол	22,0	11,0
Диметилацетамид	23,95	11,975
Нитрометан	24,0	12,0
Метилэтилкетон	25,7	12,85
Ацетон	25,9	12,45
трет-Бутанол	26,8	13,4
Аммиак (–50 °C)	32,52	16,26

Из данных табл. 7.1 следует, что если для водных растворов нейтральной среде при комнатной температуре соответствует значение $pH = 7$, то для безводной серной кислоты — значение $pH = 1,81$, для метанола — 8,35, для этанола — 9,55, для жидкого аммиака при –50 °C — величина 16,26 и т.д.

В зависимости от доминирующих свойств молекул протонного растворителя отдавать протоны растворенному веществу, присоединять протоны от растворенного вещества или практически не отдавать и не присоединять протоны, протолитические растворители подразделяют на *протогенные, протофильные и нейтральные*.

Протогенные (кислые, кислотные) растворители — такие растворители, у которых доминирует способность отдавать протоны растворенному веществу, т.е. они обладают протоно-донорными (кислотными) свойствами. К растворителям этого типа относятся безводные серная, муравьиная, уксусная, пропионовая кислоты, жидкий фтористый водород H_2F_2 и некоторые другие. Такие растворители *повышают силу растворенных в них оснований и понижают силу растворенных в них кислот*.

Так, например, хлороводородная, бромоводородная, хлорная, азотная кислоты являются сильными кислотами в водных растворах; однако они становятся слабыми в безводной (так называемой «ледяной») уксусной кислоте.

В безводной жидкой муравьиной кислоте увеличивается по сравнению с водными растворами сила таких оснований, как анилин, кофеин и другие.

Протофильные (основные) растворители — такие растворители, у которых доминирует способность принимать протоны — присоединять протоны от растворенных в них веществ, т.е. они обладают протоно-акцепторными (основными) свойствами. К таким растворителям относятся жидкие аммиак, амины (например, *n*-бутиламин), формамид, пиридин, этилендиамин, диметилформамид и некоторые другие. Растворители этого типа *понижают силу растворенных в них оснований и повышают силу растворенных в них кислот*.

Так, уксусная кислота в водном растворе — слабая кислота, тогда как в жидком аммиаке она становится сильной.

Нейтральные растворители — такие растворители, которые обладают примерно одинаковой способностью принимать протоны от растворенных в них веществ и отдавать протоны растворенным в них веществам. К таким растворителям относятся метанол, этанол, изопропанол, трет-бутанол, ацетон, метилэтилкетон, диоксан, нитрометан, диметилсульфоксид, ацетонитрил и некоторые другие.

В табл. 7.2 приведены показатели констант кислотной диссоциации некоторых кислот в различных растворителях (в научной литературе у разных авторов встречаются различающиеся между собой численные значения приведенных в табл. 7.2 величин). Данные табл. 7.2 иллюстрируют влияние природы растворителей на кислотно-основные свойства растворенных в них веществ.

Нивелирующее и дифференцирующее действие растворителей. Из вышеизложенного следует, что растворители могут влиять на кислотно-основные свойства растворенных в них веществ.

Нивелирующее действие растворителя проявляется в выравнивании силы растворенных в нем протолитов. Нивелирующее действие оказывают протофильные растворители на силу растворенных в них кислот. Так, хлорная и хлороводородная кислоты в водных растворах — сильные, а уксусная кислота — слабая. В растворе протофильного растворителя — жидкого аммиака — все эти три кислоты становятся сильными, включая и уксусную кислоту.

Аналогично в растворах этилендиамина и уксусная, и хлорная кислоты являются сильными.

Протогенные растворители могут оказывать нивелирующее действие на растворенные в них основания. Например, в водных растворах гидроксид натрия NaOH — сильное основание (щелочь), а аммиак — слабое. В растворе же протогенного растворителя — безводной серной кислоты — оба основания становятся сильными.

Таблица 7.2. Значения показателя константы K_a диссоциации кислот
 $pK_a = -\lg K_a$ в растворах некоторых растворителей
 при комнатной температуре

Кислота	pK_a					
	Вода	Метанол	Этанол (95%)	Ацетон	Нитро- метан	Уксусная кислота
HClO_4				2,90		2,7*
H_2SO_4 (pK_1)	1,94	1,44			5,10	4,2**
HCl	0,8	1,05	1,95	8,90	8,10	5,30***
HBr	0,2					4,4
HNO_3	0,2	3,17	3,75		8,80	9,4****
HCOOH	3,75	9,15				
CH_3COOH	4,76	9,70	10,41	12,55	20,50	14,44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4,20	9,52	10,13	11,95	19,50	
Салициловая	2,97	7,90	8,60	9,53		
Винная (pK_1)	3,04	7,40				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10,0	14,2			25,7	
<i>o</i> -Нитрофенол	7,17			13,82	21,4	
<i>n</i> -Нитрофенол	7,15	11,0	11,0	13,52	20,1	
Пикриновая	0,38	4,80	3,93	3,17	10,5	

* По другим данным 3,8.

** По другим данным 6,2 или 7,2.

*** По другим данным 6,9 или 8,55.

**** По другим данным 7,4.

Дифференцирующее действие растворителя проявляется в увеличении различий в силе растворенных в нем протолитов. Такие растворители используют для раздельного титрования смесей кислот или оснований, поскольку различия в показателях констант кислотности или основности веществ, растворенных в подобных растворителях, возрастают по сравнению с водными растворами, вследствие чего становится возможным их раздельное титрование.

Так, в водном растворе хлорная и хлороводородная кислоты — сильные. В растворе же безводной уксусной кислоты они становятся слабыми с различной силой: для HClO_4 $K_a \approx 10^{-4}$; для HCl $K_a \approx 10^{-7}$.

В безводной уксусной кислоте сила неорганических кислот понижается в следующей последовательности: HClO_4 , HBr , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . Наиболее сильной кислотой является хлорная кислота, наиболее слабой — азотная. Поэтому при проведении титрования оснований в среде безводной уксусной кислоты в качестве титранта предпочитают выбирать раствор хлорной кислоты как наиболее сильной.

Влияние диэлектрической проницаемости растворителя. Диэлектрическая проницаемость ϵ характеризует способность растворителя

уменьшать силу электростатического взаимодействия заряженных частиц по сравнению с вакуумом. Чем больше величина диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) растворителя, тем меньше сила электростатического притяжения между катионом и анионом растворенного вещества, тем более глубоко должна протекать его электролитическая диссоциация.

Так, для двух растворителей примерно одинаковой основности — воды и этанола — диэлектрическая проницаемость различна: при комнатной температуре для воды она равна 78,25, а для этанола — 24,25. Следовательно, в воде диссоциация электролита должна протекать более глубоко, чем в этаноле. Действительно, константа кислотной диссоциации уксусной кислоты в воде равна $\sim 10^{-5}$, тогда как в этаноле — около 10^{-10} , т.е. в воде диссоциация уксусной кислоты протекает в большей степени, чем в этаноле.

Однако *простая* корреляция между константами диссоциации растворенных веществ и диэлектрической проницаемостью растворителей наблюдается не всегда в силу сложности процесса диссоциации, который не сводится лишь к уменьшению силы электростатического взаимодействия между катионом и анионом.

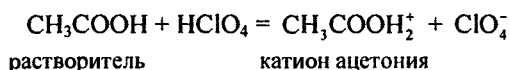
Тем не менее, учитывая ту большую роль, которую играет изменение электростатического взаимодействия между катионом и анионом диссоциирующего вещества под влиянием растворителя, можно говорить о том, что в общем случае *для повышения силы слабого электролита следует выбирать растворитель с большей величиной диэлектрической проницаемости.*

В растворах растворителей с малой диэлектрической проницаемостью катион и анион растворенного вещества, возникающие в начальном акте электролитической диссоциации (ступень ионизации), все еще удерживаются силами электростатического притяжения друг около друга, образуя *ионную пару*. В дальнейшем эта ионная пара распадается на катион и анион вследствие взаимодействий с окружающими частицами (ступень полной диссоциации). Увеличение диэлектрической проницаемости растворителя способствует понижению устойчивости и распаду ионной пары, что приводит к росту силы растворенного электролита.

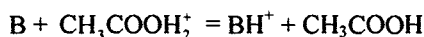
7.4. Полнота протекания кислотно-основных реакций в неводных растворителях

Титрование слабого основания сильной кислотой. Рассмотрим пример — титрование слабого основания В раствором хлорной кислоты HClO_4 в среде безводной уксусной кислоты.

В исходном растворе титранта — хлорной кислоты HClO_4 в безводной уксусной кислоте — устанавливается равновесие:



В процессе титрования при прибавлении титранта к раствору титруемого слабого основания катион ацетония реагирует с этим основанием:



В результате основание протонируется (присоединяет протон) и вновь образуется (регенерируется) молекула растворителя — уксусной кислоты.

Концентрационную константу K' вышеприведенного равновесия можно выразить следующим образом:

$$K' = \frac{[\text{BH}^+][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]}$$

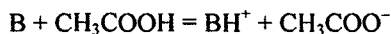
Поскольку $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{const}$, то

$$\frac{K'}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]} = K = \text{const.}$$

Таким образом, для константы K рассматриваемого равновесия получаем:

$$K = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}_2^+]}. \quad (7.3)$$

В среде безводной уксусной кислоты основание B подвергается ионизации:



с константой основности, равной:

$$K'_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{B}][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{const.},$$

$$K'_B[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{BH}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{B}]} = K_B = \text{const.},$$

поскольку $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{const}$. Таким образом,

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{B}]}.$$

Умножим и разделим правую часть уравнения (7.3) на $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$. Тогда получим:

$$K = \frac{[BH^+][CH_3COO^-]}{[B]} \cdot \frac{1}{[CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-]} = \frac{K_B}{K_{SH}},$$

где $K_{SH} = [CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-]$ — константа автопротолиза растворителя — уксусной кислоты.

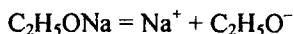
Таким образом, константа равновесия реакции титрования слабого основания В хлорной кислотой в среде безводной уксусной кислоты равна:

$$K = \frac{K_B}{K_{SH}}. \quad (7.4)$$

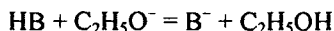
Из соотношения (7.4) следует, что полнота протекания реакции, характеризующаяся величиной константы равновесия K , тем больше, чем выше константа основности K_B титруемого основания В и чем меньше константа автопротолиза K_{SH} растворителя.

Титрование слабой кислоты НВ сильным основанием. Рассмотрим пример — титрование слабой кислоты НВ сильным основанием (в этаноле) — этилатом натрия C_2H_5ONa в среде безводного этанола.

В исходном растворе титранта (этилат натрия в этаноле) этилат натрия диссоциирует по схеме:



В процессе титрования при прибавлении раствора титранта к титруемому раствору слабой кислоты НВ в этаноле протекает реакция:



в результате которой образуется анион-основание B^- и регенирируется молекула растворителя — этанола.

Аналогично предыдущему рассмотрению найдем выражение для константы равновесия K реакции титрования слабой кислоты НВ сильным основанием — этилат-анионом:

$$K' = \frac{[B^-][C_2H_5OH]}{[HB][C_2H_5O^-]} = \text{const},$$

$$\frac{K'}{[C_2H_5OH]} = \frac{[B^-]}{[HB][C_2H_5O^-]} = K = \text{const},$$

поскольку $[C_2H_5OH] = \text{const}$. Следовательно,

$$K = \frac{[B^-]}{[HB][C_2H_5O^-]}.$$

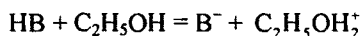
Умножим и разделим правую часть полученного уравнения на $[C_2O_3OH_2^+]$:

$$K = \frac{[B^-][C_2H_5OH_2^+]}{[HB]} \cdot \frac{1}{[C_2H_5OH_2^+][C_2H_5O^-]}.$$

Очевидно, что

$$\frac{[B^-][C_2H_5OH_2^+]}{[HB]} = K_{HB}$$

есть константа кислотной диссоциации HB в этаноле:



Тогда для константы равновесия K получаем:

$$K = \frac{K_{HB}}{K_{SH}}, \quad (7.5)$$

где $K_{SH} = [C_2H_5OH_2^+][C_2H_5O^-]$ — константа автопротолиза растворителя (этанола).

Из уравнения (7.5) следует, что полнота протекания реакции титрования слабой кислоты HB сильным основанием, характеризуемая величиной константы равновесия K , тем больше, чем выше константа кислотной диссоциации слабой кислоты HB и чем меньше константа автопротолиза K_{SH} растворителя.

Факторы, определяющие выбор протолитического растворителя. Вышеизложенное позволяет учитывать основные факторы, влияющие на полноту протекания реакций кислотно-основного титрования в неводных растворителях. Учет этих факторов заключается, по крайней мере, в следующем.

1) Константа автопротолиза K_{SH} растворителя должна быть как можно меньше. Это следует, в частности, из уравнений (7.4) и (7.5), в которых величина K_{SH} является знаменателем. Следовательно, чем меньше K_{SH} , тем больше константа равновесия K , т.е. тем выше полнота протекания реакции титрования.

2) Следует учитывать кислотно-основные свойства растворителей. Для титрования оснований пригодны протогенные растворители, а для титрования кислот — протофильные растворители.

3) Предпочтительно применять растворители с высокой диэлектрической проницаемостью.

4) Определяемый (титруемый) протолит должен хорошо растворяться в данном растворителе. Желательно также полное растворение продуктов реакции в используемом растворителе.

5) Для раздельного титрования смеси определяемых веществ следует подбирать растворители с дифференцирующим действием.

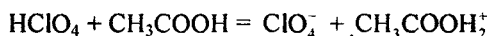
6) Растворитель не должен вступать в побочные реакции.

7) В практическом плане важно, чтобы растворители были доступными и малотоксичными.

7.5. Титранты метода

При титровании оснований в кислых растворителях (муравьиная, уксусная кислота, уксусный ангидрид и их смеси с другими растворителями) в качестве титранта чаще всего применяют раствор хлорной кислоты HClO_4 в безводной уксусной кислоте. Иногда используют раствор хлорной кислоты в нитрометане или в диоксане.

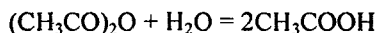
Как уже говорилось выше, из всех неорганических кислот, растворяющихся в безводной уксусной кислоте, хлорная кислота является наиболее сильной и диссоциирует по схеме:



В роли титрующего реагента выступают катионы ацетония $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ подобно тому, как при титровании кислотами в водных растворах титрующим реагентом являются катионы гидроксония H_3O^+ .

Безводная («ледяная») уксусная кислота — наиболее часто используемый неводный протогенный растворитель. Имеет малую величину константы автопротолиза: при комнатной температуре $pK_{\text{SH}} = 14,44$. Однако диэлектрическая проницаемость жидкой безводной уксусной кислоты мала: $\epsilon = 6,2$.

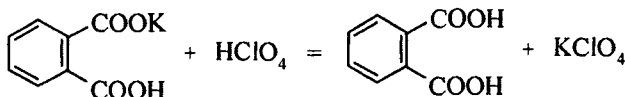
Заметные примеси воды должны быть исключены (допустимое содержание воды составляет 0,01—0,2%), что достигается прибавлением уксусного ангидрида $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, который реагирует с водой с образованием молекул того же растворителя — уксусной кислоты:



Обычно используют 0,1 моль/л, иногда — 0,05; 0,02; 0,01 моль/л растворы HClO_4 в безводной уксусной кислоте. Применяют также 0,1; 0,05 моль/л растворы HClO_4 в нитрометане и 0,1 моль/л — в метаноле.

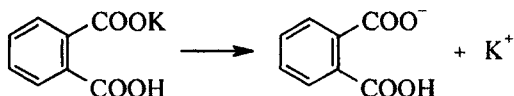
Для получения 0,1 моль/л раствора HClO_4 в безводной уксусной кислоте берут 8,2 мл 72%-ного (или 11,7 мл 57%-ного) водного раствора HClO_4 и смешивают с 500 мл безводной (ледяной) уксусной кислоты в мерной колбе на 1000 мл. Для устранения примесей воды колбу погружают в холодную воду и медленно, при перемешивании прибавляют 32 мл (или 45 мл) уксусного ангидрида. Затем охлажденный раствор доводят безводной уксусной кислотой до метки и оставляют на сутки. Возможные примеси воды определяют методом К. Фишера. Содержание воды должно быть в пределах 0,01—0,2%. Если воды больше, то добавляют рассчитанное количество уксусного ангидрида; если воды меньше, то прибавляют необходимое количество воды. Оставляют раствор на сутки, после чего его стандартизуют по гидрофталату калия $(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}$, который в безводной уксусной кислоте является сильным основанием.

Суммарно реакцию гидрофталата калия с хлорной кислотой в безводной уксусной кислоте можно представить в виде:

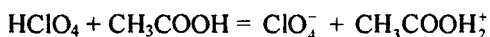


Химизм процесса можно описать следующей схемой.

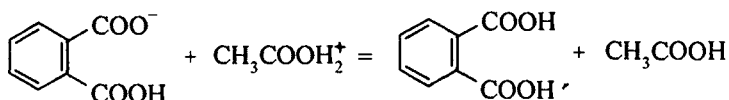
В растворе гидрофталата калия происходит его диссоциация:



В растворе титранта — хлорной кислоты образуется катион ацетония:



В процессе титрования катион ацетония реагирует с гидрофталат-анионом:



и растворитель регенерируется.

Для проведения стандартизации по гидрофталату калия растворяют 0,15 г (точная навеска) гидрофталата калия, предварительно растертого и высушенного при 120 °С в течение двух часов, в 20 мл безводной уксусной кислоты и титруют раствором хлорной кислоты, приготовленным, как описано выше, в присутствии индикатора кристаллического фиолетового (2 капли раствора индикатора) до изменения первоначальной фиолетовой окраски раствора на голубовато-зеленую.

Менее концентрированные растворы титранта можно готовить разбавлением безводной уксусной кислотой 0,1 моль/л раствора с последующей стандартизацией по гидрофталату калия, аналогичной описанной выше.

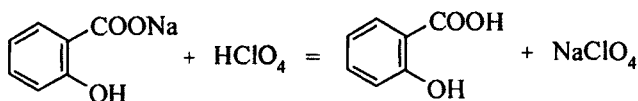
Раствор хлорной кислоты в нитрометане с концентрацией 0,1 моль/л готовят следующим образом. В мерную колбу на 1000 мл вносят 8,2 мл 72%-ного (или 11,7 мл 57%-ного) водного раствора хлорной кислоты и доводят объем колбы до метки нитрометаном. Полученный раствор стандартизуют.

Стандартизацию проводят по гидрофталату калия. Навеску 0,15 г гидрофталата калия (точная навеска) растворяют в 20 мл безводной уксусной кислоты. Полученный раствор титруют раствором хлорной кислоты, приготовленным, как описано выше, в присутствии индикатора

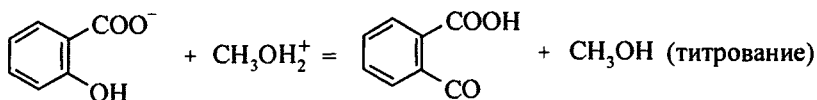
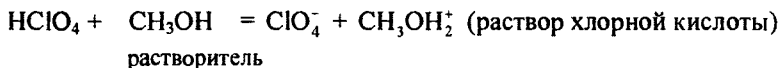
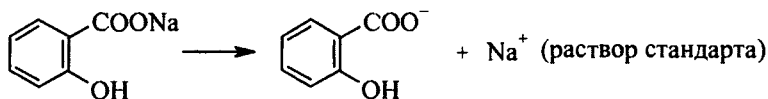
кристаллического фиолетового до изменения фиолетовой окраски первоначального раствора на голубовато-зеленую.

Менее концентрированный 0,05 моль/л раствор хлорной кислоты в нитрометане готовят разбавлением нитрометаном 0,1 моль/л раствора хлорной кислоты, полученного, как описано выше. Стандартизуют по гидрофталату калия.

Аналогично готовят раствор хлорной кислоты в метаноле. Стандартизацию проводят по стандарту — салицилату натрия титрованием в присутствии индикатора тимолового синего до изменения цвета титруемого раствора от желтого на розовый. При этом протекает суммарная реакция:



Химизм процесса:



При титровании кислот в основных растворителях (диметилформамид, *n*-бутиламин, пиридин, этилендиамин) в качестве титрантов применяют растворы гидроксида натрия, калия, тетраэтиламмония, тетрабутиламмония; метилата натрия, лития в метаноле или в смеси метанола с бензолом; метилата натрия в смеси метанола с толуолом.

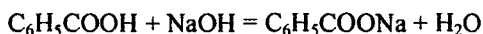
Титрование с использованием основных растворителей проводят в закрытых сосудах, предпочтительно в атмосфере азота (пропуская ток газообразного азота через раствор) во избежание поглощения растворами атмосферного диоксида углерода (что может привести к изменению титра растворов).

Титранты хранят в сосудах с поглотительными трубками, заполненными поглотителями (аскарит, натронная известь).

Раствор титранта — гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л в смеси метанола с бензолом (объемное соотношение метанол: бензол равно 1:4) готовят следующим образом.

Навеску 4,6 г гидроксида натрия вносят в мерную колбу на 1000 мл, растворяют в 100 мл метанола и доводят раствор до метки попеременно бензолом и метанолом при постоянном перемешивании до образования прозрачного раствора. Общее соотношение объемов метанола и бензола должно соответствовать вышеуказанному (1:4). Если полученный раствор оказывается непрозрачным, то его отстаивают около 12 часов, а затем прозрачную жидкость быстро сливают с осадка. Полученный раствор стандартизуют по бензойной кислоте в присутствии индикатора — тимолового синего.

При стандартизации протекает реакция, которую суммарно можно представить схемой:

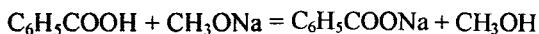


Для проведения стандартизации растворяют 0,1 г бензойной кислоты (точная навеска) в 20 мл диметилформамида (который предварительно нейтрализуют по тимоловому синему) и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным, как описано выше, в присутствии индикатора тимолового синего до изменения первоначальной окраски раствора от желтой до синей.

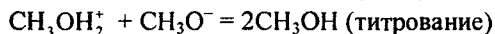
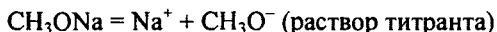
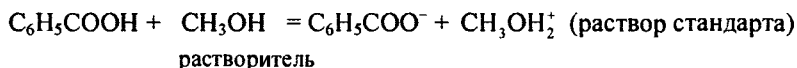
Раствор другого часто применяемого титранта — метилата натрия CH_3ONa с концентрацией 0,1 моль/л готовят следующим образом.

Навеску массой около 2,5 г металлического натрия прибавляют по частям к 150 мл метанола в мерной колбе на 1000 мл при охлаждении колбы в ледяной воде. После полного растворения металлического натрия доводят при перемешивании объем раствора в колбе до метки бензолом или толуолом.

Стандартизацию полученного раствора метилата натрия проводят по стандарту — бензойной кислоте аналогично стандартизации раствора гидроксида натрия, описанной выше. При этом протекает реакция, которую суммарно можно представить в виде:



Химизм процесса можно описать схемой:



В последней реакции растворитель (метанол) регенерируется.

Если в качестве титранта используют раствор гидроксида тетраэтиламмония $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$, то для его получения вначале готовят метанольный раствор иодида тетраэтиламмония $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$, который встряхивают с оксидом серебра. При этом образуются иодид серебра, который выпадает

в осадок, и гидроксид тетраэтиламмония, остающийся в растворе. Выделившийся осадок иодида серебра отделяют, полученный раствор гидроксида тетраэтиламмония разбавляют бензолом и стандартизуют по точной навеске бензойной кислоты, растворенной в смеси метанола с ацетоном, титрованием в присутствии тимолового синего или потенциометрически.

При титровании в таких дифференцирующих растворителях, как ацетон, диметилсульфоксид, диоксан, изопропанол, метанол, метилэтилкетон, нитрометан, третбутанол, рекомендуется использовать в качестве титрантов растворы HCl в метаноле, в гликолевых смесях; растворы HClO_4 в нитрометане, в метаноле или в гликолевых смесях, а также растворы, применяемые при титровании в основных растворителях.

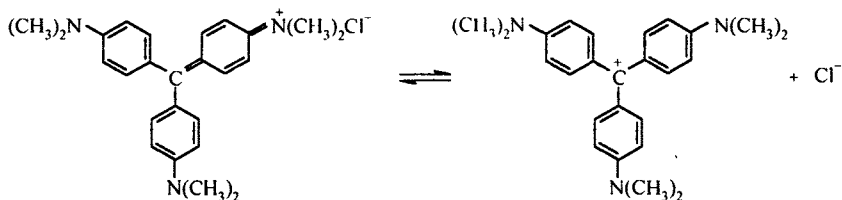
7.6. Определение конца титрования

При использовании неводных растворителей конец титрования фиксируют либо визуальным индикаторным методом, либо, что предпочтительнее, потенциометрически (методом потенциометрического титрования).

В качестве индикаторов при визуальном определении КТТ применяют многие кислотно-основные индикаторы.

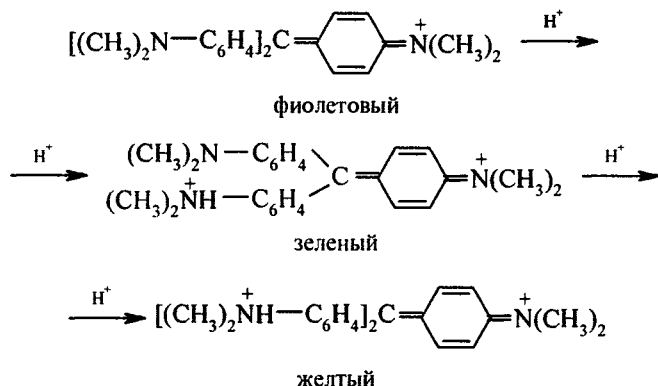
При титровании веществ основного характера в кислых растворителях используют индикаторы диметиламиноазобензол, кристаллический фиолетовый, малахитовый, зеленый, метиловый фиолетовый, нейтральный красный, судан III, тропеолин 00, хинализариновый красный.

Кристаллический фиолетовый, или кристаллвиолет, — гексаметил-п-розанилинхлорид — наиболее часто используется в неводном титровании веществ основного характера. Этот кислотно-основной индикатор относится к группе трифенилметановых красителей (см. гл. 3, раздел 3.8.2). Предполагается, что в растворах кристаллический фиолетовый существует в двух таутомерных формах, находящихся в равновесии:



При проведении неводного титрования с повышением кислотности среды наблюдается изменение окраски раствора, содержащего кристаллический фиолетовый, от фиолетовой (основная среда) к сине-зеленой (нейтральная среда) и далее в желтовато-зеленую (кислая среда), что объясняется изменением хромоформных свойств индикатора при последо-

вательном присоединении протонов к атомам азота, которое для одной из вышеуказанных таутомерных форм индикатора можно описать схемой:



Аналогичной схемой можно описать превращения и другой таутомерной формы кристаллического фиолетового. Обе таутомерные формы индикатора и продукты их последовательного протонирования находятся в равновесии, так что общая картина равновесий довольно сложная.

Кристаллический фиолетовый применяется во многих случаях, в том числе при анализе методом неводного титрования таких фармацевтических препаратов, как акрихин, дибазол, димедрол, карбахолин, кодеина фосфат, кокаина гидрохлорид, котарнина хлорид, кофеин, морфина гидрохлорид, никотинамид, оксилидин, папаверина гидрохлорид, пахикарпина гидроидид, пилокарпина гидрохлорид, пиридоксина гидрохлорид, резерпин, сальсозина гидрохлорид, скополамина гидрохлорид, текодин, тиамин хлорид, тифен, тропацин, фтивазид, хлорацизин, этилморфина гидрохлорид, эфедрина гидрохлорид и другие.

Свободный кристаллический фиолетовый представляет собой блестящие кристаллы бронзового цвета или темно-зеленый кристаллический порошок. Растворяется в воде, 95%-ном этаноле, в безводной уксусной кислоте.

Раствор индикатора готовят, растворяя 0,1 г кристаллического фиолетового в 100 мл безводной уксусной кислоты.

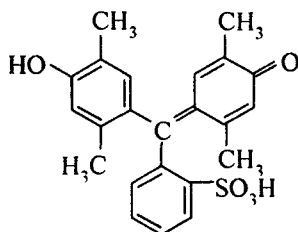
Другие индикаторы применяются реже в неводном титровании веществ основного характера.

Для отдельного титрования оснований в дифференцирующих, в том числе в некоторых апротонных, растворителях (ацетонитрил, бензол, диоксан, спирты, толуол, хлорбензол, хлороформ, этилацетат) применяют индикаторы метиловый красный, метиловый оранжевый, *n*-нафтол-бензеин.

При титровании веществ кислого характера в основных растворителях используют индикаторы бромтимоловый синий, *n*-гидроксиазобен-

зол, *n*-нафтолбензеин, *o*-нитроанилин, тимоловый синий (применяется чаще других), тимолфталейн

Тимоловый синий, или тимолсульфопфталейн,



используется в неводном титровании при определении чаще всего веществ кислого характера, иногда — и при титровании веществ с основными свойствами. Этот индикатор относится к группе трифенилметановых красителей.

При понижении кислотности среды растворы тимолового синего изменяют окраску из красной в желтую (первый переход), затем от желтой к синей (второй переход).

Тимоловый синий является одним из лучших индикаторов при определении кислот неводным титрованием растворами алкоголятов щелочных металлов или гидроксида тетраэтиламмония в среде бензола, бутиламина, диметилформамида, пиридина, третбутанола и др. Он применяется в анализе таких фармацевтических препаратов кислого характера, как барбитал, бензонал, гексобарбитал, дикумарин, метилурацил, фенобарбитал, фталазол, фурадонин и некоторые другие.

В свободном виде тимоловый синий представляет собой коричневый кристаллический порошок, трудно растворимый в воде с образованием желтого раствора; растворяется в 95%-ном этаноле, в эфире, в безводной уксусной кислоте; легко растворим в разбавленных щелочных растворах, придавая им темно-синюю окраску.

В качестве индикатора применяют растворы тимолового синего в воде, метаноле, диметилформамиде

Для получения водного щелочного раствора индикатора растирают в ступке смесь 0,1 г тимолового синего с 4,3 мл 0,05 моль/л раствора гидроксида натрия и растворяют ее в 200 мл свежeproкипяченной охлажденной воды.

Метанольный раствор индикатора готовят растворением 0,3 г тимолового синего в 100 мл метанола.

Диметилформамидный раствор индикатора получают растворением 1 г тимолового синего в 100 мл диметилформамида, содержащего не более 0,05% воды.

Другие индикаторы используются при определении кислот методом неводного титрования сравнительно реже, чем тимоловый синий.

Для раздельного титрования кислот в дифференцирующих растворителях (ацетон, ацетонитрил, третбутанол, метилизобутилкетон, метилэтилкетон) используют индикаторы азофиолетовый, бромтимоловый синий, *n*-гидроксиазобензол, тимоловый синий.

7.7. Применение кислотно-основного титрования в неводных средах

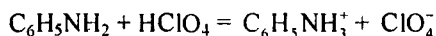
Методом неводного кислотно-основного титрования определяют многие вещества, обладающие как основными, так и кислотными свойствами. Часто неводное титрование проводят потенциометрическим методом.

Титрование веществ основного характера. Как основания титруются азотсодержащие гетероциклические соединения, амиды, амины и их соли, четвертичные аммонийные основания, щелочные соли органических и минеральных кислот. Так, например, при неводном титровании в безводной уксусной кислоте можно определять NaCl, NaBr, NaI, NaNO₃, Na₂SO₄, ацетат натрия, натриевые соли бензойной, винной, лимонной, салициловой кислот, многие лекарственные вещества — адреналингидрат и норадреналингидрат, амидопирин, кодеинфосфат, метионин, никотинамид, резерпин, тиамина хлорид, этионамид, эфедрина гидрохлорид и др.

При титровании очень слабых оснований, таких, как кофеин, в качестве растворителя применяют смесь уксусного ангидрида с бензолом.

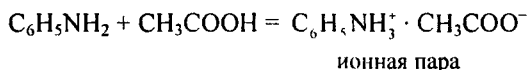
Рассмотрим в качестве примера титрование анилина C₆H₅NH₂ раствором хлорной кислоты HClO₄ в безводной уксусной кислоте в присутствии индикатора кристаллического фиолетового (в КТТ окраска титруемого раствора изменяется от фиолетовой до сине-зеленой).

Суммарно реакцию титрования можно описать схемой:



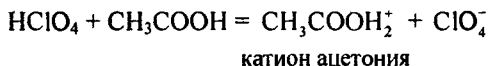
Химизм процесса заключается в следующем.

В растворе определяемого вещества — анилина в безводной уксусной кислоте устанавливается равновесие ионизации анилина как основания:



Катион и анион, возникшие при ионизации молекулы основания — анилина, образуют ионную пару, поскольку диэлектрическая проницаемость безводной жидкой уксусной кислоты мала ($\epsilon = 6,2$) и поэтому катион C₆H₅NH₃⁺ и анион CH₃COO⁻ удерживаются силами электростатического притяжения друг к другу.

В растворе титранта — хлорной кислоты в безводной уксусной кислоте — устанавливается равновесие диссоциации хлорной кислоты с образованием катиона ацетония:

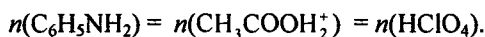


При прибавлении раствора титранта к раствору определяемого вещества — анилина — протекает реакция между вышеуказанной ионной парой и катионом ацетония:



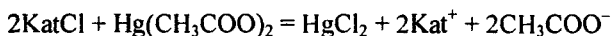
с регенерацией молекул растворителя.

Количество прореагировавших катионов ацетония, равное количеству прибавленного титранта — хлорной кислоты, эквивалентно количеству образовавшихся ионных пар, т.е. количеству анилина в исходном растворе:



Отсюда, зная количество хлорной кислоты, израсходованной на титрование, можно рассчитать концентрацию и массу анилина в исходном анализируемом растворе.

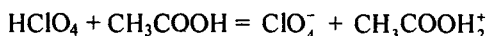
Соли галогенводородных кислот (хлориды, бромиды, иодиды) титруют раствором хлорной кислоты в среде безводной уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути(II) $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, который при реакции с галогенидами связывает галогенид-ионы в устойчивые (слабо диссоциирующие) комплексы ртути(II). Так, например, в случае хлоридов KatCl , где Kat^+ — неорганический или органический катион, протекает реакция



В случае объемистого органического катиона может образоваться ионная пара $\text{Kat}^+ \cdot \text{CH}_3\text{COO}^-$, так как диэлектрическая проницаемость безводной уксусной кислоты мала.

Количество выделяющихся ацетат-ионов эквивалентно количеству хлорида в анализируемом растворе.

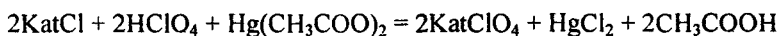
При прибавлении титранта к титруемому раствору образовавшиеся ацетат-ионы реагируют с катионами ацетония, присутствующими в растворе титранта вследствие прохождения реакции



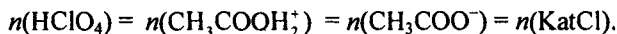
Таким образом, при титровании осуществляется взаимодействие:



Суммарно реакцию можно описать схемой:



Количество прореагировавших катионов ацетония эквивалентно количеству образовавшихся ацетат-ионов и количеству хлорной кислоты, израсходованной в процессе титрования:



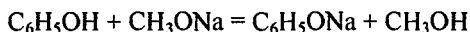
Отсюда можно рассчитать концентрацию и массу KatCl в анализируемом растворе.

Так определяют эфедрина гидрохлорид, тиамин гидрохлорид, димедол и др.

Титрование веществ кислого характера. Как кислоты титруются аминокислоты, карбоновые кислоты, галогенводородные кислоты, ангидриды кислот, барбитураты, сульфонамиды, фенолы, метилтиоурацил, фталазол, фурадонин, дикумарин и другие фармацевтические препараты.

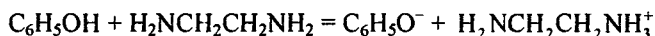
Как уже упоминалось выше, титрование кислых веществ проводят в среде таких основных растворителей, как диметилформамид, *n*-бутиламин, пиридин, этилендиамин и некоторые другие.

Так, например, при титровании фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ метилатом натрия в среде этилендиамина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ проходит реакция, которая суммарно описывается схемой:



Химизм процесса можно представить следующим образом.

В исходном растворе фенола в этилендиамина, обладающем выраженными основными свойствами, фенол ведет себя как кислота; протон фенольной группы переходит к этилендиамину:

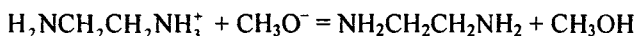


В результате образуется катион этилендиаммония $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ в количестве, эквивалентном количеству исходного фенола.

В титранте — в растворе метилата натрия в этилендиамина — метилат натрия подвергается электролитической диссоциации с образованием метилат-аниона CH_3O^- :



При прибавлении титранта к титруемому раствору фенола образовавшиеся катион этилендиаммония и метилат-анион реагируют между собой:



Молекула растворителя — этилендиамина — регенерируется.

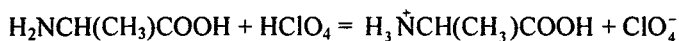
Аналогично можно описать процессы неводного титрования кислот и в других случаях.

7.8. Примеры и задачи к гл. 7

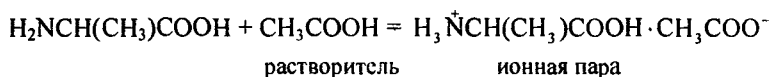
7.8.1. Примеры

1. Охарактеризуйте химизм процесса титрования аланина — аминокислоты $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ как основания раствором хлорной кислоты HClO_4 в среде безводной уксусной кислоты.

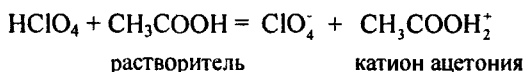
Решение. Кислотная диссоциация карбоксильной группы COOH аланина в среде кислого растворителя — безводной уксусной кислоты — подавлена, тогда как основность аланина по аминогруппе в кислом растворителе, напротив, повышается. Поэтому аланин титруется как основание, что можно описать суммарной реакцией



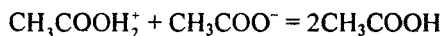
В соответствии с изложенным ранее при растворении в безводной уксусной кислоте аланин подвергается ионизации как основание с образованием ионной пары (поскольку диэлектрическая проницаемость жидкой безводной уксусной кислоты мала):



В растворе титранта — хлорной кислоты в безводной уксусной кислоте — хлорная кислота подвергается кислотной диссоциации с образованием катиона ацетония:



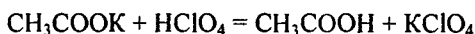
При прибавлении раствора титранта к анализируемому раствору аланина катион ацетония взаимодействует с ацетат-ионом ионной пары:



Молекулы растворителя регенерируются.

2. Охарактеризуйте химизм процесса титрования ацетата калия CH_3COOK как основания хлорной кислотой в среде безводной уксусной кислоты.

Решение. Суммарная реакция:

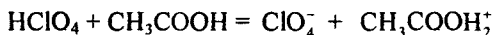


Химизм процесса заключается в следующем.

В растворе титруемого вещества — ацетата калия:



В растворе титранта:

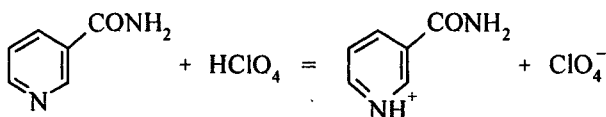


Титрование:



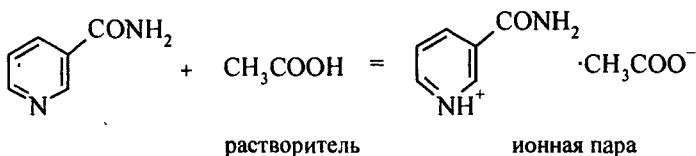
3. Охарактеризуйте химизм процесса титрования никотинамида как основания раствором хлорной кислоты в среде безводной уксусной кислоты.

Решение. В среде кислого растворителя никотинамид титруется как основание:

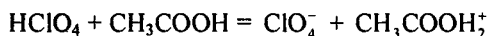


Химизм процесса заключается в следующем.

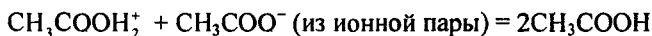
В растворе титруемого вещества:



В растворе титранта:

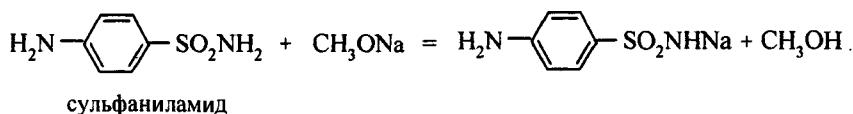


Титрование:



4. Охарактеризуйте химизм процесса титрования сульфаниламида как слабой кислоты метилатом натрия CH_3ONa в среде основного растворителя — бутиламина $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$.

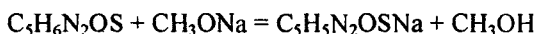
Решение. Суммарная реакция:



Химизм процесса заключается в следующем.

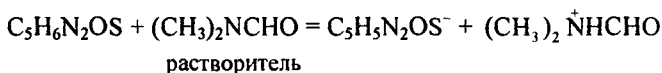
В растворе определяемого вещества — сульфаниламида — в основном растворителе кислотные свойства сульфаниламида усиливаются и он ионизируется как кислота с образованием катиона бутиламмония $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$:



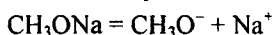


а) Химизм процесса заключается в следующем.

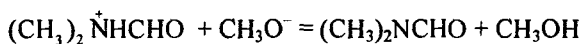
В растворе определяемого вещества метилтиоурацил подвергается ионизации как слабая кислота:



В растворе титранта метилат натрия диссоциирует:



При титровании:



Молекула растворителя регенерируется.

б) Рассчитаем массу метилтиоурацила (титруемое вещество X) и его процентное содержание в препарате по результатам титрования раствором метилата натрия (титрант Т). С учетом закона эквивалентов можем написать (все обозначения — традиционные):

$$\begin{aligned} n(X) &= n(T), \\ c(X)V(X) &= c(T)V(T), \\ c(X) &= c(T)V(T)/V(X), \end{aligned}$$

где $c(T) = c(\text{CH}_3\text{ONa}) = 0,1000$ моль/л; $V(T) = 6,85$ мл = 0,00685 л; $V(X) = 30$ мл = 0,030 л.

Подставляя численные значения в последнее уравнение, находим концентрацию метилтиоурацила в анализируемом растворе:

$$c(X) = 0,1000 \cdot 0,00685 / 0,030 = 0,0228 \text{ моль/л.}$$

Масса $m(X)$ метилтиоурацила равна:

$$m(X) = c(X)M(X)V(X) = 0,0228 \cdot 142,127 \cdot 0,030 = 0,0972 \text{ г,}$$

где молярная масса метилтиоурацила $M(X) = 142,127$. Процентное содержание $W, \%$ метилтиоурацила в препарате:

$$W, \% = m(X) \cdot 100\% / m = 0,0972 \cdot 100\% / 0,0985 = 98,68\%.$$

7.8.2. Задачи

1. Навеску 0,1000 г препарата пиразинамид $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ (молярная масса 123,11) растворили в 50 мл уксусного ангидрида и оттитровали (потенциометрически) как основание стандартным раствором HClO_4 в ледяной уксусной кислоте с титриметрическим фактором пересчета по пиразинамиду, равным $i(\text{HClO}_4/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}) = 0,01231$ г/мл. На титрование израсходовано 8,0 мл титранта. Охарактеризуйте химизм процесса. Рассчитайте массу, молярную концентрацию, титр пиразина-

мида в исходном анализируемом растворе и содержание (в %) пиразинамида в препарате. *Ответ:* 0,09848 г; 0,0160 моль/л; 0,001970 г/мл; 98,48%.

2. Навеску 285 мг препарата мелоксикам $C_{14}H_{13}N_3O_4S_2$ (молярная масса 351,41) растворили в 5 мл муравьиной кислоты, прибавили 50 мл ледяной уксусной кислоты при перемешивании смеси. Полученный раствор оттитровали (потенциометрически) стандартным 0,1000 моль/л раствором $HClO_4$ в ледяной уксусной кислоте. На титрование израсходовали 7,97 мл титранта. Охарактеризуйте химизм процесса. Найдите молярную концентрацию, титр, массу мелоксикама в анализируемом растворе и содержание (в %) мелоксикама в препарате, считая, что мелоксикам титруется как однокислотное основание. *Ответ:* 0,0145 моль/л; 0,005092 г/мл; 0,2801 г; 98,28%.

3. Навеску 0,5000 г препарата, содержащего 98,95% флуконазола $C_{13}H_{12}F_2N_6O$ (молярная масса 306,27), растворили в 70 мл безводной уксусной кислоты. Полученный раствор оттитровали (потенциометрически) стандартным раствором $HClO_4$ в безводной уксусной кислоте. На титрование израсходовано 16,15 мл титранта. Охарактеризуйте химизм процесса. Определите молярную концентрацию титранта — раствора хлорной кислоты, его титр по определяемому веществу — флуконазолу (титриметрический фактор пересчета) $\iota(HClO_4/C_{13}H_{12}F_2N_6O)$, считая, что флуконазол титруется как однокислотное основание. *Ответ:* 0,1000 моль/л; 0,030635 г/мл.

4. Для определения содержания пропифеназона $C_{14}H_{18}N_2O$ (молярная масса 230,3) в препарате коффедрон (таблетки) растерли три таблетки массой 630 мг каждая. Полученную таблеточную массу растворили в смеси 10 мл уксусного ангидрида с 75 мл этиленхлорида и оттитровали стандартным 0,1000 моль/л раствором $HClO_4$ в ледяной уксусной кислоте (в присутствии индикатора кристаллического фиолетового) с титриметрическим фактором пересчета титранта по пропифеназону $\iota(HClO_4/C_{14}H_{18}N_2O) = 0,02303$ г/мл. Охарактеризуйте химизм процесса, считая, что пропифеназон титруется как однокислотное основание. Вычислите массу (в мг) пропифеназона, содержащуюся в одной таблетке препарата коффедрон, и массовую долю (в %) пропифеназона в препарате. *Ответ:* 210,03 мг; 33,34%.

5. Навеску 0,1950 г препарата, содержащего гексобарбитал $C_{12}H_{16}N_2O_3$ (молярная масса 236,139), растворили в 10 мл диметилформамида $(CH_3)_2NCHO$ и оттитровали как кислоту стандартным 0,1000 моль/л раствором метилата натрия CH_3ONa в присутствии индикатора тимолового синего до синего окрашивания титруемого раствора. На титрование израсходовано 8,15 мл титранта. Охарактеризуйте химизм процесса. Рассчитайте массу гексобарбитала, его содержание (в %) в анализируемом препарате и титр раствора метилата натрия по гексобарбиталу $\iota(HClO_4/C_{12}H_{16}N_2O_3)$. *Ответ:* 0,1926 г; 98,77%; 0,02363 г/мл.

6. Регламентируемое содержание барбитала $C_8H_{12}N_2O_3$ (молярная масса 184,107) в таблетке препарата составляет 0,238—0,262 г. Для проведения анализа отобрали растертую в порошок массу препарата, равную массе 0,6 таблетки, растворили в 10 мл смеси диметилформамида $(CH_3)_2NCHO$ с бензолом (1 : 3), нейтрализованной по тимоловому синему, и оттитровали в присутствии тимолового синего стандартным 0,1000 моль/л раствором $NaOH$ в смеси метанола с бензолом до синего окрашивания титруемого раствора. На титрование израсходовали 8,14 мл титранта. Охарактеризуйте химизм процесса. Определите массу барбитала, при-

ходящуюся на одну таблетку, и ее соответствие регламентируемому содержанию барбитала. *Ответ:* 0,250 г; найденное содержание барбитала соответствует регламентируемому.

7. При приготовлении стандартного раствора хлорной кислоты в безводной уксусной кислоте требуется получить раствор с заданной («теоретической») концентрацией 0,1000 моль/л. Для стандартизации приготовленного раствора хлорной кислоты растворили 0,1495 г гидрофталата калия $C_8H_5O_4K$ (молярная масса 204,22) в 20 мл безводной уксусной кислоты и оттитровали полученный раствор стандартизуемым раствором хлорной кислоты в присутствии двух капель раствора индикатора кристаллического фиолетового до изменения первоначальной фиолетовой окраски титруемого раствора на голубовато-зеленую. Параллельно провели контрольное титрование для оценки поправки на расход титранта, затраченного на взаимодействие с индикатором. После учета поправки оказалось, что на титрование раствора гидрофталата калия израсходовано 7,43 мл раствора хлорной кислоты. Рассчитайте молярную концентрацию («практическую»), титр раствора хлорной кислоты и величину поправочного коэффициента F . *Ответ:* 0,0985 моль/л; 0,009897 г/мл; $F = 0,985$.

8. Заданная («теоретическая») концентрация стандартизуемого (для дальнейшего использования в качестве титранта) раствора метилата натрия CH_3ONa в метаноле составляет 0,1000 моль/л. Для стандартизации приготовленного раствора метилата натрия по бензойной кислоте C_6H_5COOH (молярная масса 122,12) навеску 0,1012 г бензойной кислоты растворили в 20 мл диметилформамида (предварительно нейтрализованного по тимоловому синему) и оттитровали стандартизуемым раствором метилата натрия в присутствии индикатора тимолового синего до изменения цвета титруемого раствора от желтого на синий. На титрование израсходовали 8,21 мл раствора метилата натрия. Вычислите молярную концентрацию («практическую»), титр раствора метилата натрия и значение поправочного коэффициента F . *Ответ:* 0,1009 моль/л; 0,005450 г/мл; $F = 1,009$.

9. Приготовили раствор гидроксида тетраэтиламмония $(C_2H_5)_4NOH$ в смеси метанола с бензолом (1 : 4) с целью его использования в качестве титранта. Заданная молярная концентрация («теоретическая») составляет 0,1000 моль/л. Для стандартизации полученного раствора по бензойной кислоте C_6H_5COOH (молярная масса 122,12) растворили навеску 0,0998 г бензойной кислоты в смеси 5 мл метанола с 20 мл ацетона (предварительно нейтрализованной по тимоловому синему) и оттитровали стандартизуемым раствором гидроксида тетраэтиламмония в присутствии индикатора тимолового синего до синего окрашивания титруемого раствора. На титрование затрачено 8,14 мл раствора гидроксида тетраэтиламмония. Определите молярную концентрацию («практическую»), титр раствора гидроксида тетраэтиламмония и величину поправочного коэффициента F . *Ответ:* 0,1004 моль/л; 0,014776 г/мл; $F = 1,004$.

10. В фармакопейном анализе при применении методов неводного титрования для расчета массы определяемого вещества в анализируемом растворе по результатам проведенного титрования используют титриметрический фактор пересчета (титр по определяемому веществу) титранта с учетом поправочного коэффициента F . Рассчитайте титриметрический фактор пересчета 0,1000 моль/л раствора хлорной кислоты $HClO_4$ при величине поправочного коэффициента $F = 0,992$ по следующим веществам, определяемым неводным титрованием раствором хлорной

кислоты: адреналина гидротартрат $C_9H_{13}NO_3 \cdot C_4H_6O_6$, амидопирин $C_{13}H_{17}NO_3$, аминазин $C_{17}H_{19}ClN_2S \cdot HCl$, атропина сульфат $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$, дибазол $C_{14}H_{12}N_2 \cdot HCl$, димедрол $C_{17}H_{21}NO \cdot HCl$, дипразин $C_{17}H_{20}N_2S \cdot HCl$, калия ацетат CH_3COOK , кодеина фосфат $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4$, кокаина гидрохлорид $C_{17}H_{21}NO_4 \times HCl$, кофеин $C_8H_{10}N_4O_2$, морфина гидрохлорид $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl$, нафтизин $C_{14}H_{14}N_2 \cdot HNO_3$, никотинамид $C_6H_6N_2O$, оксилидин $C_{14}H_{17}NO_2 \cdot HCl$, промедол $C_{17}H_{25}NO_2 \cdot HCl$, резерпин $C_{33}H_{40}N_2O_9$, сальсозина гидрохлорид $C_{11}H_{15}NO_2 \cdot HCl$, тиамин хлорид $C_{12}H_{17}ClN_4OS \cdot HCl$, тифен $C_{20}H_{25}NOS \cdot HCl$, фтивазид $C_{14}H_{13}N_3O_3$, хингамин $C_{18}H_{26}ClN_3 \cdot 2H_3PO_4$, эфедрина гидрохлорид $C_{10}H_{15}NO \cdot HCl$. *Ответ:* 0,03306; 0,02294; 0,03525; 0,06714; 0,02427; 0,02895; 0,03183; 0,009736; 0,03942; 0,03371; 0,01926; 0,03192; 0,02711; 0,01211; 0,02657; 0,03093; 0,06038; 0,02279; 0,01673; 0,03611; 0,02691; 0,02559; 0,02001 г/мл.

11. Титриметрический фактор пересчета (титр по определяемому веществу) раствора метилата натрия по гексобарбиталу $C_{12}H_{16}N_2O_3$ и по метилтиоурацилу $C_5H_6N_2OS$ при неводном титровании равен 0,02391 и 0,01439 г/мл соответственно. Рассчитайте «теоретическую» концентрацию раствора метилата натрия, если поправочный коэффициент равен 1,012. *Ответ:* 0,1 моль/л.

II

Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа

Общая характеристика инструментальных (физических и физико-химических) методов анализа

Физические и физико-химические методы анализа основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Поскольку физические свойства веществ измеряются с помощью различных приборов — «инструментов», то эти методы анализа называют также инструментальными методами.

Классификация физических и физико-химических методов анализа. Эта классификация основана на учете измеряемых физических и физико-химических свойств вещества или изучаемой системы.

Оптические методы основаны на измерении оптических свойств веществ.

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

Электрохимические методы основаны на измерении электрохимических свойств систем.

Радиометрические методы основаны на измерении радиоактивных свойств веществ.

Термические методы основаны на измерении тепловых эффектов соответствующих процессов.

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

Применяются также и другие методы анализа (ультразвуковые, магнитохимические, пикнометрические и др.).

Общие достоинства и недостатки физических и физико-химических методов анализа. К достоинствам физических и физико-химических методов анализа можно отнести следующие.

а) Низкий предел обнаружения ($1\text{—}10^{-9}$ мкг) и малая предельная концентрация (до $\sim 10^{-12}$ г/мл) определяемого вещества.

б) Высокая чувствительность, формально определяемая величиной тангенса угла наклона соответствующей градуировочной кривой, отражающей графически зависимость измеряемого физического параметра (обычно откладывается по оси ординат) от концентрации или количества определяемого вещества (обычно откладывается по оси абсцисс). Чем больше тангенс угла наклона кривой к оси абсцисс, тем чувствительнее метод, т.е. для получения одинакового «отклика» — изменения физического свойства — требуется меньшее изменение концентрации или количества определяемого вещества.

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

г) Малая продолжительность проведения анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации.

К недостаткам физических и физико-химических методов анализа можно отнести следующие.

а) Иногда (но не всегда !) воспроизводимость результатов оказывается хуже, чем при использовании классических химических методов количественного анализа — таких, как гравиметрия и титриметрия.

б) Погрешности определений с использованием физических и физико-химических методов анализа часто составляют около $\pm 5\%$ (а в ряде случаев — до $\pm 20\%$), в то время как в классическом химическом анализе (гравиметрия, титриметрия) они обычно не превышают $\pm(0,1\text{—}0,5)\%$.

в) Сложность применяемой аппаратуры, ее высокая стоимость.

Ум не замещает знания .

Л. Вовенарт (1715—1747) — французский писатель

Глава 8

Оптические методы анализа

Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеяние, отражение, преломление, поляризация света), проявляющихся при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

8.1. Классификация оптических методов анализа

Оптические методы анализа классифицируют различным образом, а именно.

а) По изучаемым объектам: атомный и молекулярный спектральный анализ.

б) По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

Различают следующие методы.

Атомно-абсорбционный анализ. В основе метода лежит измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.

Эмиссионный спектральный анализ. В основе метода лежит измерение интенсивности света, излучаемого веществом (чаще всего — атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.

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

Молекулярный абсорбционный анализ. В основе метода лежит измерение светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества. Наиболее распространен.

Люминесцентный анализ. В основе метода лежит измерение интенсивности излучения люминесценции, т.е. испускания излучения веществом под воздействием различных видов возбуждения.

Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света (р́аман-эффекта). Основан на измерении интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.

Нефелометрический анализ. Основан на измерении рассеивания света частицами света дисперсной системы (среды).

Турбидиметрический анализ. Основан на измерении ослабления интенсивности излучения при его прохождении через дисперсную среду.

Рефрактометрический анализ. Основан на измерении показателей светопреломления веществ.

Интерферометрический анализ. Основан на изучении явления интерференции света.

Поляриметрический анализ. Основан на измерении величины оптического вращения — угла вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами.

В аналитике используются и некоторые другие оптические методы анализа: спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и многократно нарушенного внутреннего отражения (МНПВО); фотоэлектронная спектроскопия; рентгеноэлектронная спектроскопия; гамма-резонансная спектроскопия (эффект Мессбауэра); электронный парамагнитный резонанс; ядерный магнитный резонанс и т.д.

в) По области используемого электромагнитного спектра. Различают следующие методы.

Спектроскопия (спектрофотометрия) в УВИ области спектра, т.е. в ближней ультрафиолетовой (УФ) области — в интервале длин волн ~ 200 —400 нм и в видимой области — в интервале длин волн ~ 400 —760 нм*.

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

Реже в аналитике используются: *рентгеновская спектроскопия* (изучает рентгеновские спектры); *микроволновая спектроскопия*, изучающая электромагнитное излучение с длинами волн от 10^{-1} до 10 см.

г) По природе энергетических переходов. Различают следующие спектры.

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

Колебательные спектры. Охватывают ИК область и спектры комбинационного рассеяния света. Колебательные спектры возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух- и многоатомных ионов, радикалов, молекул, а также жидких и твердых фаз).

Вращательные спектры. Охватывают дальнюю ИК и микроволновую область электромагнитного излучения. Возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул, двух- и многоатомных ионов, радикалов.

* Иногда за ближнюю УФ область принимают интервал длин волн 185—390 нм, а за видимую — область 390—760 нм.

8.2. Молекулярный спектральный анализ в УВИ области спектра (применение в количественном анализе)

Сущность метода кратко рассмотрена в книге 1, глава 20 (см. раздел. 20.2.3).

8.2.1. Цвет и спектр

Спектр поглощения вещества в видимой области ($\sim 400\text{—}760\text{ нм}$) и его цвет, воспринимаемый человеческим глазом, связаны между собой.

Цвет — свойство света вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения.

Восприятие цвета определяется особенностью зрительного ощущения, которая зависит от спектрального состава излучения, действующего на сетчатую оболочку глаза, и от чувствительности глаза к излучению с различной длиной волны. Отдельные узкие участки спектра видимого излучения дают цветовое ощущение семи основных цветов (красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый) и множества различных оттенков между ними.

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

В табл. 8.1 охарактеризованы длины волн электромагнитного излучения, приблизительно соответствующие разному цвету в видимой области при разложении в спектр луча солнечного света (белого света), охватывающего всю видимую область.

Приведенные в табл. 8.1 границы между семью основными цветами спектра условны, поскольку резкий переход от одного цвета к другому не наблюдается; существуют цветовые оттенки. Поэтому у различных авторов встречаются неодинаковые, немного не совпадающие между собой границы длин волн семи основных цветов видимого спектра.

Цвет вещества (прозрачной светопоглощающей среды), через которую проходит луч света, обусловлен его поглощением: цвет вещества всегда является дополнительным к цвету поглощенного излучения.

Таблица 8.1. Основные цвета видимого спектра
(разложение белого света в спектр)

Основной цвет*	Длина волны, нм
Красный	760 — 650
Оранжевый	650 — 600
Желтый	600 — 560
Зеленый	560-490
Голубой	490-450
Синий	450 — 420
Фиолетовый	420 — 400

* Для запоминания последовательности расположения цвета при разложении солнечного света в спектр полезно помнить известное словосочетание: Каждый охотник желает знать, где сидит фазан.

В табл. 8.2 представлены цвета поглощенного излучения и дополнительные цвета с учетом некоторых цветовых оттенков, поэтому интервалы длин волн, соответствующие цветам спектра, в табл. 8.1 и 8.2 несколько различаются. Границы участков длин волн разных основных цветов и цветовых оттенков в табл. 8.2, так же, как и в табл. 8.1, условны, поскольку с учетом цветовых оттенков цвета плавно переходят друг в друга.

Изменение цвета вещества в последовательности *желтый* → *оранжевый* → *красный* → *пурпурный* → *синий* → *сине-зеленый* называют «углублением цвета» (окраски). Изменение цвета вещества в обратном направлении называют «повышением цвета» (окраски).

Таблица 8.2 Поглощенный и дополнительный цвета видимого спектра

Интервал длин волн поглощенного света, нм	Цвет поглощенной части спектра	Дополнительный цвет (окраска поглощающей среды)
760—730	пурпурный	зеленый
730—605	красный	сине-зеленый
605—595	оранжевый	зеленовато-синий
595—580	желтый	синий
580—560	желто-зеленый	фиолетовый
560—500	зеленый	пурпурный
500—490	сине-зеленый	красный
490—480	зеленовато-синий	оранжевый
480—435	синий	желтый
435—400	фиолетовый	желто-зеленый

При проведении количественного анализа оптическими методами часто имеют дело с бесцветными средами, т.е. не поглощающими види-

мый солнечный свет. В таких случаях при необходимости проводят *фотометрическую реакцию*, в результате которой получают окрашенные продукты реакции.

Так, например, аквокомплексы железа(III) в водном растворе обладают лишь слабо-желтой окраской. Если же к раствору, содержащему катионы Fe^{3+} , прибавить раствор, содержащий анионы сульфосалициловой кислоты, то образуются интенсивно окрашенные сульфосалицилатные комплексы железа(III), цвет которых зависит от pH среды и условий проведения реакции комплексообразования. В результате получают окрашенный раствор, измеряемая интенсивность окраски которого зависит от концентрации образовавшихся сульфосалицилатных комплексов железа(III), т.е., в конечном счете, от количества катионов Fe^{3+} в исходном анализируемом растворе.

8.2.2. Основной закон светопоглощения (основной закон фотометрии)

В основе фотометрических измерений и расчетов (т.е. измерений и расчетов интенсивности светового излучения) лежат два закона светопоглощения (два закона фотометрии), характеризующие зависимость поглощения *мономатического* (с постоянной длиной волны) излучения от толщины поглощающего слоя и от концентрации светопоглощающих частиц.

Первый закон светопоглощения (первый закон фотометрии) можно сформулировать следующим образом: *каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю падающего на него светового потока*. Другими словами, доля светового потока, поглощенного однородной средой, прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя:

$$\Delta I / I = k_1 l,$$

где ΔI — поглощенная часть падающего светового потока I , l — толщина поглощающего слоя; k_1 — коэффициент пропорциональности.

Второй закон светопоглощения (второй закон фотометрии) можно выразить так: *доля светового потока, поглощенного данным тонким слоем внутри однородной среды, пропорциональна числу светопоглощающих частиц в единице объема, т.е. концентрации*:

$$\Delta I / I = k_2 c,$$

где c — концентрация, k_2 — коэффициент пропорциональности.

Первый закон светопоглощения часто называют *законом Бугера—Ламберта*, а второй — *законом Бугера—Бееера* (или просто *законом Бееера*).

Однако такие названия неточны, поскольку оба закона светопоглощения открыты П. Бугером и описаны им в 1729 г. Правда, П. Бугер изучал поглощение света не растворами, а атмосферой и цветными стеклами. Позднее И. Ламберт в 1760 г. дал математическую трактовку закона светопоглощения, а в 1852 г. А. Беер и Ф. Бернар независимо друг от друга подтвердили зависимость светопоглощения от концентрации поглощающей среды на основании исследования поглощения света окрашенными растворами.

Оба закона светопоглощения объединяют в один *объединенный основной закон светопоглощения* Бугера—Ламберта—Беера—Бернара (часто его называют *законом Бугера, законом Беера, законом Бугера—Ламберта—Беера* и т. д., см. книгу 1, гл. 20, раздел 20.2.3), который можно представить в экспоненциальной форме (8.1)

$$I = I_0 e^{-kcl} \quad (8.1)$$

или в логарифмической форме (8.2)

$$A = \epsilon cl, \quad (8.2)$$

где I_0 — интенсивность монохроматического излучения (светового потока), падающего на данную светопоглощающую среду, I — интенсивность излучения (светового потока), прошедшего через эту среду ($I < I_0$), k — коэффициент (показатель) поглощения света (коэффициент светопоглощения), c — концентрация светопоглощающих частиц в данной среде, l — длина светопоглощающего слоя, e — основание натуральных логарифмов, $A = \lg(I_0 / I)$ — оптическая плотность (absorbance), которую также называют *экстинкцией, погашением*, $\epsilon = k/2,3$ — коэффициент (показатель) погашения, или коэффициент экстинкции (absorptivity), который нередко называют и показателем (коэффициентом) поглощения.

Основной закон светопоглощения справедлив *только для поглощения монохроматического светового потока с постоянной длиной волны* $\lambda = \text{const}$.

Дадим обоснование математического выражения основного закона светопоглощения. Пусть кювета с толщиной поглощающего слоя l заполнена раствором с постоянной концентрацией растворенного вещества $c = \text{const}$ (рис. 8.1). Направим на кювету монохроматический

(длина волны $\lambda = \text{const}$) световой поток с интенсивностью I_0 . Если часть светового потока поглощается частицами растворенного вещества, то интенсивность I светового потока, прошедшего через кювету с раствором, будет меньше интенсивности входящего светового потока I_0 : $I < I_0$.

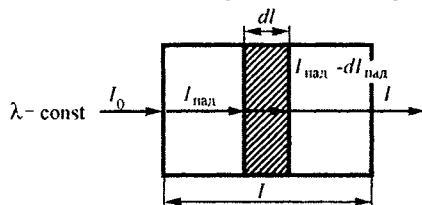


Рис. 8.1. К обоснованию основного закона светопоглощения

Представим мысленно внутри кюветы произвольный слой светопоглощающего раствора с бесконечно малой толщиной dl (рис. 8.1). Этот слой бесконечно малой толщины уменьшает интенсивность $I_{\text{пад}}$ падающего на него светового потока на бесконечно малую величину $-dl_{\text{пад}}$. После прохождения светового потока через слой с толщиной dl его интенсивность будет равна $I_{\text{пад}} - dl_{\text{пад}}$, а доля поглощенного светового потока равна $dl_{\text{пад}}/I_{\text{пад}}$.

Поскольку в соответствии с первым и вторым законами Бугера доля поглощенного светового потока прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя dl и концентрации c светопоглощающих частиц, то можно написать:

$$-\frac{dl_{\text{пад}}}{I_{\text{пад}}} = kcdl,$$

где k — коэффициент пропорциональности. Проводя интегрирование в пределах от I_0 до I и от 0 до l , имеем:

$$\begin{aligned} -\int_{I_0}^I \frac{dl_{\text{пад}}}{I_{\text{пад}}} &= kc \int_0^l dl, \\ -\ln \frac{I}{I_0} &= kcl, \\ I &= I_0 e^{-kcl}. \end{aligned}$$

Последнее выражение совпадает с экспоненциальной формой (8.1) основного закона светопоглощения.

Перейдем к десятичным логарифмам, одновременно поменяв знаки на обратные. Тогда получим:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \frac{k}{2,3} cl.$$

Введем обозначения:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \text{ и } \varepsilon = \frac{k}{2,3}.$$

Окончательно имеем:

$$A = \varepsilon cl,$$

что совпадает с логарифмической формой (8.2) основного закона светопоглощения.

В количественном анализе обычно используется логарифмическая форма (8.2) основного закона светопоглощения, поскольку оптическая плотность A прямо пропорциональна концентрации c .

Величину ϵ называют *молярным* коэффициентом (показателем) поглощения, или *молярным* коэффициентом (показателем) экстинкции (molar absorptivity), если концентрация c выражена в единицах моль/л, а толщина поглощающего слоя l — в см (оптическая плотность A — безразмерная величина). Молярный коэффициент поглощения измеряют в единицах $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Численно молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности данного раствора при концентрации растворенного светопоглощающего вещества $c = 1$ моль/л и толщине поглощающего слоя $l = 1$ см.

Кроме оптической плотности A используют также пропускание, или светопропускание, T (transmittance):

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%,$$

которое связано с оптической плотностью A следующим образом:

$$\frac{1}{T} = \frac{I_0}{I} \cdot \frac{1}{100\%}, \quad -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} - 2 = A - 2,$$

поскольку оптическая плотность $A = \lg(I_0/I)$. Таким образом,

$$A = 2 - \lg T \quad (8.3)$$

или в долях от I_0 , когда $T' = I/I_0$:

$$A = -\lg T'. \quad (8.3')$$

В отличие от оптической плотности, светопропускание зависит от концентрации экспоненциально

$$T' = e^{-kcl},$$

поэтому в аналитических измерениях и расчетах используется относительно редко.

Если концентрацию выразить в граммах растворенного вещества, содержащегося в 100 мл раствора, и обозначить ее буквой W , а толщину поглощающего слоя l — в см, то основной закон светопоглощения можно представить в форме (8.4):

$$A = E_{1\text{ см}}^{1\%} Wl, \quad (8.4)$$

где $E_{1\text{ см}}^{1\%}$ — удельный коэффициент (показатель) поглощения, который нередко не вполне точно называют также «удельным коэффициентом (показателем) поглощения». В фармакопейном анализе удельный коэффициент поглощения используют чаще, чем молярный коэффициент поглощения.

Удельный коэффициент поглощения численно равен оптической плотности раствора с концентрацией $W = 1$ г/100 мл при длине поглощающего слоя $l = 1$ см.

В дальнейшем для краткости мы будем обозначать удельный коэффициент погашения буквой E .

Нетрудно показать, что молярный и удельный коэффициенты (показатели) погашения связаны между собой соотношением (8.5):

$$\epsilon = E \frac{M}{10}, \quad (8.5)$$

где M — молярная масса растворенного вещества.

Действительно, согласно (8.2) и (8.4)

$$A = \epsilon cl, \quad A = EWI.$$

Левые части этих уравнений равны; следовательно, равны и правые части:

$$\epsilon cl = EWI,$$

откуда

$$\epsilon = E \frac{W}{c}.$$

Поскольку c — это молярная концентрация растворенного вещества, а W — концентрация растворенного вещества в том же растворе, выраженная в граммах растворенного вещества в 100 мл раствора, то

$$W = cM / 10.$$

Следовательно,

$$\epsilon = E \frac{cM}{10c} = E \frac{M}{10},$$

что совпадает с (8.5).

Подчеркнем, что коэффициент (показатель) поглощения k и коэффициент (показатель) погашения (экстинкции) ϵ различаются, как было показано выше, в 2,3 раза. В аналитических измерениях и расчетах практически всегда используют коэффициент погашения, хотя его иногда и называют, как уже указывалось выше, коэффициентом поглощения, что следует иметь в виду во избежание получения ошибочных результатов расчетов.

Молярный и удельный коэффициенты погашения зависят от природы поглощающей среды, длины волны поглощаемого света, температуры.

Иногда используют приведенную оптическую плотность

$$A/l = \epsilon c,$$

которая не зависит от толщины поглощающего слоя.

При использовании оптических кювет для измерения оптической плотности растворов приходится считаться с возможностью некоторого

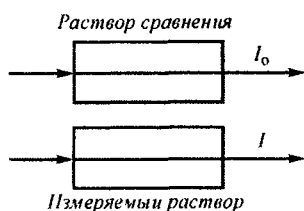


Рис. 8.2. Компенсация ослабления светового потока с использованием раствора сравнения

ослабления светового потока из-за отражения света от стенок кюветы, рассеивания света частицами раствора, светопоглощения самого растворителя. Для нивелирования потерь интенсивности светового потока за счет этих эффектов измерения проводят в двух одинаковых кюветах, одна из которых (раствор сравнения) заполнена чистым растворителем, а другая (измеряемый раствор) — раствором определяемого вещества в том же растворителе (рис. 8.2). В световой поток поочередно вносится кювета с раствором

сравнения и с измеряемым раствором. За величину I_0 принимается интенсивность светового потока, прошедшего через раствор сравнения, а за величину I — интенсивность светового потока, прошедшего через измеряемый раствор. Обе кюветы, будучи заполненными чистым растворителем, должны иметь одинаковую оптическую плотность при равной толщине поглощающего слоя; в противном случае необходимо вводить соответствующую поправку.

При постоянной длине волны падающего света для оптической плотности раствора, содержащего смесь нескольких светопоглощающих веществ, *не взаимодействующих между собой*, справедлив закон (или правило) *аддитивности оптической плотности*: оптическая плотность A смеси веществ, подчиняющихся основному закону светопоглощения и не вступающих в химические взаимодействия друг с другом, равна сумме оптических плотностей A_i компонентов (при $\lambda = \text{const}$ и $l = \text{const}$):

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i c_i, \quad (8.6)$$

где ε_i и c_i — соответственно коэффициент погашения и концентрация i -го компонента смеси.

Различают истинные ε , E и средние $\bar{\varepsilon}$ и $\bar{E}$ молярные и удельные коэффициенты погашения. Величину истинного коэффициента погашения получают при соблюдении следующих условий:

- световой поток, проходящий через раствор, должен быть строго монохроматическим;
- при данной длине волны λ , при которой измеряется оптическая плотность, поглощают свет только частицы одного вида (одной природы);
- известна истинная концентрация светопоглощающих частиц.

На практике обычно определяют значение среднего молярного коэффициента погашения $\bar{\varepsilon}$, проводя n измерений оптической плотности A_i ($i = 1, 2, \dots, n$) для n эталонных растворов с точно известной концентрацией c_i в одной и той же кювете ($l = \text{const}$). В таком случае,

исходя из основного закона светопоглощения, можно получить для $\bar{\varepsilon}$ выражение (8.7):

$$A_i = \varepsilon_i c_i l, \quad \varepsilon_i = A_i / c_i l,$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_i \varepsilon_i}{n} = \frac{1}{nl} \sum_i \frac{A_i}{c_i}, \quad (8.7)$$

где ε_i — единичное значение молярного коэффициента погашения, измеренное в i -м эксперименте.

Аналогично определяют средний удельный коэффициент погашения $\bar{E}$.

Графическое представление изменения оптической плотности A и пропускания T раствора в зависимости от толщины поглощающего слоя l и концентрации c показано на рис. 8.3. Пропускание T экспоненциально уменьшается с увеличением толщины поглощающего слоя и концентрации раствора (рис. 8.3, а, б). Оптическая плотность A линейно возрастает с увеличением l или c (рис. 8.3, в, г).

Однако на практике линейная концентрационная зависимость оптической плотности раствора для многих веществ наблюдается только в некотором интервале изменения концентраций растворов: на рис. 8.3, г это соответствует изменению концентрации раствора до некоторой предельной концентрации $c_{\text{пред}}$, индивидуальной для разных растворенных

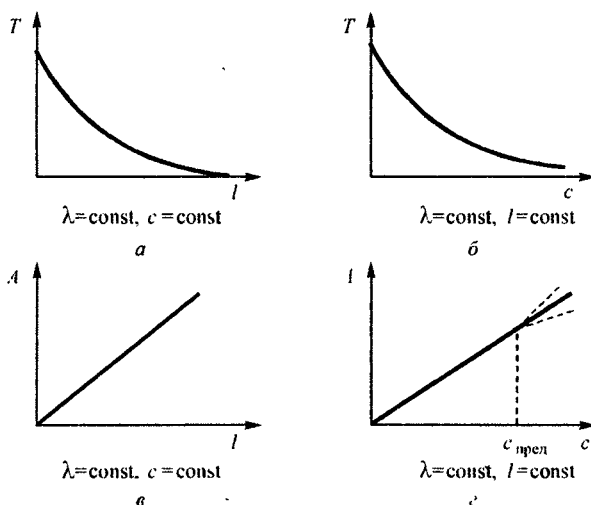


Рис. 8.3. Графическое представление изменения пропускания T (а, б) и оптической плотности A (в, г) в зависимости от толщины поглощающего слоя l и концентрации раствора c

веществ и растворителей. За пределами этой концентрации могут наблюдаться *кажущиеся* отклонения от основного закона светопоглощения, как положительные (кривая идет выше прямой линии), так и отрицательные (кривая идет ниже прямой линии). На величину предельной концентрации влияют кислотность среды, присутствие других веществ.

Кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения могут быть обусловлены физико-химическими или инструментальными причинами.

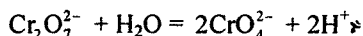
Физико-химические причины. При увеличении концентрации раствора после некоторой предельной концентрации становятся заметными процессы ассоциации, полимеризации, комплексообразования и т. д. При этом число светопоглощающих частиц уменьшается, поскольку часть их вовлекается в химические взаимодействия, что ведет к понижению оптической плотности раствора и появлению отрицательных отклонений от прямой линии на графике зависимости оптической плотности раствора от концентрации.

Положительные отклонения связаны с тем, что новые частицы, возникающие вследствие различных взаимодействий при увеличении концентрации раствора, могут обладать большей светопоглощающей способностью при данной длине волны, что приводит к увеличению общего светопоглощения раствора и его оптической плотности.

Иногда наблюдаются и более сложные отклонения от линейной зависимости оптической плотности раствора от его концентрации, например, в форме выпуклых или вогнутых кривых, что обусловлено спецификой химических взаимодействий в растворе с изменением концентрации растворенных веществ.

Кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения могут наблюдаться и при уменьшении концентрации растворов за счет процессов диссоциации, гидролиза, сольватации (гидратации) и т.д., например, при разбавлении водного раствора, содержащего тиоцианатные комплексы железа(III).

Хорошо известным примером влияния физико-химических причин на кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения является несоблюдение пропорциональной зависимости оптической плотности от концентрации водного раствора, содержащего дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В этом растворе устанавливается равновесие



Разбавление раствора водой (уменьшение концентрации) смещает равновесие вправо — дихромат-ионы превращаются в хромат-ионы.

На рис. 8.4 приведены спектры поглощения хромат- и дихромат-ионов в водных растворах в области 320—500 нм.

Проведем измерения оптической плотности при длинах волн 350, 450 и 440 нм, при которых общее светопоглощение раствора складывается из светопоглощения дихромат- и хромат-ионов.

Если измерения проводят при длине волны 350 нм, при которой молярное светопоглощение хромат-ионов больше, чем у дихромат-ионов, то с ростом концентрации раствора (уменьшение его разбавления) оптическая плотность раствора будет расти медленнее, чем это соответствует основному закону светопоглощения, так как часть хромат-ионов превращается в дихромат-ионы. Наблюдается кажущееся отрицательное отклонение.

Если измерения проводят при 450 нм, когда молярное светопоглощение дихромат-ионов выше молярного светопоглощения хромат-ионов, то с ростом концентрации раствора его оптическая плотность будет расти быстрее, чем это отвечало бы основному закону светопоглощения. Наблюдается положительное отклонение.

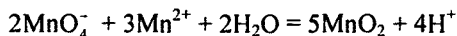
Если же измерения проводят при 440 нм, когда обе спектральные кривые пересекаются, так что светопоглощение дихромат- и хромат-ионов одинаково, то никакие отклонения наблюдаться не будут. Соблюдается основной закон светопоглощения.

Другой пример (иного плана) — водные растворы перманганата калия. Перманганат-ион в водных растворах медленно реагирует с водой с образованием диоксида марганца:



Образующийся диоксид марганца ускоряет эту реакцию.

В кислой среде перманганат-ион окисляет возможные примеси, содержащиеся в воде, с образованием катионов Mn^{2+} , которые реагируют с перманганат-ионами с образованием диоксида марганца:



Твердый перманганат калия, который используют для приготовления растворов, практически всегда содержит небольшие примеси диоксида марганца.

С ростом концентрации водных растворов перманганата калия каталитические процессы разложения перманганат-ионов ускоряются, по-

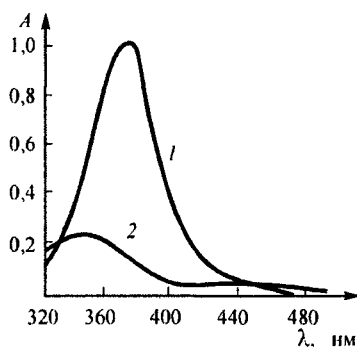


Рис. 8.4. Спектры поглощения водных растворов, содержащих хромат- и дихромат-ионы:

1 — хромат-ионы CrO_4^{2-} в 0,05 моль/л KOH; 2 — дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в 1,75 моль/л H_2SO_4

сколько скорость гомогенно-каталитической реакции пропорциональна концентрации катализатора и реагирующих веществ (перманганат-иона, катионов Mn^{2+}). В результате уменьшается число светопоглощающих частиц — перманганат-ионов, вследствие чего наблюдаются кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения. В определенной мере эти отклонения можно уменьшить, если для получения растворов использовать тщательно очищенные перманганат калия и воду, а также применять при фотометрических измерениях *только свежеприготовленные растворы перманганата калия невысоких концентраций*.

Еще пример. Светопоглощение водных растворов ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$ в области 250—320 нм (максимум при 270 нм) показывает кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения. Молярный коэффициент экстинкции несколько уменьшается с увеличением концентрации ферроцианида калия вследствие поляризации ферроцианид-иона при образовании ионных пар $\{K^+[Fe(CN)_6]^{4-}\}^{3-}$ и $\{2K^+[Fe(CN)_6]^{4-}\}^{2-}$. Константа ассоциации первой ионной пары

$$K = \frac{[K^+[Fe(CN)_6]^{4-}]^{3-}}{[K^+][Fe(CN)_6]^{4-}} = 237,$$

т.е. имеет заметную величину. Катионы калия ионной пары, оказывая поляризующее действие на валентное электронное облако ферроцианид-иона, изменяют его. Поляризованные ферроцианид-ионы поглощают свет уже при другой длине волны по сравнению с неполяризованными, поэтому общее число светопоглощающих частиц — неполяризованных ферроцианид-ионов — уменьшается.

Некоторое отклонение от основного закона светопоглощения может быть следствием изменения коэффициента светопреломления раствора при увеличении или уменьшении его концентрации. Влияние этого фактора обычно невелико.

Инструментальные причины. Они связаны преимущественно с недостаточно строгой монохроматичностью светового потока (приводящей обычно к отрицательным отклонениям), влиянием рассеянного света, нелинейностью работы приемников излучения (фотоэлементов, фотоумножителей и др.) в спектральных приборах при очень малых и очень больших интенсивностях излучения, т.е. при очень больших (больше ~1,5) и очень малых (меньше ~0,1) оптических плотностях растворов, через которые проходит световой поток, попадающий затем в приемник излучения.

Более строгая монохроматичность света и уменьшение влияния рассеянного света достигаются в определенной мере за счёт уменьшения ширины входной щели спектрального прибора, а улучшение линейности работы приемника излучения — выбором такого оптимального интервала оптической плотности, в котором отступления от линейности минимальны.

Указанные отклонения от основного закона светопоглощения называют *кажущимися*, поскольку на самом деле *основной закон светопоглощения не нарушается*, а либо изменяется число светопоглощающих частиц, либо спектральный прибор неточно регистрирует истинную интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

На практике обычно вначале на основании измерения оптической плотности эталонных растворов с известной концентрацией данного вещества устанавливают пределы изменения концентраций, для которых выполняется основной закон светопоглощения (т.е. соблюдается линейность графика $A = f(c)$), после чего уже проводят измерения оптической плотности анализируемых растворов именно в данном концентрационном интервале и в тех же условиях.

При наличии экспериментально установленной графической зависимости оптической плотности растворов от их концентрации можно проводить аналитические измерения и без строгого соблюдения выполнимости основного закона светопоглощения, пользуясь градуировочными графиками.

Не рекомендуется проводить фотометрические измерения при очень малых и очень больших величинах оптической плотности растворов, так как при этом возрастают ошибки измерений. *Рабочий интервал изменения оптической плотности, приемлемый для аналитических фотометрических измерений, составляет 0,2—0,8 единиц, оптимальный — 0,2—0,6 единиц; наименьшую ошибку получают при значении оптической плотности 0,434.*

8.2.3. Понятие о происхождении электронных спектров поглощения

При поглощении энергии электромагнитного излучения частицы вещества (атомы, ионы, молекулы) увеличивают свою энергию, т.е. переходят в более высоколежащее энергетическое состояние. Электронные, колебательные, вращательные энергетические состояния частиц вещества могут изменяться лишь дискретно, на строго определенную величину. Для каждой частицы существует индивидуальный набор энергетических состояний — энергетических уровней (термов), например, электронных уровней энергии.

Величина энергии поглощенного светового кванта равна разности ΔE энергий E_2 и E_1 уровней, между которыми происходит переход:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc / \lambda = hc\tilde{\nu},$$

где E_1 и E_2 — соответственно энергия нижнего и верхнего уровней; $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ КДж $\cdot$ с — постоянная Планка; ν — частота излучения; λ —

длина волны поглощенного излучения; c — скорость света; $\tilde{\nu}$ — волновое число.

Самый низший энергетический уровень — терм с наименьшей энергией — называют *основным*. Все прочие энергетические уровни относятся к *возбужденным*. Энергетический переход частицы (т.е. увеличение ее энергии) с основного уровня на первый возбужденный называют *основным* переходом, все остальные переходы — *составными, обертонами, комбинарованными, гармониками* и т.д. Возможны энергетические переходы лишь между некоторыми определенными уровнями, а не между любыми, что определяется *правилами отбора*, учитывающими строение светопоглощающей частицы.

Если энергетическая разность двух уровней, между которыми осуществляется переход, лежит в интервалах от ~ 160 до ~ 300 и от ~ 300 до ~ 650 кДж/моль ($\sim 1,65$ — $3,10$ и $\sim 3,10$ — $6,66$ эВ/молекула), т.е. в пределах величины кванта электромагнитной энергии света соответственно в видимой и ближней УФ области спектра, то при энергетическом возбуждении частиц вещества в его спектре поглощения наблюдается полоса также соответственно в видимой или в УФ области спектра. Эта область отвечает электронным переходам, т.е. энергетическому возбуждению электронных состояний частиц вещества — возникают электронные спектры поглощения.

Электронные энергетические уровни молекул и многоатомных ионов имеют тонкую структуру — колебательные подуровни; поэтому одновременно с чисто электронными переходами осуществляются и колебательные переходы.

Каждому электронному (электронно-колебательному) переходу с нижнего энергетического уровня на более высоко лежащий энергетический уровень отвечает полоса в электронном спектре поглощения. Так как разность между электронными уровнями для каждой частицы (атома, иона, молекулы) строго определена, то строго определенным является и положение полосы в электронном спектре поглощения, соответствующей тому или иному электронному переходу, т.е. длина волны (частота, волновое число) максимума полосы поглощения.

Интенсивность полосы поглощения зависит от вероятности перехода из одного электронного состояния в другое и от концентрации светопоглощающих частиц. Если вероятность энергетического перехода с нижнего уровня на верхний мала, то и интенсивность соответствующей полосы в спектре поглощения также будет мала даже при высокой концентрации светопоглощающих частиц. Чем больше вероятность перехода, тем выше величина коэффициента погашения, тем интенсивнее полоса поглощения.

При обычных температурах (не превышающих нескольких сот градусов Цельсия) большинство веществ находится в основном (невозбужденном) электронном состоянии; вероятность же основного электронного перехо-

да — максимальна. Поэтому при обычных температурах в спектрах поглощения наблюдаются преимущественно полосы основных переходов.

Подавляющее большинство аналитических определений проводят при комнатной температуре или при температурах, не сильно отличающихся от комнатной, поэтому для фотометрических измерений используют полосы основных переходов.

Электронные спектры поглощения органических и неорганических соединений, несмотря на принципиально общую природу (наличие дискретных энергетических электронных уровней, между которыми осуществляются переходы), обладают рядом особенностей.

Электроны в молекуле или в ионе находятся на молекулярных орбиталях — связывающих, несвязывающих, разрыхляющих.

Связывающими орбиталями ($\sigma^{\text{св}}$, $\pi^{\text{св}}$) называют такие орбитали, заселение которых электронами приводит к уменьшению электронной энергии системы (атома, молекулы, иона) и упрочнению соответствующих химических связей.

Разрыхляющими орбиталями (σ^* , π^*) называют такие орбитали, заселение которых электронами увеличивает электронную энергию и дестабилизирует (разрыхляет) систему.

К несвязывающим орбиталям (их часто обозначают как n -орбитали, хотя несвязывающими или слабо связывающими могут быть и σ - и π -орбитали) относят такие орбитали, электроны которых существенно не влияют на энергетическую стабилизацию или разрыхление системы.

Любая система самопроизвольно стремится к минимуму энергии, поэтому в основном состоянии электроны вначале заселяют самые низлежащие орбитали, затем последовательно — более высоко лежащие.

Последовательность энергетического расположения электронных молекулярных орбиталей в общем случае схематически показана на рис. 8.5.

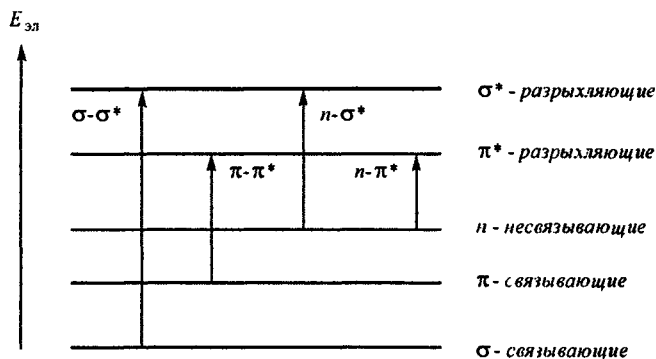


Рис. 8.5. Схема относительного положения молекулярных орбиталей по их энергии и некоторые возможные электронные переходы (общий случай)

Общее число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей тех атомов, из которых образована данная молекула.

Наиболее низко лежащими являются $\sigma^{\text{св}}$ молекулярные орбитали, электроны которых участвуют в образовании σ -связей. Выше лежат $\pi^{\text{св}}$ -орбитали, электроны которых образуют π -связи. Далее в порядке увеличения электронной энергии расположены n -несвязывающие, π^* -разрыхляющие и σ^* -разрыхляющие молекулярные орбитали.

Валентные электроны, занимающие связывающие орбитали, участвуют в образовании химических связей. Как указывалось выше, когда система находится в основном (невозбужденном) электронном состоянии, эти электроны заселяют наиболее низколежащие связывающие орбитали, поскольку энергия системы в основном состоянии — минимальна. Поэтому при поглощении кванта электромагнитной энергии осуществляется электронный переход из заполненных (занятых электронами) связывающих молекулярных орбиталей на более высоко лежащие вакантные (не занятые электронами) молекулярные орбитали.

Возможны только такие переходы, которые разрешены правилами отбора (*разрешенные переходы*). Однако вследствие действия различных возмущающих факторов (межмолекулярные взаимодействия, влияние заместителей, растворителя и др.) довольно часто в спектрах поглощения наблюдаются и малоинтенсивные полосы переходов, теоретически запрещенных правилами отбора (полосы *запрещенных переходов*).

Переходы $\sigma^{\text{св}} \rightarrow \sigma^*$, т.е. электронное возбуждение σ -связей, требуют наибольшей энергии, величина которой соответствует обычно энергии квантов дальней УФ области спектра. Поэтому, например, органические соединения, имеющие только σ -связи, не поглощают свет в видимой и ближней УФ области спектра при длинах волн от ~ 170 нм и выше. Такие соединения бесцветны.

Переходы $n \rightarrow \sigma^*$, характерные для соединений, имеющих «свободные» электронные пары у атомов азота, кислорода, хлора и т.д., входящих в состав молекулы, также требуют значительной затраты энергии, соответствующей ближней УФ области спектра. Полосы поглощения в спектрах таких органических соединений наблюдаются обычно около ~ 200 нм.

Переходы $\pi^{\text{св}} \rightarrow \pi^*$ (электронное возбуждение π -связей ненасыщенных органических соединений) требуют меньшей затраты энергии, чем переходы $\sigma^{\text{св}} \rightarrow \sigma^*$. Энергия переходов $\pi^{\text{св}} \rightarrow \pi^*$ соответствует энергии световых квантов ближней УФ области и примыкающего к ней участка видимого спектра. Поэтому в спектрах поглощения наблюдаются полосы таких переходов в ближней УФ и в видимой области спектра.

Приблизительно аналогичная картина характерна и для переходов $n \rightarrow \pi^*$.

Таким образом, в общем случае энергия разрешенных правилами отбора электронных переходов системы возрастает в последовательности:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi^{cb} \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma^{cb} \rightarrow \sigma^*.$$

В той же последовательности, естественно, возрастает частота $\nu_{\max}$ и уменьшается длина волны $\lambda_{\max}$ полосы соответствующего перехода в спектре поглощения.

Изменение энергии σ -, π - или n -электронов в общем случае влияет на всю электронную структуру соединения. Однако обычно происходит преимущественно электронное возбуждение хромофорных групп, или хромофоров (от греческого «хрома» — цвет и «форео» — несу; хромофоры — «несущие цвет»). Структурные элементы хромофоров в основном и участвуют в поглощении кванта световой энергии, что приводит к появлению полос в сравнительно узком участке спектра поглощения соединений, содержащих данный хромофор, с близкими значениями коэффициента экстинкции, т.е. к возникновению *характеристического светопоглощения хромофоров* (табл. 8.3).

Таблица 8.3. Характеристическое светопоглощение некоторых хромофоров ($\lambda_{\max}$ — приблизительное положение максимума в спектре поглощения, ϵ — приблизительное значение молярного коэффициента погашения)

Хромофор	$\lambda_{\max}$, нм	$\epsilon_{\max}$, л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	Переход
C=C	180	10 000	$\pi^{cb} \rightarrow \pi^*$
C=O	280	20	$n \rightarrow \pi^*$
C=C—C=C	220	20 000	$\pi^{cb} \rightarrow \pi^*$
C=C—C=O	240	15 000	$\pi^{cb} \rightarrow \pi^*$
	320	100	$n \rightarrow \pi^*$
N=O	660	10	$n \rightarrow \pi^*$
N=N	350	100	$n \rightarrow \pi^*$
—NO ₂	280	10	$n \rightarrow \pi^*$
C=N	250	10	$n \rightarrow \pi^*$
C=S	240	10 000	$\pi^{cb} \rightarrow \pi^*$
	500	50	$n \rightarrow \pi^*$
Бензол	200	7 000	$\pi^{cb} \rightarrow \pi^*$
	260	200	$\pi^{cb} \rightarrow \pi^*$
Нафталин	275	5 000	$\pi^{cb} \rightarrow \pi^*$
	315	300	$\pi^{cb} \rightarrow \pi^*$

Хромофоры, имеющиеся в одной и той же молекуле, влияют друг на друга, вследствие чего их характеристическое поглощение (положение

максимума полосы в спектре, коэффициент погашения) несколько изменяется. На характеристическое поглощение хромофоров влияют и другие структурные элементы молекулы, сами не являющиеся хромофорами, — *ауксохромные группы, или ауксохромы* (от греческого «ауксо» — увеличиваю).

Ауксохромные группы в молекулах органических соединений могут быть электронодонорными ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NHC}_6\text{H}_5$, $-\text{O}^-$) и электроноакцепторными ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$). При этом электроноакцепторные группы иногда называют *антиауксохромными*.

Наибольшее влияние ауксохромных групп на хромофоры происходит тогда, когда молекула органического соединения содержит как электронодонорные, так и электроноакцепторные ауксохромы. Эти группы, воздействуя на электронную структуру хромофоров, увеличивают их светопоглощение.

Если при переходе от спектра одного соединения к спектру другого соединения, содержащего такой же хромофор, полоса поглощения смещается в длинноволновую область, то говорят о *батохромном смещении* (*сдвиге*).

Смещение в спектре полосы в коротковолновую область называют *гипсохромным смещением* (*сдвигом*).

Увеличение или уменьшение интенсивности полосы поглощения из-за влияния ауксохромов (а также других факторов) называют соответственно *гиперхромным* и *гипохромным* эффектом.

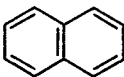
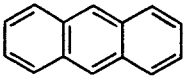
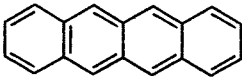
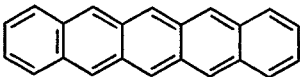
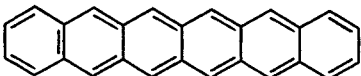
Обычно сопряжение хромофоров в молекуле органического соединения приводит к батохромному смещению соответствующих полос в спектре поглощения, причем это смещение тем сильнее, чем длиннее цепь сопряженных связей (больше степень делокализации π -электронов по всей цепи). Так, для полиенов типа $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_6\text{H}_5$ содержащих в качестве хромофоров сопряженные двойные связи, с ростом n максимум полосы поглощения претерпевает сильный батохромный сдвиг (табл. 8.4). При $n \geq 4$ соединения поглощают уже в видимой области спектра — становятся окрашенными; с дальнейшим увеличением n их цвет углубляется.

Таблица 8.4. Положение максимума в спектрах поглощения соединений $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}=\text{CH})_n\text{C}_6\text{H}_5$

n	λ_{max} , нм	n	λ_{max} , нм
0	252	5	434
1	318	6	458
2	352	7	474
3	377	11	530
4	404	15	570

Такой же bathochromный сдвиг наблюдается и при последовательном увеличении числа n ароматических циклов в спектрах поглощения конденсированных циклических ароматических углеводородов, у которых хромофорами являются сопряженные системы π -ароматических связей, при переходе от бензола ($n = 1$) к гексацену ($n = 6$), табл. 8.5.

Т а б л и ц а 8.5. Длина волны $\lambda_{\max}$ максимума в спектрах поглощения конденсированных ароматических углеводородов

Соединение		$\lambda_{\max}$, нм
Бензол		255
Нафталин		275
Антрацен		370
Тетрацен		460
Пентацен		580
Гексацен		693

Наличие полос в электронных спектрах поглощения неорганических соединений также обусловлено электронными переходами определенных структурных элементов. Например, хлорид-ион Cl^- имеет характеристическое поглощение с максимумом в спектре при $\lambda_{\max} = 181$ нм ($\epsilon = 10\,000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), иодид-ион I^- — при 226 (12 600), OH^- -ион — при 194 (12 600) и 187 (5000), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ион — при 440 (~3000), MnO_4^- -ион в кислой среде ($\text{pH} < 1$) — при 528 (~2400), 310 (~1500) и 225 (>3000), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — при 270 (2280), 322,5 (345) и т. д.

В спектрах поглощения комплексов переходных металлов наблюдаются *три типа полос*, обусловленных электронными переходами, локализованными преимущественно в лигандах, в центральном атоме металла-комплексобразователя и в координационных связях металл-лиганд.

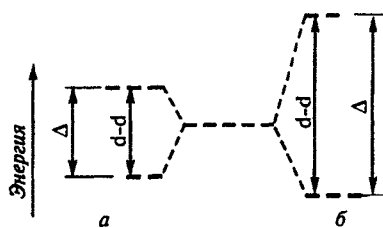


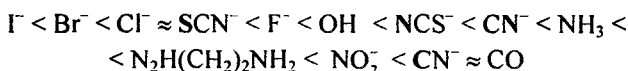
Рис. 8.6. Схема расщепления d -атомных орбиталей катиона металла в тетраэдрическом (а) и октаэдрическом (б) поле лигандов и $d-d$ -переходы

(обладающие одинаковой энергией) в свободном ионе металла, расщепляются (обладают уже неодинаковой энергией) при образовании комплекса. Характер их расщепления зависит от симметрии электрического поля, создаваемого лигандами, т.е. от строения внутренней координационной сферы комплекса: тетраэдрического, октаэдрического, квадратного и т. д.

Например, пять вырожденных d -орбиталей иона d -металла в тетраэдрическом и октаэдрическом поле лигандов расщепляются по-разному (рис. 8.6). В тетраэдрическом поле d -уровни иона металла расщепляются на три вырожденные более высоко лежащие и на два вырожденные уровня, лежащие ниже. В октаэдрическом поле лигандов картина расщепления d -уровней — обратная, причем величина расщепления Δ больше в октаэдрическом поле.

При иной симметрии поля лигандов (квадратной, искаженно-октаэдрической и т.д.) характер расщепления d -уровней — другой.

Величина расщепления Δ (обозначается также символом $10Dq$) зависит от природы металла и лигандов — силы поля лигандов. При данном атоме металла-комплексобразователя величина Δ увеличивается в ряду лигандов (слева — направо) в последовательности:



(полужирными буквами выделены атомы, через которые осуществляется координационная связь с металлом-комплексобразователем). Эта последовательность лигандов называется *спектрохимическим рядом* (установлен на основании изучения спектров поглощения). В начале этого ряда расположены лиганды *слабого поля*, а в конце ряда — лиганды *сильного поля*.

В поле лигандов электронное возбуждение при поглощении кванта света осуществляется между расщепленными компонентами d -уровней. Это — так называемые $d-d$ -переходы (рис. 8.6).

Полосы первого типа. Электронные переходы в лигандах несколько изменяются при переходе от свободного (некоординированного) лиганда к связанному в комплекс. В соответствии с этим изменяются и характеристики полос поглощения лигандов.

Полосы второго типа. Центральные атомы переходных металлов имеют d - и f -орбитали. Эти атомные орбитали, вырожденные

Величина энергетического расщепления Δ невелика ($\sim 1\text{—}4$ эВ), соответствует энергии квантов в видимой и в ближней УФ области спектра и часто обуславливает окраску комплексов. Поэтому полосы d - d -переходов наблюдают в ближней УФ, в видимой и в ближней ИК областях спектра ($\sim 400\text{—}1000$ нм). Интенсивность их обычно невелика: величина молярного коэффициента погашения не превышает ~ 60 л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$.

Окраска (или отсутствие таковой) ионов d -металлов в водных растворах, в которых они присутствуют в форме аквакомплексов, чаще всего — октаэдрического или тетраэдрического строения, и объясняется наличием светопоглощения за счет d - d -переходов.

Величина Δ для одного и того же иона в поле лигандов разной симметрии различна. Этим может объясняться неодинаковый цвет комплексов одного и того же металла, но с разной геометрической конфигурацией. Например, октаэдрические аквакомплексы кобальта(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеют розовую окраску, а тетраэдрические комплексы кобальта(II) $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ — синюю.

Полосы третьего типа — полосы в спектрах комплексов с переносом заряда от лиганда к металлу и от металла к лиганду. Обычно их называют *полосами с переносом заряда*. Они обусловлены поглощением света электронами, участвующими в образовании координационных связей металл—лиганд. Если при поглощении электромагнитной энергии возбуждаются электроны донорно-акцепторной связи (донор электронов — лиганд, акцептор электронов — ион металла), то соответствующие полосы в спектре поглощения относятся к полосам *с переносом заряда от лиганда к металлу*. Если же при поглощении излучения энергетически возбуждаются электроны обратной донорной связи (донор d -электронов — металл, акцептор — лиганд), то соответствующие полосы в спектре поглощения относятся к полосам *с переносом заряда от металла к лиганду*.

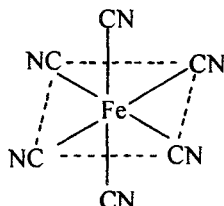
Полосы с переносом заряда лежат в УВИ области спектра ($\sim 200\text{—}500$ нм) и могут обладать высокой интенсивностью ($\epsilon \approx 10\,000\text{—}20\,000$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$).

Например, для окрашенных в интенсивно красный цвет тиоцианатных комплексов железа(III) состава $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ полосе с переносом заряда с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 453$ нм отвечает значение молярного коэффициента экстинкции $\epsilon = 2000$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$.

Вышеуказанное разделение на три типа полос поглощения в электронных спектрах комплексов переходных d -металлов — условно. Строго говоря, в образовавшемся комплексе все валентные электроны как металла, так и лигандов, обобществлены: образуют единое электронное облако, охватывающее весь комплекс. Однако количественно доля участия разных электронов в тех или иных молекулярных орбиталях неодинакова. Так, d -электроны исходных атомных орбиталей лиганда и в комплексе

преимущественно локализованы на металле; электроны внутренних σ - и π -связей лигандов — на лигандах.

Проиллюстрируем сказанное на примере хорошо изученного ферроцианид-иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ октаэдрического строения:



В центре октаэдра находится атом железа(II), с которым связаны шесть цианогрупп $\text{C}\equiv\text{N}$: — каждая через атом углерода.

Валентная электронная конфигурация ферроцианид-иона формируется из атомных орбиталей железа(II) и молекулярных орбиталей цианид-иона. Число возникающих молекулярных орбиталей всегда равно сумме атомных орбиталей тех атомов, из которых образован ион или молекула. Восемь молекулярных орбиталей цианид-иона образованы комбинацией четырех атомных орбиталей атома углерода и четырех атомных орбиталей атома азота. Исходный же ион Fe^{2+} имеет шесть $3d$ -электронов.

Последовательность энергетического расположения молекулярных орбиталей цианид-иона $(:\text{C}\equiv\text{N}:)^-$ схематически представлена на рис. 8.7. Символ «s» показывает, что соответствующие σ -орбитали цианид-иона образованы преимущественно из s -атомных орбиталей атомов углерода и азота.

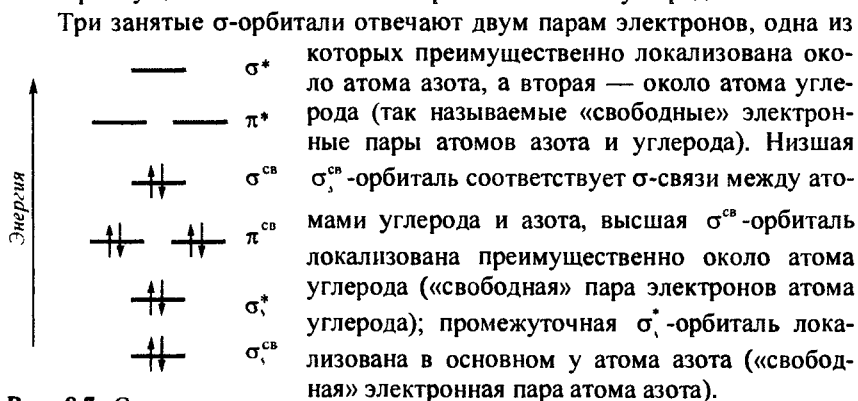


Рис. 8.7. Схема энергетических уровней цианид-иона и их заселенность электронами в основном электронном состоянии

Помимо заполненных σ - и π -орбиталей цианид-ион имеет вакантные σ^* - и π^* -орбитали.

В формировании валентной электронной конфигурации ферроцианид-иона участвуют

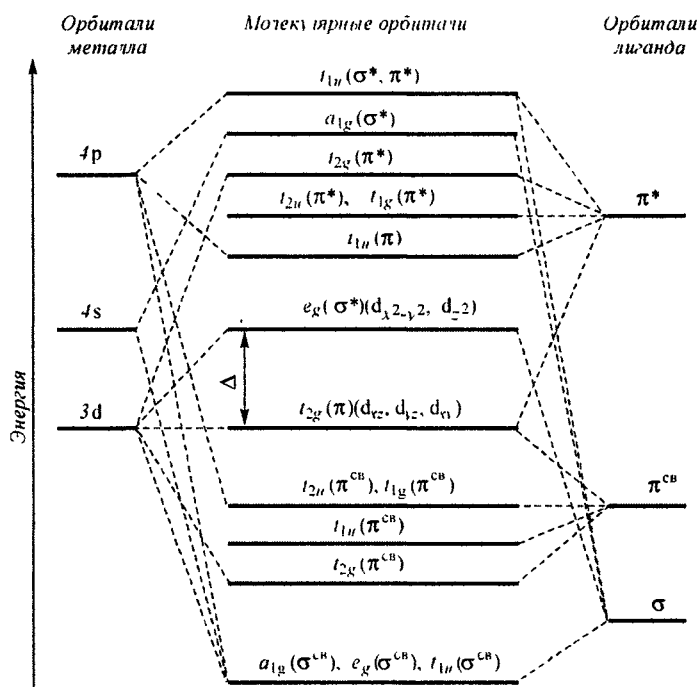


Рис. 8.8. Схема образования уровней энергии — молекулярных орбиталей октаэдрических гексацианокомплексов 3d-металлов (Δ — величина расщепления в поле лигандов)

3d-, 4s- и 4p-орбитали атома железа(II), а также σ - и π -орбитали всех шести цианид-ионов.

На молекулярных орбиталях комплекса находятся 42 валентных электрона: 36 электронов от лигандов — по 6 электронов от каждого лиганда (по две пары электронов остаются локализованными на цианогруппах) и 6 — 3d-электронов от атома железа(II).

На рис. 8.8 представлена схема образования молекулярных орбиталей ферроцианид-иона, на рис. 8.9 — их заселенность электронами, а на рис. 8.10 — электронный спектр поглощения водного раствора ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$ в области 200—400 нм, соответствующей переходам с переносом заряда от металла к лигандам. Полосы поглощения налагаются друг на друга, поэтому не все максимумы полос проявляются четко.

В табл. 8.6 приведено положение λ_{max} максимумов четырех полос в спектре поглощения ферроцианид-иона. Поскольку полосы налагаются друг на друга, то численные значения молярного коэффициента экстинк-

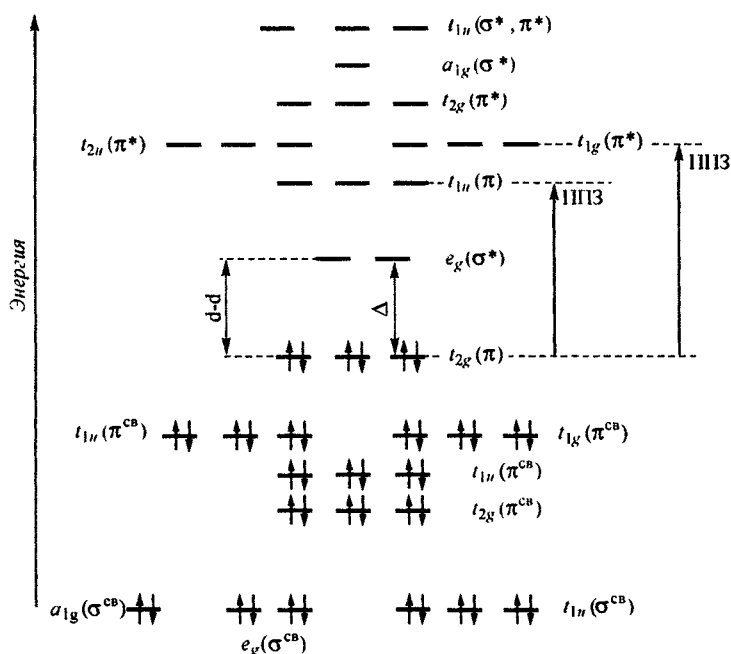


Рис. 8.9. Схема заселенности электронами молекулярных орбиталей ферроцианид-иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в основном электронном состоянии (указаны не все высоколежащие вакантные уровни); ППЗ — переходы с переносом заряда от металла к лигандам

ции ϵ в табл. 8.6 относятся к *суммарному* светопоглощению, соответствующему полосам разных переходов при данной длине волны.

Таблица 8.6. Характеристики полос в электронном спектре поглощения водных растворов, содержащих ферроцианид-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

λ_{max} , нм	ϵ , л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	Отнесение
322,5	345	<i>d-d</i> -переход
270,0	2280	<i>d-d</i> -переход
218,0		перенос заряда от металла к лиганду
200,0		

Общепринятые символы a_{1g} , e_g , t_g , t_u и т.п. у молекулярных орбиталей на рис. 8.8 и 8.9 указывают на типы симметрии и степень вырождения орбиталей (a — невырожденные, e — дважды вырожденные, t — трижды вырожденные). Здесь для нас существенно, что эта символика

позволяет различать орбитали; более подробное рассмотрение в данном случае не проводится.

Электроны на орбиталях $t_{1g}(\pi^{*})$ и $t_{2g}(\pi^{*})$ целиком локализованы на лигандах; электроны на орбиталях $t_{2g}(\pi)$ — в основном на атоме металла (это преимущественно d_{π} -электроны металла). Пустые орбитали $e_g(\sigma^{*})$ также в основном локализованы у атома металла. Пустые орбитали $t_{1g}(\pi^{*}), t_{2g}(\pi^{*})$ целиком локализованы на лигандах; пустые $t_{1u}(\pi^{*})$ и $t_{2g}(\pi^{*})$ — преимущественно на лигандах.

Полосы с максимумами 322,5 и 270,0 нм, обладающие малой интенсивностью, относятся к $d-d$ -переходам

$t_{2g}(\pi) \rightarrow e_g(\sigma^{*})$. Интенсивные полосы с максимумами около 218,0 и 200,0 нм (вторая полоса при 200,0 нм на рис. 8.10 не показана) относятся к переходам с переносом заряда от металла к лиганду $t_{2g}(\pi) \rightarrow t_{1u}(\pi^{*})$ и $t_{2g}(\pi) \rightarrow t_{2u}(\pi^{*})$ соответственно.

Полосы с переносом заряда от лиганда к металлу, а также полосы внутренних переходов в лигандах лежат при меньших длинах волн и на рис. 8.10 не показаны.

Заметное влияние на положение и интенсивность полос в электронных спектрах поглощения соединений в растворах оказывает природа растворителя. Замена одного растворителя на другой может привести как к bathochromному или гипсоchromному смещению полосы поглощения, так и к некоторому изменению ее интенсивности. Спектры поглощения веществ в неполярных растворителях изменяются меньше по сравнению со спектрами поглощения тех же веществ в полярных растворителях.

Влияние растворителя на светопоглощение неорганических веществ можно проиллюстрировать следующими примерами.

Хлорид кобальта(II) CoCl_2 в этанольном растворе имеет синюю окраску (тетраэдрическая конфигурация комплекса), а в водном — розовую (октаэдрическая конфигурация аквакомплекса).

Хлорид алюминия в этанольном растворе присутствует в форме димера Al_2Cl_6 , обладающего синей окраской. Водные растворы хлорида алюминия бесцветны, поскольку он полностью диссоциирует на ионы Al^{3+} и Cl^- , не обладающие окраской.

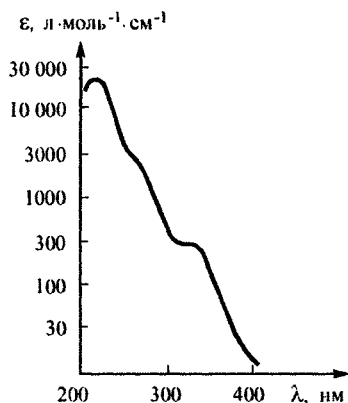


Рис. 8.10. Спектр поглощения водного раствора ферроцианида калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

8.2.4. Методы абсорбционного анализа

К методам абсорбционного анализа относятся: *колориметрия, фотозлектроколориметрия, спектрофотометрия*. Все эти методы — фармакопейные.

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

В большинстве случаев (хотя и не всегда) в колориметрии не требуется строгая выполнимость основного закона светопоглощения.

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

Колориметрию применяют в биохимии (например, при определении гемоглобина в крови), в фармации при определении окраски жидкостей, содержания примесей свинца и других тяжелых металлов, реже — для определения рН растворов по окраске соответствующих кислотно-основных индикаторов.

Наибольшее распространение получили три метода колориметрии: *метод стандартных серий (метод шкалы), метод уравнивания окрасок и метод разбавления*, который иногда относят к методу уравнивания окрасок.

Метод стандартных серий. Пусть имеется анализируемый окрашенный раствор определяемого вещества, в котором требуется найти концентрацию этого вещества. В одинаковых стеклянных *колориметрических* пробирках готовят серию из 10—12 стандартных растворов с различной известной, постепенно возрастающей концентрацией того же определяемого вещества так, чтобы интенсивность окраски анализируемого раствора была промежуточной между интенсивностью окраски стандартных растворов с наименьшим и наибольшим содержанием определяемого вещества, в которых его концентрация различалась бы не более чем в 20—30 раз. Если окраска анализируемого раствора по ее интенсивности совпадает с окраской одного из стандартных растворов или близка к ней, то делают заключение о равенстве или близости концентраций определяемого вещества в анализируемом и в данном стандартном растворе.

Метод прост по своему выполнению, не нуждается в сложной аппаратуре, однако требует определенного навыка и обладает невысокой точностью (ошибка определений составляет около 5—10%), поэтому может использоваться лишь для приблизительной оценки концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе.

В фармакопейном анализе вариант этого метода *широко и систематически применяется* при определении окраски жидкостей для оценки *цветности* жидких лекарственных форм и растворов, содержащих окрашенные фармацевтические препараты, при контроле их качества.

Тест на цветность является обязательным для окрашенных жидкостей, содержащих лекарственные препараты.

Окрашенные жидкие лекарственные формы и растворы по интенсивности своей окраски — цветности — должны отвечать определенным требованиям, которые предусматривают визуальное сравнение с окраской эталонных растворов. Испытуемую жидкость и эталонные растворы берут в одинаковых количествах, помещают в одинаковые стеклянные пробирки и сравнивают в отраженном свете на белом матовом фоне. Интенсивность окраски испытуемой жидкости не должна превышать интенсивность окраски соответствующего эталонного раствора (указываемого в нормативной документации), хотя окраска по тону может слегка отличаться. Бесцветными считаются жидкости, по цвету не отличающиеся от воды или соответствующего чистого растворителя в случае неводных растворов.

Отечественная Государственная Фармакопея XI издания (1987 г.) предусматривает использование широкого набора из 28 эталонных растворов коричневых, желтых, розовых и зеленых оттенков. Эти растворы готовят разбавлением *основных* растворов в определенной, точно регламентируемой пропорции, раствором 0,1 моль/л серной кислоты. Основные растворы получают, в свою очередь, смешиванием в заданных количествах *исходных* стандартных сернокислых растворов (0,1 моль/л H_2SO_4) гексагидрата хлорида кобальта(II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пентагидрата сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и гексагидрата хлорида железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Эталонные растворы объемом по 5 мл хранят в бесцветных, стеклянных, герметически закрытых пробирках или в запаянных стеклянных ампулах в темном месте. Срок годности эталонных растворов указывают специально.

Сравнение интенсивности окраски испытуемого раствора с интенсивностью окраски эталонного раствора используют также для определения примесей катионов свинца(II) и тяжелых металлов в испытуемых растворах лекарственных препаратов.

Для этого к 10 мл испытуемого водного раствора, в котором предполагаемое содержание Pb^{2+} не должно превышать 0,0005 мг/мл (0,00005%), прибавляют 1 мл разбавленной уксусной кислоты и 2 капли раствора сульфида натрия Na_2S . Раствор перемешивают и примерно через минуту сравнивают интенсивность его окраски с интенсивностью буровой окраски 10 мл эталонного уксуснокислого раствора ацетата свинца(II), содержащего 0,0005 мг свинца(II) в 1 мл, после аналогичного прибавления к нему двух капель раствора сульфида натрия. Содержание примесей катионов свинца(II) считается допустимым, если интенсивность окраски испытуемого раствора не превышает интенсивность окраски эталонного раствора.

Появление буровой окраски обусловлено образованием небольшого количества черного сульфида свинца PbS при реакции сульфида натрия с ацетатом свинца.

Катионы железа мешают определению, поэтому их предварительно удаляют тем или иным способом.

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

а) *Первый способ.* Интенсивность окраски анализируемого раствора определяемого окрашенного вещества визуальнo уравнивают с интенсивностью окраски раствора сравнения, содержащего все те же компоненты, что и анализируемый раствор, за исключением определяемого вещества. К раствору сравнения постепенно добавляют известные количества определяемого вещества до тех пор, пока интенсивность окраски раствора сравнения станет равной интенсивности окраски анализируемого раствора, что обычно оценивают визуальнo. При достижении равенства интенсивности окраски обоих растворов считают, что концентрация определяемого окрашенного вещества в этих растворах одинакова. Зная количество определяемого вещества, введенного в раствор сравнения, находят концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе.

б) *Второй способ.* Для визуального уравнивания интенсивности окраски двух жидкостей изменяют толщину поглощающего слоя сравниваемых анализируемого и стандартного растворов до совпадения интенсивности окраски обоих растворов. При этом уже требуется выполнение основного закона светопоглощения.

Если l_x и l — соответственно измеренная толщина окрашенного слоя анализируемого раствора с неизвестной концентрацией c_x определяемого вещества и стандартного раствора с известной концентрацией c того же определяемого вещества, ϵ — молярный коэффициент погашения определяемого вещества, то при равенстве интенсивности окраски обеих жидкостей их оптическую плотность A можно считать одинаковой:

$$A = \epsilon c l = \epsilon c_x l_x,$$

откуда

$$c_x = c l / l_x.$$

Изменение толщины окрашенного слоя можно проводить, например, с использованием колориметра Дюбоска, снабженного двумя одинаковыми прозрачными стеклянными цилиндрами, погруженными на разную высоту в одинаковые сосуды с анализируемым и стандартным растворами.

Два одинаковых световых потока от источника света проходят через растворы и стеклянные цилиндры. Интенсивность обоих световых потоков сравнивается визуальнo с помощью окулярного устройства и уравни-

вается путем перемещения стеклянных цилиндров в сосудах с жидкостями, при котором меняется толщина поглощающего слоя.

в) *Третий способ.* Выравнивание интенсивности светопоглощения двух жидкостей можно проводить визуально с помощью фотометров, в которых уравнивание окраски осуществляется не за счет изменения толщины поглощающего слоя или концентрации сравниваемых растворов, а путем перекрытия части одного из световых потоков.

Измерения проводят в двух одинаковых кюветах, в одну из которых помещают анализируемый раствор с определяемым веществом, а в другую — раствор сравнения, содержащий растворитель и те же компоненты, что и анализируемый раствор (и в тех же количествах), за исключением определяемого вещества. Интенсивность светового потока, проходящего через обе кюветы, выравнивают, ослабляя световой поток, проходящий через раствор сравнения, путем введения диафрагмы, перекрывающей часть светового потока. Предварительно проводят градуировку отсчетного устройства фотометра по эталонным растворам с известной концентрацией определяемого вещества.

Метод уравнивания окраски обладает невысокой точностью; погрешность в определении концентрации растворов составляет около $\pm(5-10)\%$.

Метод разбавления также сводится к выравниванию интенсивности окраски анализируемого и стандартного растворов путем разбавления растворителем того или другого раствора.

При этом методе не требуется выполнимость основного закона светопоглощения.

Точность метода невелика; как и в предыдущих случаях, ошибка определений составляет около $\pm(5-10)\%$.

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

Фотоэлектроколориметры снабжаются несколькими светофильтрами, имеющими максимум светопропускания при различных длинах волн.

Разработаны различные конструкции фотоэлектроколориметров, предназначенных для работы в ближней УФ и в видимой (преимущественно) области спектра. Светофильтры (чаще всего это стекла различного

состава и окраски) пропускают излучение шириной в несколько десятков нм — примерно от 20 до 50 нм.

Наиболее распространенными являются фотоэлектроколориметры с одним или с двумя фотоэлементами. Фотоэлектроколориметры с одним фотоэлементом предусматривают измерение энергии однолучевого светового потока. Приборы с двумя фотоэлементами измеряют энергию двух световых потоков (двухлучевая схема), один из которых проходит через анализируемый раствор, а другой — через раствор сравнения («нулевой» раствор).

Фотоэлектроколориметры позволяют проводить измерение оптической плотности или пропускания раствора только с несколькими светофильтрами, поэтому с их помощью нельзя получить непрерывный спектр поглощения в том или ином спектральном диапазоне.

Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе находят либо с использованием основного закона светопоглощения, предварительно установив концентрационный интервал его выполнимости при заданных светофильтре и толщине поглощающего слоя, либо методом градуировочного графика. В последнем случае строгая выполнимость основного закона светопоглощения необязательна.

Относительная ошибка фотоколориметрического определения концентрации обычно не превышает $\pm 3\%$.

Метод обладает сравнительно высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью, селективностью, прост по выполнению измерений оптической плотности или пропускания, использует относительно несложную аппаратуру. Однако немонохроматичность регистрируемого светового потока несколько понижает точность и воспроизводимость аналитических измерений.

Фотоэлектроколориметрия получила широкое распространение в аналитической практике, например, при анализе таких лекарственных препаратов, как диэтилстильбэстрол, левомецетин, ментол, новокаин, пилокарпина гидрохлорид, рутин, стрептомицин, этакридина лактат и многие другие.

Спектрофотометрия. Этот метод, применяемый чаще других и наиболее совершенный среди методов абсорбционного молекулярного анализа, основан на использовании специальных спектральных приборов — спектрофотометров, позволяющих регистрировать световые потоки в широком интервале изменения длин волн от ~ 185 нм до ~ 1100 нм, т.е. в УФ, видимой и ближней ИК области спектра, и обеспечивающих высокую степень монокроматичности света ($\sim 0,2$ — 5 нм), проходящего через анализируемую среду.

В большинстве спектрофотометров, применяемых в аналитической практике, монокроматизация светового потока осуществляется за счет использования диспергирующих (разлагающих свет в спектр) элементов —

призм или дифракционных решеток. Разработаны различные конструкции спектрофотометров, работающих как по однолучевой (одноканальной), так и по двухлучевой (двухканальной) схеме.



Рис. 8.11. Принципиальная блок-схема спектрофотометра:

1 — источник излучения; 2 — монохроматор; 3 — кюветное отделение; 4 — приемник излучения (фотоэлементы); 5 — усилитель; 6 — регистратор (отсчетное или записывающее устройство)

На рис. 8.11 показана принципиальная блок-схема, включающая основные узлы, обеспечивающие работу спектрофотометра.

Свет от источника излучения 1 попадает в монохроматор 2, в котором он разлагается в спектр. Монохроматизированный световой поток проходит после этого через кюветное отделение 3, в котором устанавливаются кюветы с анализируемым раствором и раствором сравнения («нулевым» раствором). Пройдя через кюветы с растворами, световой поток попадает на фотоэлементы приемника излучения 4, в котором энергия светового потока преобразуется в фототок, усиливаемый в блоке усилителя 5, после чего усиленный электрический сигнал регистрируется в блоке регистратора 6 либо в виде спектральной кривой, либо по показанию отсчитывающего устройства.

В качестве источника излучения в спектрофотометрах используют лампы накаливания при работе в видимой области спектра, в которой они обеспечивают непрерывный световой поток (а не линейчатый, даваемый ртутной лампой), и водородные либо дейтериевые лампы — при работе в УФ диапазоне спектра (~200—350 нм).

Для разложения светового луча в спектр в монохроматоре чаще всего используют, как уже говорилось выше, призмы или дифракционные решетки. При работе в видимой и в ближней ИК области используют стеклянные призмы, а также стеклянные конденсоры (линзы) и кюветы. При работе в УФ диапазоне ~200—400 нм применяют кварцевую оптику (призмы, конденсоры, кюветы), так как стекло поглощает УФ лучи.

При использовании спектрофотометров, работающих по однолучевой схеме, в световой поток в кюветном отделении попеременно вносят кювету с раствором сравнения (нулевым раствором) и кювету с анализируемым раствором. В кюветное отделение спектрофотометров, работающих по двухлучевой схеме, устанавливают одновременно обе кюветы: кювету с нулевым раствором — в канал сравнения, кювету с анализируемым раствором — в измерительный канал.

Обе кюветы — с нулевым и с анализируемым растворами — должны быть совершенно одинаковыми, с равной толщиной поглощающего слоя. При толщине поглощающего слоя $l = 1$ см допустимое отклонение не должно превышать $\Delta l = \pm 0,005$ см при температуре $(20 \pm 1)^\circ \text{C}$. Обе кюве-

ты, заполненные чистым растворителем, должны иметь одинаковую оптическую плотность *при одной и той же* длине волны.

Градуировку спектрофотометров по длинам волн (или волновым числам) контролируют по положению максимумов в спектре поглощения стандартов — раствора перхлората гольмия, ртутной, дейтериевой разрядной и водородной разрядной лампы (табл. 8.7).

Погрешность измерения длин волн на обычных спектрофотометрах составляет ± 2 нм в области 200—800 нм.

Таблица 8.7. Положение максимумов в спектрах поглощения стандартов (Ho — раствор перхлората гольмия, Hg — пары ртутной лампы, D — дейтериевая лампа, H — водородная лампа)

λ , нм	λ , нм	λ , нм	λ , нм
241,15 Ho	313,16 Hg	404,66 Hg	536,3 Ho
253,7 Hg	334,15 Hg	435,83 Hg	546,07 Hg
287,15 Ho	361,5 Ho	486,0 D	576,96 Hg
302,25 Hg	365,48 Hg	486,13 H	579,07 Hg
			656,28 Hg

Градуировку спектрофотометров по оптической плотности (или по пропусканию) контролируют по стандарту — сернокислому раствору дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. В табл. 8.8 приведены значения удельного коэффициента погашения E для стандартного раствора дихромата калия.

Таблица 8.8. Удельный коэффициент погашения E стандартного раствора дихромата калия при разных длинах волн λ

λ , нм	E	Допустимые отклонения в значении E
235	124,5	122,9—126,2
257	144,5	142,8—146,2
313	48,6	47,0—50,3
350	107,3	105,6—109,0

Для приготовления стандартного раствора дихромата калия растворяют 57,0—63,0 мг $K_2Cr_2O_7$, предварительно высушенного при 130 °С до постоянной массы, в 0,005 моль/л серной кислоте в мерной колбе на 1000,0 мл и доводят раствор до метки той же кислотой.

В качестве стандартов при контроле измерения оптической плотности используют также 0,3 моль/л водный раствор нитрата калия и 0,0001 моль/л раствор хромата калия $K_2Cr_2O_4$ в 0,05 моль/л растворе гидроксида калия КОН, значения молярных коэффициентов которых приведены в табл. 8.9.

Таблица 8.9. Молярные коэффициенты поглощения ϵ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) хромата и нитрата калия в водных растворах (по данным В.М. Пешковой и М.И. Громовой)

λ , нм	ϵ		λ , нм	ϵ	
	K_2CrO_4	KNO_3		K_2CrO_4	KNO_3
254	2570	359	313	193,5	5,26
265	3160	1,56	334	985	0,45
280	3290	3,68	366	4410	
289	2086	5,61	405	1330	
297	927	6,84	436	310	
303	498	6,93			

Разработаны различные приемы спектрофотометрии — прямая (непосредственная), дифференциальная, производная спектрофотометрия, спектрофотометрическое титрование.

Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе при спектрофотометрических измерениях находят, как и в фотоэлектроколориметрии, с использованием либо основного закона светопоглощения, либо градуировочных графиков.

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

В отличие от фотоколориметрии и фотоэлектроколориметрии, спектрофотометрия позволяет не только проводить измерение оптической плотности при фиксированной длине волны, но и получать спектры поглощения в широком спектральном диапазоне.

Из всех фотометрических методов спектрофотометрия применяется наиболее широко при анализе самых различных объектов неорганической и органической природы.

8.2.5. Количественный фотометрический анализ

Условия фотометрического определения. Для получения оптимальных результатов при фотометрических измерениях предварительно проводят фотометрическую реакцию (если это необходимо), подбирают *аналитическую длину волны*, концентрацию измеряемого раствора, толщину поглощающего слоя, раствор сравнения (нулевой раствор).

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

2) *Выбор концентрации измеряемого раствора и толщины поглощающего слоя.* Ранее указывалось, что фотометрические измерения целесообразно проводить в интервале изменения оптической плотности A от 0,2 до 0,6, так как при этом систематическая ошибка фотометрических измерений наименьшая. Минимальная систематическая ошибка получается при $A = 0,434$ (см. далее «Чувствительность и погрешности фотометрического анализа»). Исходя из этого, концентрацию раствора c и толщину поглощающего слоя l подбирают так, чтобы значение $A = \epsilon cl$ лежало в интервале от 0,2 до 0,6, где ϵ — молярный коэффициент поглощения определяемого вещества в данном растворе. Если принять $A = 0,434$ и $l = 1$ см, то тогда концентрация c должна быть примерно равна

$$c = 0,434/\epsilon.$$

При такой концентрации кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения не должны наблюдаться. Поэтому до начала проведения анализа готовят серию эталонных растворов с различной известной концентрацией определяемого вещества и находят пределы изменения концентраций и оптической плотности, в которых выполняется основной закон светопоглощения. Если величина $A = 0,434$ укладывается в этот интервал, то концентрацию анализируемого раствора подбирают так, чтобы его оптическая плотность была близка к указанной величине.

3) *Использование раствора сравнения.* Раствор сравнения (нулевой раствор) должен представлять собой либо чистый растворитель, если измеряемый раствор состоит только из растворителя и растворенного определяемого вещества, либо растворитель, содержащий все те же компоненты и в тех же количествах, что и измеряемый раствор, за исключением определяемого вещества.

Все последующие измерения проводят по отношению к раствору сравнения.

Фотометрические измерения лучше проводить сразу же после приготовления растворов (если методика не предусматривает соблюдение других условий) и достаточно быстро, так как при продолжительном нахождении в кюветном отделении кюветы с растворами нагреваются; при этом возможно появление мелких пузырьков воздуха на стенках кюветы, что искажает результаты фотометрических измерений и повышает их ошибку.

Нахождение концентрации определяемого вещества. Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе находят на основании результатов фотометрических измерений различными способами.

Метод градуировочного графика (метод калибровочных кривых). По результатам измерения оптической плотности A пяти-шести эталонных растворов с различной точно известной концентрацией c при аналитической длине волны строят градуировочный график в координатах A — c (рис. 8.12). Измеряют оптическую плотность A_x анализируемого раствора в тех же условиях, в которых измеряли оптическую плотность эталонных растворов (кювета, аналитическая длина волны, раствор сравнения). По найденному значению A_x находят концентрацию c_x определяемого вещества на градуировочном графике (рис. 8.12).

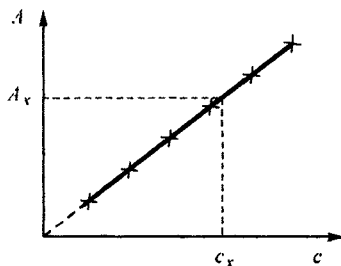


Рис. 8.12. Градуировочный график, построенный на основании фотометрических измерений

Графический способ нахождения концентрации применим и тогда, когда наблюдаются кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения.

Метод одного стандарта. Данный метод применим тогда, когда выполняется закон светопоглощения. Сущность метода состоит в следующем. Готовят стандарт (стандартный раствор) — раствор с точно известной концентрацией определяемого вещества $c(ст)$ — и измеряют его оптическую плотность $A(ст)$ при аналитической длине волны по отношению к раствору сравнения. Затем в той же кювете и в тех же условиях измеряют оптическую плотность $A(x)$ анализируемого раствора с неизвестной концентрацией $c(x)$ определяемого вещества. При условии выполнимости основного закона светопоглощения имеем:

$$A(ст) = \epsilon c(ст)l,$$

$$A(x) = \epsilon c(x)l,$$

откуда

$$c(x) = \frac{A(x)}{A(ст)} c(ст).$$

Определение концентрации по молярному или удельному коэффициенту поглощения. Метод применим при условии выполнимости основного закона светопоглощения. Численное значение молярного ϵ или удельного E коэффициента поглощения должно быть известно. Если оно неизвестно, то определяют среднее значение ϵ или E экспериментально, проведя фотометрические измерения оптической плотности эталонных растворов с

точно известной концентрацией определяемого вещества при аналитической длине волны.

Измеряют оптическую плотность $A(x)$ анализируемого раствора с искомой концентрацией $c(x)$ определяемого вещества при аналитической длине волны в кювете с толщиной поглощающего слоя l . По измеренному значению $A(x)$ рассчитывают концентрацию $c(x)$, исходя из основного закона светопоглощения:

$$A(x) = \varepsilon c(x)l, \quad c(x) = A(x)/\varepsilon l$$

или

$$A(x) = EW(x)l, \quad W(x) = A(x)/El,$$

где концентрация $c(x)$ выражена в единицах моль/л, а концентрация $W(x)$ — в г/100 мл раствора.

Метод добавок стандарта. Метод применим, если выполняется основной закон светопоглощения.

Готовят два раствора: первый — анализируемый раствор с искомой концентрацией $c(x)$ определяемого вещества и второй — анализируемый раствор, к которому прибавили точно известное количество (добавка стандарта) определяемого вещества, так что его концентрация во втором растворе равна $c(x) + c$, где c — точно известное увеличение концентрации за счет прибавления добавки стандарта.

Измеряют последовательно оптическую плотность A_1 , и A_2 соответственно первого и второго растворов в одной и той же кювете при аналитической длине волны. С учетом выполнимости основного закона светопоглощения можно написать

$$A_1 = \varepsilon c(x)l,$$

$$A_2 = \varepsilon [c(x) + c]l,$$

откуда

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c(x)}{c(x) + c}; \quad A_1 c(x) + A_1 c = A_2 c(x),$$

$$c(x)(A_2 - A_1) = A_1 c,$$

$$c(x) = \frac{A_1}{A_2 - A_1} c.$$

Определение концентрации нескольких веществ при их совместном присутствии. В основе метода лежит закон аддитивности оптической плотности (8.6) при соблюдении основного закона светопоглощения.

Пусть в анализируемом растворе одновременно присутствуют два вещества — компонент 1 и компонент 2, не вступающие в химическое взаимодействие друг с другом. Компонент 1 имеет в спектре поглощения

полосу с максимумом при длине волны λ_1 , а компонент 2 — полосу с максимумом при длине волны λ_2 . Обе полосы частично налагаются друг на друга, так что суммарное светопоглощение раствора при обеих длинах волн складывается из светопоглощения обоих компонентов (рис. 8.13).

Пусть оптическая плотность раствора, измеренная при длинах волн λ_1 и λ_2 в кювете с толщиной поглощающего слоя l , равна A_1 и A_2 соответственно (рис. 8.13).

Согласно закону аддитивности оптической плотности (8.6) можно написать

$$A_1 = \varepsilon(1)_{\lambda_1} c_1 l + \varepsilon(2)_{\lambda_1} c_2 l,$$

$$A_2 = \varepsilon(1)_{\lambda_2} c_1 l + \varepsilon(2)_{\lambda_2} c_2 l,$$

где $\varepsilon(1)_{\lambda_1}$ и $\varepsilon(2)_{\lambda_1}$ — соответственно молярные коэффициенты погашения компонентов 1 и 2 при длине волны λ_1 ; $\varepsilon(1)_{\lambda_2}$ и $\varepsilon(2)_{\lambda_2}$ — соответственно молярные коэффициенты погашения компонентов 1 и 2 при длине волны λ_2 ; c_1 и c_2 — концентрация соответственно компонента 1 и компонента 2 в анализируемом растворе.

Решая эти два уравнения с двумя неизвестными c_1 и c_2 , можно определить обе концентрации:

$$c_1 = \frac{\varepsilon(2)_{\lambda_2} A_1 - \varepsilon(2)_{\lambda_1} A_2}{[\varepsilon(2)_{\lambda_2} \varepsilon(1)_{\lambda_1} - \varepsilon(2)_{\lambda_1} \varepsilon(1)_{\lambda_2}] l},$$

$$c_2 = \frac{\varepsilon(1)_{\lambda_1} A_2 - \varepsilon(1)_{\lambda_2} A_1}{[\varepsilon(1)_{\lambda_1} \varepsilon(2)_{\lambda_2} - \varepsilon(1)_{\lambda_2} \varepsilon(2)_{\lambda_1}] l}.$$

Аналогично можно провести измерения и расчеты и в тех случаях, когда в анализируемом растворе одновременно присутствуют более двух определяемых веществ.

Рассматриваемым методом можно определять медь, кобальт и никель при их совместном присутствии в виде комплексонатов фотометрированием раствора при трех длинах волн (436; 367 и 328 нм); ампидиприн и кофеин — при 272 и 255 нм; дикаин и новокаин — при 311 и 290 нм и т.д.

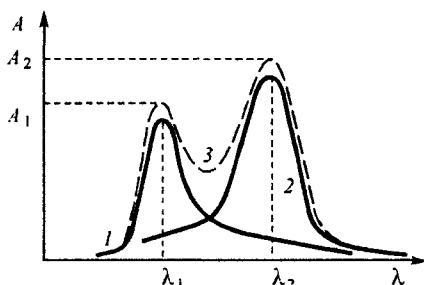


Рис. 8.13. Спектр поглощения двух веществ при их совместном присутствии:

1 — полоса поглощения компонента 1; 2 — полоса поглощения компонента 2; 3 — суммарный спектр поглощения раствора

8.2.6. Дифференциальный фотометрический анализ.

Понятие о производной спектрофотометрии

Описанный выше метод фотометрии иногда называют *непосредственной* спектрофотометрией (фотометрией), когда светопоглощение анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору сравнения, оптическая плотность которого близка к нулю (принимается равной нулю).

Кроме метода непосредственной спектрофотометрии разработаны и нашли применение *дифференциальная* спектрофотометрия (фотометрия) и *производная* спектрофотометрия.

Большой вклад в развитие современной дифференциальной и производной спектрофотометрии, особенно ее приложений к исследованию и анализу лекарственных препаратов, внесли отечественные ученые В.Г. Беликов и Е.Н. Вергейчик.

Дифференциальная спектрофотометрия (фотометрия). Если светопоглощение анализируемого раствора измеряют по отношению к среде сравнения (раствор сравнения, диафрагма, оптический клин), оптическая плотность A которой существенно больше нуля (например, $A = 0,1—1,0$), то такой спектрофотометрический метод называют *дифференциальной спектрофотометрией*, или *дифференциальным фотометрическим анализом*.

Одно из основных достоинств дифференциальной спектрофотометрии состоит в уменьшении ошибки спектрофотометрических определений. Поэтому дифференциальную спектрофотометрию иногда называют *прецизионной* спектрофотометрией.

Дифференциальная спектрофотометрия используется, в частности, при получении ИК спектров поглощения таких веществ, у которых наблюдается большое общее рассеивание света, вследствие чего светопропускание в ИК области сильно понижается (иногда до 10—20%), спектры получаются нечеткими, полосы поглощения трудно идентифицируются. Для устранения этого явления в канал сравнения вводят диафрагму, перекрывающую часть светового потока. При этом шкала пропускания расширяется и ИК спектры поглощения получаются более четкими, полосы поглощения идентифицируются надежно.

Среди различных вариантов дифференциальной спектрофотометрии в аналитической практике распространен простой способ, когда оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору сравнения, содержащему то же определяемое вещество, что и анализируемый раствор, но с несколько меньшей концентрацией. В этом случае измеряемая *относительная* оптическая плотность A_x равна разности оптической плотности анализируемого раствора и оптической плотности A_0 раствора сравнения.

Метод используют тогда, когда концентрация раствора — большая (десятки процентов) и оптическая плотность — высока. При высокой оптической плотности возрастает ошибка непосредственных спектрофотометрических определений. Применение же раствора сравнения, также содержащего определяемое вещество, позволяет уменьшить измеряемую относительную оптическую плотность A_x анализируемого раствора, расширить протяженность шкалы светопропускания и снизить ошибку определений до нескольких десятых долей процента.

Наименьшую ошибку получают тогда, когда разность оптических плотностей измеряемого раствора и раствора сравнения минимальна, а оптическая плотность раствора сравнения — высокая, вплоть до $A = 1$. Однако на практике все же приходится избегать применение раствора сравнения с очень высоким светопоглощением, так как при этом уменьшается энергия светового потока, попадающего в приемник излучения, вследствие чего работа приемника излучения становится менее устойчивой, уменьшается отношение *сигнал : шум* (уровень шумов обусловлен особенностями конструкции спектрофотометра). Для увеличения энергии светового потока приходится увеличивать ширину щели спектрофотометра.

Сущность метода состоит в следующем.

Готовят ряд (пять—десять) эталонных растворов определяемого вещества с различной, точно заданной концентрацией $c_0, c_1, c_2, \dots, c_n$. Вначале при выбранной длине волны в оба канала спектрофотометра помещают одинаковые кюветы с одним и тем же эталонным раствором (концентрация определяемого вещества равна c_0), относительно которого будут проводить последующие измерения, и устанавливают шкалу оптической плотности в положение $A = 0$.

Затем при той же постоянной аналитической длине волны измеряют оптическую плотность A_i ($i = 1; 2; \dots; n$) каждого эталонного раствора и оптическую плотность A_x анализируемого раствора относительно эталонного раствора с концентрацией c_0 и собственной оптической плотностью A_0 (относительно чистого растворителя), после чего находят концентрацию c_x определяемого вещества в анализируемом растворе следующими способами.

Расчетный способ. При этом способе предполагается выполнимость основного закона светопоглощения. В соответствии с этим законом можно написать:

$$A_x = \varepsilon l (c_x - c_0),$$

$$c_x - c_0 = A_x / \varepsilon l,$$

$$c_x = c_0 + A_x / \varepsilon l,$$

где ε — молярный коэффициент погашения определяемого вещества, l — толщина поглощающего слоя.

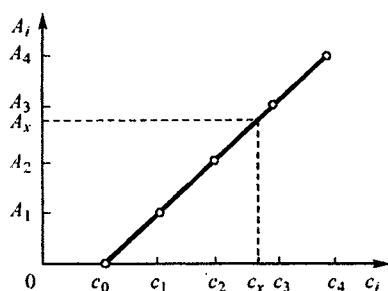


Рис. 8.14. Градуировочный график в методе дифференциальной спектрофотометрии для нахождения концентрации c_x определяемого вещества в растворе по измеренной оптической плотности A_x

Если ввести *фактор пересчета* F

$$F = 1/\epsilon l,$$

то последнее уравнение можно переписать в виде:

$$c_x = c_0 + FA_x.$$

Это уравнение и используют для расчета концентрации c_x определяемого вещества на основании измерения A_x и при известной концентрации c_0 эталонного раствора сравнения.

Фактор пересчета F находят по результатам измерений оптических плотностей A_i эталонных растворов относительно эталонного раствора с концентрацией c_0 :

$$A_i = \epsilon l(c_i - c_0),$$

$$F = 1/\epsilon l = (c_i - c_0)/A_i.$$

Рассчитывают среднее значение фактора пересчета

$$\bar{F} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{c_i - c_0}{A_i},$$

где n — число измеренных эталонных растворов.

Способ градуировочного графика. По полученным экспериментальным значениям A_i строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс известные величины концентрации эталонных растворов c_i , а по оси ординат — значения оптической плотности A_i эталонных растворов, измеренной относительно эталонного раствора с концентрацией c_0 (рис. 8.14). По этому графику, зная измеренное значение A_x , находят концентрацию c_x определяемого раствора.

Часто строят серию градуировочных графиков, используя каждый раз в качестве раствора сравнения эталонный раствор с постепенно увеличивающейся концентрацией определяемого вещества, с тем чтобы подобрать такой раствор сравнения, концентрация которого была бы наиболее близкой к концентрации анализируемого раствора.

Способом градуировочного графика можно пользоваться и тогда, когда наблюдаются отклонения от основного закона светопоглощения.

Дифференциальная спектрофотометрия в разных вариантах применяется при определении ряда металлов и неметаллов, органических соединений, лекарственных веществ. Так, разработаны варианты анализа методом дифференциальной спектрофотометрии многих двухкомпонентных смесей лекарственных веществ: кофеин и аспирин, кофеин и амидо-

пирин, кофеин и фенацетин, теобромин и барбамил, теофиллин и барбамил, папаверина гидрохлорид и дибазол, папаверина гидрохлорид и кислота никотиновая — и т. д.

Аналогичные методы применяются и в дифференциальной фотоэлектроколориметрии.

Понятие о производной спектрофотометрии. Производную спектрофотометрию относят к одному из вариантов дифференциальной спектрофотометрии. Если в описанном выше варианте дифференциальной спектрофотометрии используют разность оптических плотностей при одной и той же длине волны $\lambda = \text{const}$ ($A_1 = \varepsilon l(c_x - c_0)$), то в производной спектрофотометрии также измеряют разность светопоглощения, но при двух длинах волн λ_1 и λ_2 , разделенных небольшим интервалом $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$.

Предел отношения разности оптических плотностей $\Delta A = A_2 - A_1$ соответственно при двух длинах волн λ_2 и λ_1 к $\Delta\lambda$ равен математической первой производной

$$\lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{\Delta A}{\Delta\lambda} = \frac{dA}{d\lambda} = f(\lambda)$$

и представляет собой некоторую функцию $f(\lambda)$ от длины волны.

В производной спектрофотометрии определяют математические производные от оптической плотности по длине волны

$$\frac{dA}{d\lambda}, \frac{d^2 A}{d\lambda^2} \text{ и т.д.}$$

(чаще всего — не выше второй производной) и строят график спектральной кривой в координатах

$$\frac{dA}{d\lambda} - \lambda, \frac{d^2 A}{d\lambda^2} - \lambda \text{ и т.д.,}$$

откладывая по оси абсцисс длину волны, а по оси ординат — первую или вторую производную (иногда — производные более высокого порядка).

В методе определяют также производные от оптической плотности не только по длине волны, но и по волновому числу $\tilde{\nu}$ (или по частоте)

$$\frac{dA}{d\tilde{\nu}}, \frac{d^2 A}{d\tilde{\nu}^2} \text{ и т.д.}$$

и получают соответствующие спектральные кривые в координатах *производная по волновому числу* (ось ординат) — *волновое число* (ось абсцисс).

Достоинство рассматриваемого метода состоит в том, что на спектральных кривых, записанных в координатах производная — длина волны (или производная — волновое число), отчетливо получают полосы, проявляющиеся лишь в виде скрытых максимумов и нечетких перегибов

на полосе поглощения при обычном представлении спектральной кривой в координатах *оптическая плотность (или коэффициент погашения) — длина волны*. Такие полосы на спектральных кривых производных можно использовать как в качественном анализе (идентификация веществ по спектру), так и при количественном определении веществ в растворах (с использованием в качестве аналитической полосы максимумов на производных спектральных кривых), в том числе компонентов смесей без их предварительного разделения.

Величина первой производной пропорциональна крутизне наклона исходной спектральной кривой $A = f(\lambda)$, а точки пересечения кривой первой производной с осью длин волн отвечают максимумам или минимумам на исходной спектральной кривой. При этом форма производной кривой усложняется: максимуму на исходной спектральной кривой $A = f(\lambda)$ соответствуют положительный и отрицательный максимумы на кривой $dA/d\lambda = f'(\lambda)$.

На кривой второй производной максимуму в исходном спектре

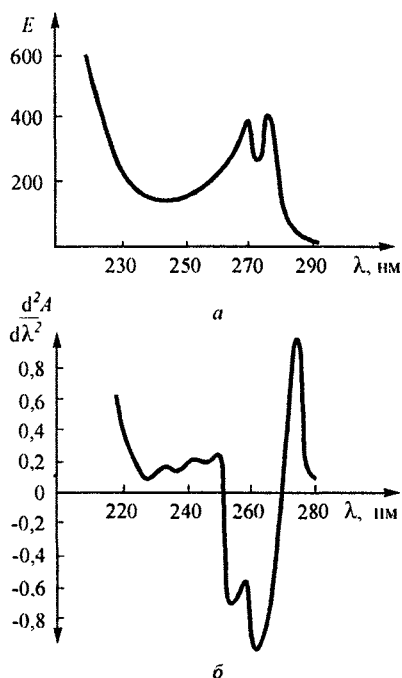


Рис. 8.15. Спектр поглощения (а) и спектральная кривая второй производной (б), построенная с интервалом $\Delta\lambda = 4$ нм, раствора теofilлина

$A = f(\lambda)$ соответствует также максимум, но взятый с обратным знаком. К тому же вторая производная позволяет фиксировать две соседние полосы поглощения, разделенные меньшим интервалом длин волн. Поэтому на практике чаще предпочитают пользоваться спектральной кривой второй производной, чем первой.

Производные спектральные кривые получают либо численными методами дифференцирования, либо непосредственно на регистрирующем спектрофотометре, если на нем предусмотрена запись кривых производных (например, с использованием дифференцирующих приставок к саморегистрирующим спектрофотометрам).

Вид спектральных кривых существенно зависит от величины интервала $\Delta\lambda$, используемого в расчетах кривой производной. В случае широких полос поглощения в исходных спектрах $A = f(\lambda)$ спек-

тральную кривую производной рассчитывают для интервала $\Delta\lambda = 2; 4; 6$ и 8 нм; оптимальный интервал составляет 4 нм.

На рис. 8.15 приведены спектральные кривые для раствора лекарственного препарата теofilлина в координатах $E-\lambda$ (а) и $d^2A/d\lambda^2-\lambda$ (б), где E — удельный коэффициент поглощения теofilлина в растворе. При этом кривая второй производной построена с интервалом $\Delta\lambda = 4$ нм.

Двум отчетливым максимумам в спектре поглощения раствора теofilлина отвечают два столь же отчетливые минимумы (отрицательные максимумы) на кривой второй производной. Кроме того, на этой кривой проявляются и малоинтенсивные скрытые максимумы.

Метод позволяет идентифицировать скрытые максимумы в спектре раствора смесей. На рис. 8.16 в качестве примера представлены спектр поглощения раствора смеси лекарственных препаратов амидопирин с дибазолом и спектральная кривая второй производной для того же раствора. Полосы обоих компонентов, включая скрытые максимумы, четко проявляются на кривой второй производной и могут быть использованы для определения компонентов в их смеси.

На рис. 8.17 показана спектральная кривая четвертой производной для смеси амидопирин и дибазол. Скрытые максимумы и перегибы проявляются на ней еще более отчетливо, чем на спектральной кривой второй производной, что может быть использовано для идентификации дибазол в лекарственных формах.

Переход к производным кривым более высокого порядка повышает случайные ошибки фотометрических определений.

Разработаны многочисленные методики, использующие производную спектрофотометрию для идентификации и определения различных веществ, особенно — лекарственных препаратов. Так, по первым производным предложено анализировать смесь теобромин и салицилата натрия, бутамида в трехкомпонентной смеси. По вторым производным идентифицируют дибазол, кофеин, папаверина гидрохлорид, теобромин, теofilлин; определяют амидопирин, атропин, бензотропин, бутадиион, дифенилгидантоин, кофеин, нифуроксим и фуразолидон при совместном присутствии, папаверина гидрохлорид, парацетамол, стрептомицин, теofilлин и др. По четвертой производной определяют дибазол.

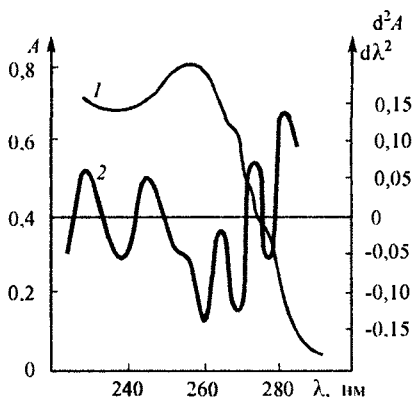


Рис. 8.16. Спектр поглощения (1) и спектральная кривая второй производной (2) раствора смеси амидопирин и дибазол

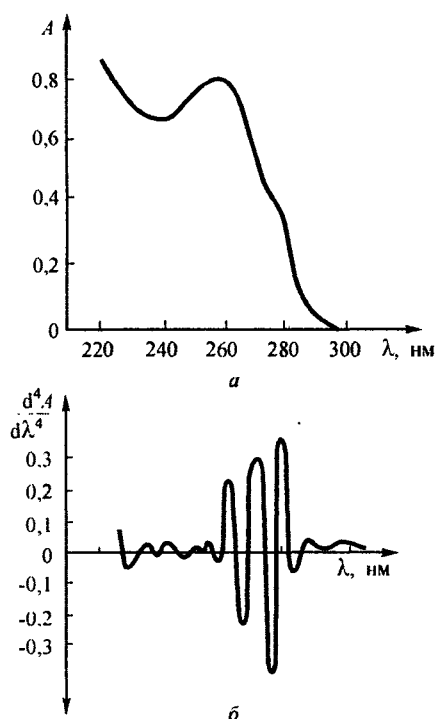


Рис. 8.17. Спектр поглощения раствора, содержащего смесь амидопирина и дибазола (а), и спектральная кривая четвертой производной (б) для того же раствора

Методами производной спектрофотометрии анализируют также соединения урана(VI) в присутствии солей железа; соединения редкоземельных элементов и т.д.

8.2.7. Чувствительность и погрешности фотометрического анализа

Чувствительность фотометрического анализа характеризуется минимальной концентрацией $c_{\min}$ определяемого вещества в анализируемом растворе, которую еще можно определить фотометрическим методом. Эту минимальную концентрацию можно оценить следующим образом.

В соответствии с основным законом светопоглощения имеем

$$A_{\min} = \epsilon c_{\min} l,$$

где $A_{\min} = 0,01$ — минимальное значение оптической плотности, которое можно измерить на обычном спектрофотометре. При толщине поглощающего слоя $l = 1$ см получаем:

$$c_{\min} = 0,01/\epsilon. \quad (8.8)$$

Формула (8.8) позволяет оценить минимальную концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе по его молярному коэффициенту погашения. Максимально возможное значение молярного коэффициента погашения считают равным примерно $\epsilon \approx 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следовательно, минимальная концентрация, определяемая фотометрическим методом, может составлять

$$c_{\min} \approx 0,01/10^5 \approx 10^{-7} \text{ моль/л}$$

при толщине поглощающего слоя $l = 1$ см.

Погрешности фотометрического анализа. Ошибки фотометрического анализа зависят от ряда факторов: неточностей определения оптической плотности, толщины кювет и их установки в кюветном отделении прибора, фиксации позиций 0% и 100% пропускания на шкале прибора,

нестабильности работы приемника излучения спектрального прибора и т.д. Учет всех источников ошибок фотометрических определений представляет собой сложную задачу.

Основной вклад в *систематическую* ошибку определения концентрации непосредственным фотометрическим методом вносит погрешность измерения оптической плотности (или пропускания), что обусловлено спецификой фотометрии.

Пусть dA и dc — соответственно бесконечно малая абсолютная ошибка измерения оптической плотности A и концентрации раствора c . Если при аналитической длине волны не наблюдаются отклонения от основного закона светопоглощения в определенных пределах изменения оптической плотности и концентрации анализируемого раствора, то относительная процентная ошибка определения оптической плотности и относительная ошибка определения концентрации

$$\frac{dA}{A} \cdot 100\% \text{ и } \frac{dc}{c} \cdot 100\%$$

совпадают. Действительно:

$$\frac{dA}{A} \cdot 100\% = \frac{\varepsilon dc l}{\varepsilon c l} \cdot 100\% = \frac{dc}{c} \cdot 100\% = \Delta,$$

где ε — молярный коэффициент погашения определяемого вещества, l — толщина поглощающего слоя.

Если выполняется основной закон светопоглощения, то относительная ошибка фотометрического определения концентрации будет зависеть от пропускания T в соответствии с уравнением (8.9):

$$\frac{dc}{c} = \frac{0,434}{T \lg T} dT. \quad (8.9)$$

Докажем, что это, действительно, так. Как было показано ранее, оптическая плотность A и пропускание T связаны между собой соотношением:

$$A = -\lg T = \lg \frac{1}{T} = \frac{1}{2,303} \ln \frac{1}{T} = 0,434 \ln \frac{1}{T}.$$

Дифференцируя это уравнение по T , получаем:

$$\frac{dA}{dT} = -\frac{0,434}{T} \text{ или } dA = -\frac{0,434}{T} dT.$$

Разделим последнее уравнение слева и справа на оптическую плотность A :

$$\frac{dA}{A} = -\frac{0,434}{T A} dT = \frac{0,434}{T \lg T} dT,$$

поскольку $A = -\lg T$. Учитывая, что $\frac{dA}{A} = \frac{dc}{c}$, получаем

$$\frac{dc}{c} = \frac{0,434}{T \lg T} dT,$$

что совпадает с (8.9).

Минимуму функции (8.9) отвечает значение $T = 36,8\%$ или $A = 0,434$, т.е. минимальная ошибка $\Delta_{\min}$ бывает тогда, когда фотометрические измерения проводят при $A = 0,434$, о чем и упоминалось ранее.

Для построения графика функции (8.9), т.е. зависимости dc/c от T , приближенно полагают

$$dT \approx \Delta T = \text{const},$$

где ΔT — конечное небольшое приращение T . Эту абсолютную ошибку определения T в расчетах задают равной какой-либо реально приемлемой постоянной величине, например, $\Delta T = 0,005$ (относительная процентная ошибка при этом будет равна $(\Delta T / T) \cdot 100\% = 0,005 \cdot 100\% = 0,5\%$).

Приближение $dT \approx \Delta T = \text{const}$ не соответствует действительности, однако получаемая в результате расчетов кривая ошибок правильно отражает тенденцию в изменении Δ в зависимости от изменения T или A и позволяет количественно оценить оптимальный интервал изменения T или A , в котором можно проводить фотометрические измерения с пониженной величиной ошибки Δ .

На рис. 8.18 представлен график функции (8.9), рассчитанный при $dT \approx \Delta T = 0,005$ (относительная процентная ошибка равна $0,5\%$).

Выше указывалось, что минимальной ошибке $\Delta_{\min}$ отвечает значение $T = 36,8\%$ или $A = 0,434$. Обычно ошибку считают приемлемой, если ее величина не превышает $2\Delta_{\min}$. Как следует из рассмотрения рис. 8.18, измерения в этом случае можно проводить при значении пропускания T от $\sim 10\%$ до $\sim 75\%$, т.е. в интервале изменения оптической плотности от $\sim 0,12$ до $\sim 1,0$. При таких значениях оптической плотности процентная относительная систематическая ошибка фотометрического определения концентрации раствора не превышает $\sim \pm 2\%$. При значениях A , меньших, чем $0,12$, и больших, чем $1,0$, относительная ошибка фотометрического определения концентрации раствора возрастает.

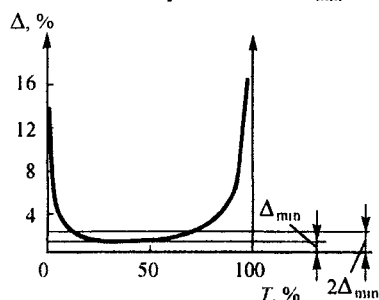


Рис. 8.18. Зависимость относительной систематической ошибки Δ фотометрических измерений от величины пропускания T при $dT \approx \Delta T = 0,005$

На практике предпочитают проводить измерения так, чтобы оптическая плотность анализируемого раствора лежала в интервале 0,2—0,6.

Как указывалось ранее, систематическая ошибка понижается при переходе от непосредственной фотометрии к дифференциальной фотометрии — до нескольких десятых долей процента.

Систематическая ошибка фотометрического анализа уменьшается также и в методах производной спектрофотометрии, а случайные погрешности — возрастают. Поэтому тогда, когда систематическая ошибка превышает случайную, предпочтительно применение производной спектрофотометрии, что понизит систематическую ошибку метода.

8.2.8. Экстракционно-фотометрический анализ

Сущность метода. Метод сочетает экстракцию и фотометрию. Сущность его состоит в следующем.

Пусть в анализируемом растворе содержится определяемое вещество. Это вещество извлекают из раствора с помощью того или иного экстрагента и получают экстракт, который фотометрируют при аналитической длине волны определяемого вещества, перешедшего в экстракт в той или иной химической форме.

Метод применяют тогда, когда либо прямое измерение светопоглощения анализируемого раствора не дает желаемых результатов, либо исходный анализируемый объект (мази, пасты, суспензии, твердые фазы и др.) невозможно фотометрировать.

Чаще всего экстракционно-фотометрический метод применяют в следующих случаях.

1) При определении компонента сложной смеси, когда другие присутствующие в смеси вещества мешают проведению анализа, например, поглощают свет при той же длине волны, что и определяемый компонент.

Подбирают такой экстрагент, содержащий или не содержащий экстракционный реагент, который селективно извлекает из анализируемого раствора только определяемый компонент, после чего измеряют светопоглощение экстракта при аналитической длине волны определяемого компонента.

2) При определении веществ, малорастворимых в воде, но хорошо растворяющихся в подходящем органическом растворителе, не смешивающемся с водой, с помощью которого и проводят экстракцию определяемых веществ и измерение их оптической плотности в экстракте.

3) При определении веществ, содержащихся в анализируемом растворе в малых концентрациях, недостаточных для измерения их светопоглощения. В таких случаях проводят концентрирование, экстрагируя определяемое вещество из сравнительно большого объема исходного анализируемого раствора в малый объем экстрагента. При этом концентра-

ция определяемого вещества в экстракте повышается, вследствие чего становится возможным измерение оптической плотности экстракта при аналитической длине волны определяемого вещества.

4) При определении бесцветных веществ, содержащихся в анализируемом растворе. В этих случаях селективную экстракцию проводят экстрагентом, содержащим такой экстракционный реагент, который образует с определяемым веществом окрашенный продукт фотометрической реакции, переходящий в фазу экстрагента. Затем проводят измерение светопоглощения экстракта при аналитической длине волны окрашенного продукта фотометрической реакции.

Встречаются и другие ситуации, в которых целесообразно применение экстракционно-фотометрического анализа.

При использовании экстракционно-фотометрического метода необходимо, чтобы степень извлечения определяемого вещества из исходного анализируемого раствора экстрагентом была бы количественной, т.е. чтобы в экстракт переходило не менее 99,9% определяемого вещества. Это достигается путем выбора подходящих органических экстрагентов, экстракционных реагентов, фотометрической реакции, создания оптимального значения pH в исходном анализируемом растворе, введения маскирующих реагентов и т.д.

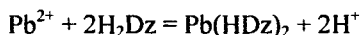
Экстракционно-фотометрический метод позволяет определять многие вещества (особенно — катионы металлов-комплексобразователей), включая фармацевтические препараты (например, преднизалон и преднизалона ацетат в мазях), обладает большой избирательностью (селективностью), высокой чувствительностью, относительной простотой и быстротой проведения анализа.

Фотометрические реакции в экстракционно-фотометрическом анализе. Большое значение в экстракционно-фотометрическом методе имеет выбор фотометрической реакции, в результате которой определяемое вещество переходит в продукт реакции, обладающий в спектре поглощения достаточно интенсивным максимумом при длине волны, которая может быть принята за аналитическую.

Наиболее часто используют следующие два типа фотометрических реакций.

1) *Фотометрические реакции образования окрашенных комплексных соединений металлов.* В анализируемый раствор (обычно — водный), содержащий определяемый катион металла, вводят реагент, образующий окрашенный комплекс с определяемым катионом металла. Этот комплекс извлекают подходящим органическим экстрагентом.

Так, катионы свинца(II) Pb^{2+} можно определять в присутствии в водном растворе ряда катионов, проводя реакцию с дигизоном в слабощелочной среде при $pH = 8,5—11$. Катионы Pb^{2+} переходят в дигизонатный комплекс свинца карминово-красного цвета по схеме:



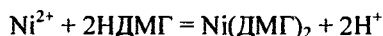
где H_2Dz — краткое обозначение молекулы органического реагента дитизона.

Образовавшийся окрашенный комплекс селективно экстрагируют хлороформом или тетрахлоридом углерода; дитизон при этом не экстрагируется.

В спектре поглощения раствора дитизонатного комплекса свинца(II) имеется максимум при длине волны 520 нм ($\epsilon = 7 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), при которой и проводят измерение светопоглощения экстракта. В присутствии маскирующего реагента — цианид-ионов CN^- — определению катионов свинца(II) мешают только катионы таллия(I), олова(II) и висмута(III); большинство других катионов не мешает определению свинца(II). В качестве маскирующих реагентов применяют также цитрат и тарtrat натрия.

Фотометрические реакции с образованием дитизонатных комплексов используют при экстракционно-фотометрическом определении целого ряда других катионов металлов.

При экстракционно-фотометрическом определении малых количеств (~ 40 — 120 мкг в анализируемом растворе) катионов никеля(II) Ni^{2+} можно проводить фотометрическую реакцию образования окрашенного в красный цвет в водном растворе комплекса никеля(II) с органическим реагентом — диметилглиоксимом ($\text{CH}_3\text{—C=N—OH}$)₂ в слабо щелочной среде по схеме



где НДМГ — сокращенное обозначение молекулы диметилглиоксима. Образовавшийся комплекс экстрагируют хлороформом, в котором диметилглиоксиматный комплекс никеля(II) окрашен в желтый цвет, и измеряют светопоглощение экстракта при аналитической длине волны 364 нм ($\epsilon = 3,5 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

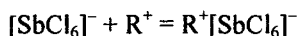
Коэффициент распределения никеля(II) в данной системе между хлороформом и водной фазой равен ~ 320 , поэтому можно ограничиться однократной экстракцией.

Фотометрические реакции образования комплексных соединений используют при определении кобальта(II) в виде комплексов с нитрозо-нафтолами, алюминия — с 8-оксихинолином, меди(II) — с диэтилдитиокарбаминатом свинца (вариант *обменной* экстракции; в данном случае — катионов свинца на катионы меди) и во многих других случаях.

2) *Фотометрические реакции образования окрашенных ионных ассоциатов.* Определяемое вещество переводят в окрашенный продукт, содержащий катионы или анионы относительно большого размера, проводя фотометрические реакции с кислотными или основными красителями.

Подобные реакции — высокочувствительны; образующиеся ионные ассоциаты обладают большой молярной массой и имеют в спектре поглощения интенсивные полосы с высоким значением молярного коэффициента поглощения $\epsilon \approx 10^4\text{—}10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Так, при экстракционно-фотометрическом определении сурьмы(V) ее вначале переводят в водном солянокислом растворе в бесцветные комплексные анионы $[\text{SbCl}_6]^-$, имеющие сравнительно большие размеры. При реакции с окрашенным органическим реагентом — кристаллическим фиолетовым, также достаточно крупного размера, эти комплексные анионы образуют интенсивно окрашенные ионные ассоциаты $\text{R}^+[\text{SbCl}_6]^-$ по схеме:



где R^+ — сокращенное обозначение однозарядного катиона кристаллического фиолетового. Образовавшиеся ионные ассоциаты экстрагируют толуолом (свободный краситель кристаллический фиолетовый не экстрагируется) и получают экстракт, в спектре поглощения которого ионному ассоциату принадлежит интенсивный максимум при длине волны 660 нм ($\epsilon = 5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), при которой и проводят измерение светопоглощения экстракта.

Железо(III) в присутствии соединений кобальта можно определить, экстрагируя вначале его из водного солянокислого раствора в форме HFeCl_4 дибутиловым эфиром с последующей резэкстракцией раствором комплексона III в водную фазу, в которую прибавляют 1,10-фенантролин, гидрохлорид гидроксиламина и иодид калия. В резэкстракте — водной фазе — образуется ферроиниодид. Затем ферроиниодид экстрагируют хлороформом и к хлороформному экстракту прибавляют краситель — бромфеноловый синий, создавая ацетатным буфером щелочную среду ($\text{pH} = 8,8$). При этом в экстракте образуется ионный ассоциат ферроина с анионом бромфенолового синего. Экстракт затем фотометрируют при 610 нм — аналитической длине волны ионного ассоциата.

8.2.9. Понятие о фотометрическом титровании

Метод основан на определении конца титрования по резкому изменению светопоглощения титруемого раствора в точке эквивалентности или вблизи ее. Титрование проводят, последовательно измеряя светопоглощение титруемого раствора при прибавлении к нему титранта при аналитической длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения либо титруемого вещества, либо титранта, либо продукта титриметрической реакции (безындикаторное титрование), либо прибавленного индикатора (индикаторное титрование).

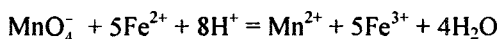
По результатам измерения светопоглощения титруемого раствора строят кривую титрования в координатах *оптическая плотность* A — *объем прибавленного титранта* $V(T)$. Резкий излом на кривой титрования, соответствующий концу титрования, наблюдается сравнительно редко. Чаще конец титрования находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования. Точка пересечения экстраполяционных прямых отвечает концу титрования.

Иногда *фотометрическим* титрованием называют титрование с измерением светопоглощения на фотоколориметрах (фотоэлектроколориметрах), а *спектрофотометрическим* — титрование с измерением светопоглощения на спектрофотометрах. Мы в данном разделе называем оба эти варианта одним термином — фотометрическое титрование, независимо от того, на каких приборах проводится измерение оптической плотности.

Метод обладает селективностью, большей чувствительностью по сравнению с другими титриметрическими методами, более высокой точностью, чем непосредственная фотометрия растворов с постоянной концентрацией, позволяет использовать реакции с не очень высокими константами равновесия при температуре титрования и малостойкими продуктами реакции, проводить определение при длине волны, при которой поглощают и другие компоненты раствора (поскольку конец титрования фиксируется по изменению светопоглощения, а не по абсолютному значению оптической плотности раствора).

На практике фотометрическое титрование проводят как с использованием специальных фотометрических титраторов, так и без таковых.

Метод можно применить, например, при безындикаторном фотометрическом титровании перманганат-ионов MnO_4^- раствором, содержащим железо(II); в кислой среде. При титровании протекает окислительно-восстановительная реакция



Измерение оптической плотности раствора проводят при аналитической длине волны 528 нм перманганат-иона ($\epsilon = 2400 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). По мере прибавления раствора, содержащего железо(II), к титруемому раствору перманганата калия оптическая плотность A титруемого раствора постепенно уменьшается (рис. 8.19) до тех пор, пока

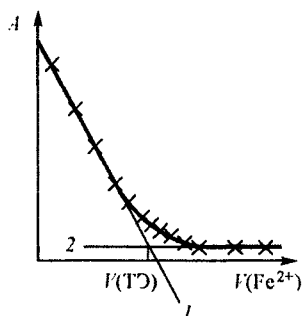


Рис. 8.19. Кривая фотометрического титрования раствора перманганата калия раствором, содержащим железо(II):

A — оптическая плотность раствора, $V(Fe^{2+})$ — объем прибавленного титранта. Прямые 1 и 2 соответствуют изменению A до и после ТЭ. Крестиками обозначены экспериментальные точки

прореагируют все перманганат-ионы. При дальнейшем прибавлении раствора титранта оптическая плотность титруемого раствора меняется уже незначительно (за счет разбавления раствора).

Объем раствора $V(\text{ТЭ})$ титранта, соответствующий точке эквивалентности, определяется точкой пересечения прямых 1 и 2 на рис. 8.19.

Определение объема титранта $V(\text{ТЭ})$, прибавленного в ТЭ, можно проводить и расчетным путем. Рассмотрим этот прием на примере рис. 8.19. Очевидно, что прямые 1 и 2 на рис. 8.19 можно, как обычно, описать уравнениями прямой линии:

$$A_1 = a_1 + b_1 V,$$

$$A_2 = a_2 + b_2 V,$$

где A_1 и A_2 — оптическая плотность; a_1 , a_2 , b_1 , b_2 — коэффициенты; V — объем прибавленного титранта. В точке пересечения прямых $A_1 = A_2$ и $V = V(\text{ТЭ})$, поэтому

$$a_1 + b_1 V(\text{ТЭ}) = a_2 + b_2 V(\text{ТЭ}),$$

откуда

$$V(\text{ТЭ}) = \frac{a_1 - a_2}{b_2 - b_1}.$$

Коэффициенты a_1 , a_2 , b_1 , b_2 можно рассчитать, например, используя метод наименьших квадратов из полученных экспериментальных данных, по которым построены прямые линии.

Метод фотометрического титрования предложен для определения циркония(IV) — титрованием раствором органического реагента арсеназо III при 670 нм в растворе хлорной кислоты HClO_4 или раствором паранигробензолазопирокатехина при 510 нм также в среде хлорной кислоты; для определения меди(II) — титрованием раствором комплексона III при 745 нм в среде ацетатного буфера; для определения редкоземельных элементов — титрованием растворов их комплексов с органическим реагентом арсеназо I раствором комплексона III при 575 нм и во многих других случаях.

8.3. Люминесцентный анализ

Люминесцентный анализ — совокупность оптических методов анализа, основанных на явлении *люминесценции*.

Люминесценция — свечение вещества, возникающее при его возбуждении различными источниками энергии.

8.3.1. Классификация различных видов люминесценции

Методы люминесцентного анализа классифицируют различным образом.

1) *Классификация по способу (источнику) возбуждения.*

Фотолюминесценция — свечение вещества, возникающее под воздействием излучения в УФ и в видимой области спектра.

Хемилюминесценция — свечение вещества за счет энергии химических реакций.

Рентгенолюминесценция — свечение вещества под воздействием рентгеновских лучей.

Катодолюминесценция — свечение вещества в газовой фазе при бомбардировке его потоком электронов (катодными лучами).

Термолюминесценция (кандолюминесценция) — свечение вещества вследствие его возбуждения при нагревании.

Другие виды люминесценции, имеющие меньшее значение в аналитике, например, *сонолюминесценция* (возбуждение ультразвуком), *ионолюминесценция* (возбуждение потоком ионов щелочных металлов в вакууме), *атомная флуоресценция* (возбуждение атомов в пламени), *триболюминесценция* (механическое возбуждение), *радиолюминесценция* (возбуждение радиоактивным излучением).

2) *Классификация по длительности послесвечения.*

Флуоресценция (спонтанная люминесценция) — свечение, прекращающееся сразу после прекращения действия источника возбуждения. Длительность послесвечения составляет $\sim 10^{-6}$ — 10^{-9} с. Флуоресцирующие вещества называют *флуорохромами*.

Фосфоресценция — свечение, продолжающееся некоторое время после прекращения действия источника возбуждения. Длительность послесвечения составляет $\sim 10^{-2}$ — 10^{-3} с.

В аналитике из всех видов люминесценции наибольшее распространение получила флуоресценция, возникающая под воздействием излучения в УФ и в видимой области спектра.

8.3.2. Флуоресцентный анализ (флуориметрия)

Флуоресцентный анализ (флуориметрия) — анализ, основанный на использовании флуоресценции определяемого вещества, возбуждаемой энергией излучения в УФ и в видимой области спектра.

Природа флуоресценции. Рассмотрим упрощенно природу возникновения флуоресценции — механизм спонтанной люминесценции.

На рис. 8.20 представлена схема двух энергетических электронных уровней молекулы или иона — основного (невозбужденного) E_0 и перво-

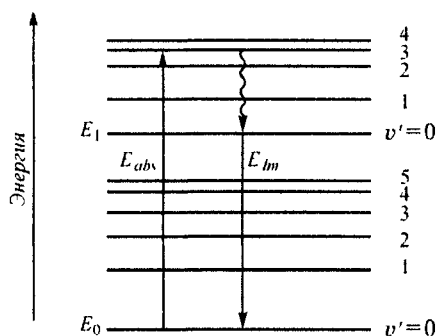


Рис. 8.20. Схема механизма спонтанной флуоресценции

тельных (расходящихся) подуровней. Однако поскольку в аналитике используют преимущественно флуоресценцию молекул или ионов в растворах, когда их свободное вращение, как правило, подавлено вследствие взаимодействий с окружающими частицами, то вращательные подуровни в схеме на рис. 8.20 не принимаются во внимание.

Как уже отмечалось ранее, при обычных температурах молекулы и ионы находятся в основном (невозбужденном) состоянии, когда $v'' = 0$.

При поглощении частицей (молекулой или ионом) кванта электромагнитной энергии $E_{abs} = h\nu_{abs}$, где h — постоянная Планка, ν_{abs} — частота поглощенного света, частица увеличивает свою энергию (возбуждается) и переходит в верхнее электронно-колебательное состояние E_1 — на некоторый колебательный уровень с колебательным квантовым числом v' , например, на уровень $v' = 3$, как это показано на рис. 8.20, т.е. осуществляется энергетический переход

$$v'' = 0 \rightarrow v' = 3.$$

Время жизни возбужденного состояния очень мало (для органических веществ — около 10^{-9} — 10^{-8} с), возбужденная частица очень быстро теряет поглощенную энергию. Эта потеря может происходить по-разному.

Во-первых, возбужденная частица может одномоментно излучить всю поглощенную энергию в виде светового кванта и снова вернуться в основное состояние. Произойдет резонансное излучение с той же длиной волны, которая соответствовала поглощенному кванту.

Во-вторых, может произойти безызлучательная потеря части поглощенной энергии, например, за счет теплового обмена при столкновении с другими частицами. При этом частица перейдет из возбужденного колебательного состояния с колебательным квантовым числом $v' \neq 0$ на низший колебательный уровень $v' = 0$ электронного состояния E_1 , т.е. произойдет безызлучательный переход

го возбужденного E_1 . Каждый из этих энергетических уровней имеет систему колебательных (сходящихся) подуровней с колебательными квантовыми числами $v'' = 0; 1; 2; \dots; v''_{max}$ — основного электронного состояния и $v' = 0; 1; 2; \dots; v'_{max}$ — для первого возбужденного электронного состояния.

Если молекула (или ион) находится в газообразном состоянии, то каждому колебательному уровню отвечает система вращательных подуровней.

$$\nu' \neq 0 \rightarrow \nu' = 0.$$

В схеме на рис. 8.20 — это переход

$$\nu' = 3 \rightarrow \nu' = 0,$$

обозначенный волнистой линией со стрелкой, направленной вниз.

Затем происходит потеря энергии $E_{lm} = h\nu_{lm}$, где ν_{lm} — частота люминесценции, с излучательным переходом с колебательного уровня $\nu' = 0$ на колебательный уровень $\nu'' = 0$. Это излучение и есть излучение люминесценции; в рассматриваемом случае — флуоресценции.

В общем случае систему энергетических переходов, приводящих к возникновению люминесценции (флуоресценции), можно описать следующим образом:

$$\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = n \ (n = 1; 2; 3; \dots); \text{возбуждение, } E_{abs} = h\nu_{abs},$$

$$\nu' = n \rightarrow \nu' = 0; \text{безызлучательный переход,}$$

$$\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0; \text{люминесценция, } E_{lm} = h\nu_{lm}.$$

Очевидно, что энергия люминесценции E_{lm} меньше энергии E_{abs} поглощенного излучения:

$$E_{lm} = h\nu_{lm} < E_{abs} = h\nu_{abs}.$$

Следовательно, частота люминесценции ν_{lm} меньше частоты поглощенного света ν_{abs} , тогда как длина волны люминесцентного излучения λ_{lm} , напротив, больше длины волны λ_{abs} поглощенного излучения:

$$\nu_{lm} < \nu_{abs}; \quad \lambda_{lm} > \lambda_{abs}, \quad (8.10)$$

поскольку, как известно, $\lambda = c/\nu$, где c — скорость света.

Неравенства (8.10) известны как *правило Стокса—Левшина*: частота флуоресцентного излучения меньше частоты поглощенного (возбуждающего) излучения, а длина волны флуоресцентного излучения больше длины волны поглощенного излучения.

Отсюда следует, что вещества, поглощающие УФ излучение, могут люминесцировать (флуоресцировать) в видимой области спектра.

Правило Стокса—Левшина не является совершенно абсолютным; известны отступления от него (в так называемой «антистоксовой» области).

Некоторые характеристики люминесценции (флуоресценции). Рассмотрим основные характеристики флуоресценции.

Спектр флуоресценции — распределение интенсивности I_{lm} излучения флуоресценции по длинам волн или частотам:

$$I_{lm} = f(\nu) \text{ или } I_{lm} = \varphi(\lambda).$$

Часто спектр люминесценции представляют в координатах I_{lm}/ν — частота ν .

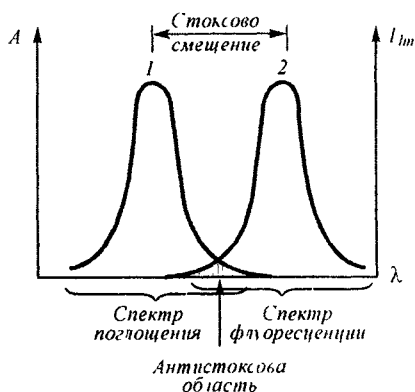


Рис. 8.21. Спектр поглощения (1) и спектр флуоресценции (2). A — светопоглощение, I_m — интенсивность люминесценции, λ — длина волны

Эффективный коэффициент погашения (для спектра поглощения) и отношение I_m/ν (для спектра флуоресценции), то имеет силу *правило зеркальной симметрии В.Л. Левшина: спектры поглощения и флуоресценции приблизительно зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно к оси частот через точку пересечения обоих спектров, если они представлены в шкале частот*

Правило В.Л. Левшина не является абсолютным. Оно выполняется для молекул тех веществ, у которых одинакова структура колебательных подуровней основного и возбужденного электронного состояний.

Расстояние между положениями максимумов в спектре поглощения и в спектре флуоресценции называют *стоксовым смещением* (см. также рис. 8.21).

Различные флуоресцирующие вещества характеризуются неодинаковым стоксовым смещением, поскольку имеют неодинаковые возбужденные электронно-колебательные состояния. Чем больше величина стоксова смещения, тем более надежно определение люминесцирующих веществ флуоресцентным методом.

Действительно, измерению интенсивности I_m флуоресценции мешает возбуждающее излучение. Это мешающее влияние возбуждающего излучения можно устранить, если:

- излучение флуоресценции наблюдают в направлении, перпендикулярном к направлению светового потока возбуждающего излучения;
- отделяют спектральный участок возбуждающего излучения от спектрального участка флуоресцентного излучения с помощью светофильтров.

Спектры флуоресценции веществ связаны с их спектрами поглощения и подчиняются определенным закономерностям. Рассмотрим кратко эти закономерности.

Закон Стокса—Ломмеля:

спектр флуоресценции всегда смещен в сторону более длинных волн по сравнению со спектром поглощения того же вещества (рис. 8.21).

Заштрихованная область на рис. 8.21 соответствует антистоксовой области, в которой нарушается правило Стокса—Левшина.

Если по оси абсцисс откладывать частоту ν , а не длину волны λ , по осям ординат — молярный ко-

Чем больше величина стоксова смещения, т.е. чем дальше отстоят друг от друга максимумы в спектре поглощения и в спектре флуоресценции данного вещества, тем надежнее можно разделить эти световые потоки при наблюдении и при регистрации спектров. Обычно спектр флуоресценции смещен на ~50—100 нм в длинноволновую область по сравнению со спектром поглощения того же вещества и имеет более широкие полосы излучения (до ~100—200 нм).

Энергетический выход φ_e люминесценции — это отношение энергии E_{lm} , излучаемой люминесцирующим веществом, к энергии E_{abs} поглощенного света:

$$\varphi_e = \frac{E_{lm}}{E_{abs}}.$$

Энергетический выход люминесценции характеризует эффективность преобразования поглощенной световой энергии в энергию люминесцентного излучения.

Квантовый выход φ люминесценции — это отношение числа излученных квантов люминесценции (флуоресценции) N_{lm} к числу квантов N_{abs} поглощенного возбуждающего излучения:

$$\varphi = \frac{N_{lm}}{N_{abs}}. \quad (8.11)$$

Чем больше квантовый выход флуоресценции, тем эффективнее преобразование возбуждающего света в излучение флуоресценции.

Квантовый выход флуоресценции зависит от длины волны возбуждающего света, природы растворенного флуоресцирующего вещества и растворителя, концентрации раствора, температуры, присутствия примесей в растворе.

Известный отечественный физик-оптик С.И. Вавилов установил следующую закономерность — *закон Вавилова: квантовый выход флуоресценции постоянен, если длина волны возбуждающего света (в определенных пределах) меньше длины волны флуоресценции:*

$$\varphi = \text{const}, \text{ если } \lambda_{abs} < \lambda_{lm}.$$

При $\lambda_{abs} > \lambda_{lm}$ (антистоксова область) квантовый выход резко уменьшается.

Из закона Вавилова следует: *в определенном спектральном диапазоне (при $\lambda_{abs} < \lambda_{lm}$) спектр люминесценции (флуоресценции) не зависит от того, каким участком спектра возбуждается люминесценция (флуоресценция), т.е. спектр люминесценции (флуоресценции) не зависит от длины волны возбуждающего излучения.*

Так, например, органическое соединение флуоресцеин люминесцирует при длине волны $\lambda_{lm} = 560$ нм. Эту флуоресценцию можно возбудить

излучением либо в видимой области с длиной волны $\lambda_{abs} = 500$ нм, либо УФ излучением. На практике удобнее вызывать флуоресценцию с помощью возбуждающего УФ излучения, так как при этом будет больше стоксово смещение.

Количественный флуоресцентный анализ. Рассмотрим кратко основы использования флуориметрии для проведения количественного анализа.

Принципы количественного флуоресцентного анализа. Метод основан на использовании прямой пропорциональной зависимости между интенсивностью люминесценции (флуоресценции) I_{lm} и концентрацией c определяемого вещества в растворе:

$$I_{lm} = kc, \quad (8.12)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Зависимость (8.12) выполняется, если справедлив закон Вавилова, т.е. если квантовый выход постоянен: $\varphi = \text{const}$.

Покажем, что это, действительно, так. Очевидно, что интенсивность флуоресценции I_{lm} пропорциональна числу квантов люминесценции N_{lm} :

$$I_{lm} = k'N_{lm},$$

где k' — коэффициент пропорциональности. Поскольку по определению (8.11) квантовый выход

$$\varphi = \frac{N_{lm}}{N_{abs}},$$

то $N_{lm} = \varphi N_{abs}$ и $I_{lm} = k'\varphi N_{abs}$.

Если выполняется основной закон светопоглощения, то можно считать, что число поглощенных квантов N_{abs} пропорционально концентрации раствора c :

$$N_{abs} = k''c,$$

где k'' — коэффициент пропорциональности. Тогда

$$I_{lm} = k'\varphi k''c.$$

Если $\varphi = \text{const}$, то и произведение $k'\varphi k'' = \text{const} = k$, поскольку $k' = \text{const}$ и $k'' = \text{const}$. Следовательно,

$$I_{lm} = kc,$$

что совпадает с (8.12).

Чем больше квантовый выход φ , тем больше коэффициент пропорциональности k в выражении (8.12) и тем выше чувствительность флуоресцентного анализа. Таким образом, *флуоресцентный анализ следует*

проводить в таких условиях, при которых квантовый выход флуоресценции был бы постоянным и максимальным:

$$\varphi = \varphi_{\max} = \text{const.} \quad (8.13)$$

Условия проведения флуоресцентного анализа. Исходя из вышеизложенного, можно указать на оптимальные условия выполнения флуориметрических определений.

1) В соответствии с законом Вавилова для того, чтобы квантовый выход был постоянным, необходимо, чтобы выполнялось условие

$$\lambda_{\text{abs}} < \lambda_{\text{lm}}.$$

При выборе длины волны λ_{abs} возбуждающего излучения следует учитывать, что ошибка определения I_{lm} и, следовательно, концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе будет тем меньше, чем больше разница между λ_{abs} и λ_{lm} , т.е. чем больше стоксово смещение.

Обычно для возбуждающего излучения используют интервал длин волн 250—800 нм.

2) Анализируемый раствор должен быть сильно разбавленным (концентрация $c < 10^{-4}$ моль/л). При увеличении концентрации c флуоресцирующего вещества в разбавленных растворах интенсивность люминесценции (флуоресценции) вначале растет пропорционально концентрации (при условии постоянства квантового выхода), а затем резко падает; квантовый выход уменьшается.

Уменьшение интенсивности люминесценции при увеличении концентрации раствора называется *концентрационным тушением* люминесценции (флуоресценции). Минимальная концентрация, при которой уже наблюдается концентрационное тушение флуоресценции, называется *пороговой концентрацией*. Пороговая концентрация ограничивает верхний предел диапазона определяемых концентраций ($\sim 10^{-4}$ моль/л).

Концентрационное тушение флуоресценции можно объяснить тем, что при увеличении концентрации растворенного флуоресцирующего вещества возрастает число столкновений частиц и, как следствие, повышается вероятность безызлучательной потери энергии возбужденными частицами.

3) Посторонние примеси должны быть удалены. При наличии посторонних примесей может происходить как усиление, так и ослабление и даже тушение флуоресценции.

Усиление флуоресценции в присутствии примесей наблюдается тогда, когда флуоресцируют сами примеси.

Ослабление и тушение флуоресценции в присутствии примесей происходит не только за счет увеличения числа столкновений флуоресцирующих частиц с примесями, при которых безызлучательно теряется энергия возбужденных частиц, но и вследствие того, что примеси могут

поглощать возбуждающее излучение и затем безызлучательно терять поглощенную энергию.

Присутствие растворенного кислорода также сильно способствует ослаблению и тушению флуоресценции.

Все реактивы, используемые при проведении флуоресцентного анализа, должны быть высокочистыми — особой чистоты.

4) Температура во время проведения флуориметрических измерений должна поддерживаться постоянной. При повышении температуры наблюдается *температурное тушение* флуоресценции.

5) В тех случаях, когда определяемое вещество не обладает собственной флуоресценцией, проводят *люминесцентную реакцию*.

Люминесцентная реакция — такая химическая реакция, протекание которой сопровождается либо возникновением, либо исчезновением люминесценции, либо изменением ее цвета. При проведении люминесцентной реакции большую роль играют кислотность раствора, присутствие маскирующих реагентов, природа растворителя.

Собственной люминесценцией обладают немногие неорганические вещества (например, соединения урана и редкоземельных элементов) и многие органические соединения.

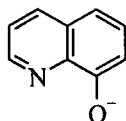
Большинство люминесцентных реакций предложено с целью определения катионов металлов.

Приведем некоторые примеры люминесцентных реакций.

а) Для флуориметрического определения катионов Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} проводят люминесцентные реакции этих катионов с 8-оксихинолином, в результате которых образуются флуоресцирующие внутрикомплексные соединения (сам 8-оксихинолин не флуоресцирует). В случае определения катионов алюминия проводят реакцию образования оксихинолината алюминия при $\text{pH} = 6,5\text{—}9,5$ по схеме:



где L^- — оксихинолинат-ион



Образующийся комплекс алюминия AlL_3 малорастворим в воде, поэтому его экстрагируют из водной фазы хлороформом. Хлороформный экстракт комплекса окрашен в зеленый цвет. Комплекс в этом растворе обладает зеленой флуоресценцией; длина волны флуоресценции комплекса $\lambda_{\text{lm}} = 520$ нм, длина волны поглощаемого (возбуждающего) комплексом излучения $\lambda_{\text{abs}} = 390$ нм. Предел обнаружения катионов алюминия этой люминесцентной реакцией равен 0,004 мкг в объеме раствора 1 мл.

б) Катионы натрия Na^+ можно определить люминесцентной реакцией с цинкуранилацетатом. Образующийся продукт реакции — натрий-цинкуранилацетат люминесцирует зеленым светом — дает яркое зеленое свечение. Реакция специфична. Предел обнаружения катионов натрия этой реакцией составляет 2,5 мкг при предельном разбавлении, равном 20 000 мл/г.

в) Реакции образования кристаллофосфоров. Большинство веществ в кристаллическом состоянии не обладает собственной люминесценцией. Однако иногда введение в них определенных примесей соединений других элементов (активаторов) приводит к возникновению характерной люминесценции. Такие вещества называют *кристаллофосфорами*.

Среди неорганических кристаллофосфоров известны соли элементов I и II групп периодической системы, активированные такими металлами, как медь, серебро и некоторые другие. Например, олово(II) можно определить по свечению кристаллофосфора, представляющего собой иодид калия, содержащий олово. Для проведения анализа на фильтровальной бумаге проводят капельную реакцию хлорида олова(II) SnCl_2 с иодидом калия. Затем бумагу подсушивают. Образующийся кристаллофосфор при облучении УФ светом дает желтое свечение флуоресценции. Реакция высокочувствительна. Предел обнаружения олова(II) составляет около 0,02 мкг.

г) Люминесцентные реакции широко применяются в тонкослойной хроматографии для идентификации на хроматограммах пятен разделяемых или определяемых веществ при облучении полученных хроматограмм УФ светом: наблюдается либо свечение пятен (в тех случаях, когда хроматографируемые вещества обладают собственной люминесценцией), либо, что бывает чаще, исчезновение свечения в зоне пятен (в тех случаях, когда люминесцирует поверхность хроматографической пластинки, включающая люминесцирующий компонент, а сами хроматографируемые вещества — не обладают собственной люминесценцией).

Методы определения концентрации. При использовании флуориметрического анализа концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе находят по результатам измерения интенсивности флуоресценции либо методом градуировочного графика, либо методом одного стандарта.

Метод градуировочного графика. Готовят серию эталонных растворов определяемого вещества с постепенно возрастающей концентрацией $c_1, c_2, c_3, \dots$. При необходимости проводят люминесцентную реакцию. Измеряют интенсивность флуоресценции I_{lm} каждого эталонного раствора в одних и тех же условиях. По полученным данным строят градуировочный график в координатах $I_{\text{lm}}-c$. Затем измеряют интенсивность люминесценции анализируемого раствора в тех же условиях и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе.

Метод градуировочного графика можно использовать и тогда, когда наблюдается отступление от прямой пропорциональной зависимости между интенсивностью флуоресценции и концентрацией раствора.

Метод одного стандарта. Если выполняется закон Вавилова, то готовят стандартный раствор с точно известной концентрацией c_s определяемого вещества, близкой к концентрации c_x того же определяемого вещества в анализируемом растворе. В одинаковых условиях измеряют интенсивность флуоресценции стандартного I_s и анализируемого I_x растворов.

В соответствии с законом Вавилова для обоих растворов имеем

$$I_s = kc_s,$$

$$I_x = kc_x,$$

где k — коэффициент пропорциональности. Отсюда получаем:

$$\frac{I_s}{I_x} = \frac{c_s}{c_x},$$

$$c_x = \frac{I_x}{I_s} c_s. \quad (8.14)$$

По уравнению (8.14) рассчитывают концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе.

Применение флуоресцентного анализа. Флуориметрия — высокочувствительный фармакопейный метод количественного анализа. Его используют при определении очень малых количеств веществ в анализируемом растворе.

Предел обнаружения определяемых веществ — весьма низкий: до $\sim 10^{-8}\%$. Метод позволяет определять малые концентрации — до 10^{-12} — 10^{-15} г/л.

Аппаратурное оформление метода сравнительно несложно.

Погрешности флуориметрического анализа обычно составляют около 2—5%, хотя в отдельных случаях могут достигать 10%.

Метод широко применяется в фармакопейном анализе, например, при контроле качества фолиевой кислоты, этакридина лактата, хинина гидрохлорида, натрия парааминосалицилата, хлортетрациклина гидрохлорида, резерпина, тиамина хлорида и бромид, рибофлавина и др.

Предложены методики флуориметрического определения многих катионов металлов после перевода их в хелатные комплексные соединения люминесцентными реакциями с различными органическими соединениями, например, с 8-оксихинолином, 2,2'-дигидроксиазобензолом, дибензоилметаном и т.д.

Так, флуориметрически определяют содержание катионов магния в биологических жидкостях — в сыворотке крови, в моче — после перевода катионов магния в комплекс с 8-оксихинолином.

Экстракционно-флуориметрический анализ — разновидность флуоресцентного анализа, когда определяемое флуоресцирующее вещество экстрагируется из водного раствора в жидкую органическую фазу с последующим измерением интенсивности флуоресценции определяемого вещества в экстракте.

Метод обычно применяется тогда, когда необходимо отделить определяемое вещество от мешающих примесей, а также тогда, когда продукт люминесцентной реакции (если такая реакция проводится) малорастворим в воде, но растворяется в органическом растворителе, который можно использовать в качестве экстрагента.

Практика метода. Для проведения флуоресцентного анализа используют различные, сравнительно простые по устройству, фотоэлектрофлуориметры.

На рис. 8.22 представлена принципиальная оптическая схема простейшего флуориметра.

Луч света от источника 1 проходит через отверстие в диафрагме 2, первичный светофильтр 3, пропускающий свет с длиной волны возбуждающего излучения, кварцевый конденсор (линзу) 4 и попадает в пробирку 5 с анализируемым раствором. Излучение флуоресценции собирается конденсорами (линзами) 6 и 6' в направлении, перпендикулярном направлению падающего возбуждающего светового потока, проходит через вторичные светофильтры 7 и 7', пропускающие свет с длиной волны излучения флуоресценции, и попадает на фотоэлементы 8 и 8', которые преобразуют световую энергию в фототок. Этот фототок усиливается и регистрируется микроамперметром (или миллиамперметром). Показания на шкале микроамперметра пропорциональны интенсивности флуоресценции.

В качестве источника возбуждения УФ излучения часто применяют ртутную кварцевую лампу. Первичные светофильтры служат для выделения спектрального диапазона с длиной волны возбуждающего излучения, а вторичные — для выделения участка спектра с длиной волны излучения флуоресценции. В качестве приемника излучения применяют фотоэлементы и фотоумножители.

Анализируемым раствором заполняют пробирку, которую помещают в гнездо кюветного отделения.

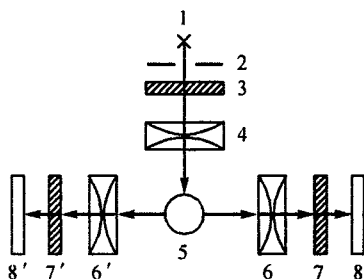


Рис. 8.22. Принципиальная оптическая схема электронного флуориметра ЭФ-3М:

1 — источник излучения (кварцевая лампа), 2 — диафрагма, 3 — первичный светофильтр, 4 — конденсор (кварцевая линза), 5 — пробирка с анализируемым раствором (вид сверху), 6, 6' — конденсоры (кварцевые линзы), 7, 7' — вторичные светофильтры, 8, 8' — фотоэлементы

Перед проведением измерений вначале в кюветное отделение вносят пробирку с чистым растворителем и устанавливают стрелку прибора на нулевое деление. Затем, если используют метод одного стандарта, измеряют интенсивность флуоресценции стандартного раствора, устанавливая стрелку прибора приблизительно на середину шкалы.

Если же пользуются методом градуировочного графика, то после установки стрелки прибора по чистому растворителю на нулевое деление измеряют интенсивность флуоресценции эталонного раствора с наибольшей концентрацией определяемого вещества, устанавливая стрелку микроамперметра в интервале делений 80—90 (вся шкала прибора при этом соответствует 100 делениям).

После выполнения указанных операций измеряют интенсивность флуоресценции остальных эталонных растворов и анализируемого раствора.

Все измерения необходимо проводить быстро во избежание разогревания испытуемого раствора, что может привести к ослаблению и тушению флуоресценции.

Кроме способа измерения интенсивности флуоресценции в направлении, перпендикулярном по отношению к направлению возбуждающего излучения, разработаны и другие методы: фронтальное измерение (направления возбуждающего светового потока и излучения флуоресценции находятся под острым углом) и регистрация в линию (направление измеряемого излучения флуоресценции совпадает с направлением возбуждающего светового потока). На практике эти методы применяются реже, обычно — в случаях сильно поглощающих сред.

Титрование с помощью флуоресцентных индикаторов. При флуориметрическом (флуорометрическом) титровании за ходом титрования следят по флуоресценции титруемого раствора либо визуально, либо фотометрически. При этом титруемый раствор облучается источником возбуждающего излучения (например, ртутной лампой). При фотометрическом способе наблюдения за ходом титрования вычерчивают кривую титрования в координатах *показание прибора (ось ординат) — объем прибавленного титранта (ось абсцисс)*. Положение КТТ находят экстраполяцией — по пересечению линейных участков кривой титрования в области изменения ее наклона.

Флуоресцентные индикаторы — такие органические соединения, которые при возбуждении лучами соответствующей длины волны изменяют флуоресценцию в точке эквивалентности или вблизи ее. Эти индикаторы применяются чаще всего в методах кислотно-основного титрования. Кислотно-основные флуоресцентные индикаторы обладают разной флуоресценцией в ионизированной и в нейтральной формах и характеризуются определенным интервалом изменения pH перехода (изменения) цвета флуоресценции.

Флуоресцентные индикаторы часто имеют узкий интервал перехода цвета флуоресценции, что повышает точность титриметрического анализа. Титрование обычно ведут в темноте при освещении титруемого раствора, в который добавлен индикатор, источником возбуждающего излучения.

В табл. 8.10 приведены в качестве примера характеристики некоторых распространенных флуоресцентных индикаторов.

Таблица 8.10. Некоторые флуоресцентные кислотно-основные индикаторы

Флуоресцентный индикатор	Интервал pH перехода цвета флуоресценции	Цвет флуоресценции
Бензофлавин	0,3—1,7	желтый — зеленый
4-Этоксиакридин	1,4—3,2	зеленый — синий
Эскулин	1,5—2,0	нет — голубой
Флоксин	2,0—4,0	нет — желто-оранжевый
Салициловая кислота	2,5—4,0	нет — темно-синий
Эозин	2,5—4,5	нет — желто-зеленый
2-Нафтиламин	2,8—4,4	нет — фиолетовый
Диметилнафтэйродин	3,2—3,8	лиловый — оранжевый
1-Нафтиламин	3,4—4,8	нет — синий
	12,0—13,0	синий — нет
Флуоресцеин	4,0—5,0	розово-зеленый — зеленый
Хинин	3,8—6,1	голубой — фиолетовый
	9,5—10,5	фиолетовый — нет
Акридин	4,8—6,6	зеленый — фиолетово-синий
β -Нафтохинолин	5,0—8,0	синий — нет
Хромотроповая кислота	6,0—7,0	нет — синий
2-Нафтол	7,0—8,5	голубой — сине-фиолетовый
Морин	8,0—9,8	нет — зеленый
Кумарин	9,8—12,0	нет — светло-зеленый
Нафтионовая кислота	11,5—14,0	фиолетово-синий — голубовато-зеленый

Известны также *хемилюминесцентные* индикаторы, предложенные отечественным ученым А.К. Бабко. Возникновение, изменение цвета или исчезновение флуоресценции таких индикаторов вызывается протеканием соответствующей химической реакции при достижении определенного значения pH раствора. К хемилюминесцентным индикаторам относятся, например, такие органические соединения, как (в скобках указан интервал изменения pH раствора, в котором возникает свечение флуоресценции данного индикатора): N,N'-диметилбиакриден (pH = 9), лофин (8,9—9,4), люминол (8,0—8,5), люцигенин (9,0—10,0).

8.4. Применение других оптических методов в количественном анализе

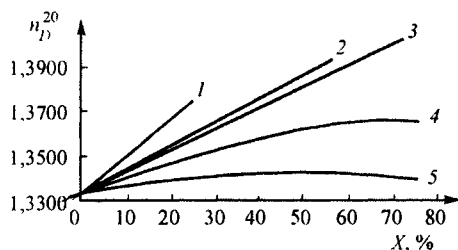


Рис. 8.23. Зависимость показателя преломления n_D^{20} водных растворов от содержания X , % растворенных веществ:

1 — NaCl, 2 — CaCl_2 , 3 — этиленгликоль, 4 — этанол, 5 — метанол

Рефрактометрия. Сущность метода рассмотрена в книге 1 (гл. 20, раздел 20.2.5). Применение метода в количественном анализе основано на использовании зависимости между показателем преломления (светопреломления) n анализируемого раствора и содержанием X определяемого вещества в этом растворе.

Для растворов различных веществ в широком диапазоне изменения концентраций зависимость показателя преломления

от концентрации раствора может быть как линейной, так и нелинейной (рис. 8.23).

Если в некотором интервале изменений X и n эта зависимость линейна, то выполняется соотношение (8.15):

$$X = \frac{n - n_0}{F}, \quad (8.15)$$

где n — показатель преломления раствора, n_0 — показатель преломления чистого растворителя (для воды $n_D^{20} = 1,3330$; $n_D^{25} = 1,3325$), F — фактор, равный величине прироста показателя преломления раствора при увеличении содержания растворенного вещества на 1%.

Фактор F находят экспериментально. Для этого измеряют значения показателей преломления n_1 и n_2 двух растворов с содержанием данного определяемого вещества соответственно X_1 и X_2 , выраженного в процентах, после чего рассчитывают значение F по формуле (8.16):

$$F = \frac{n_2 - n_1}{X_2 - X_1}. \quad (8.16)$$

Значения n_1 и n_2 выбирают так, чтобы величина n испытуемого раствора лежала как можно ближе к n_1 и n_2 , а сам интервал $n_2 - n_1$ был бы по возможности минимальным.

Так, например, показатели преломления n_D^{20} водного раствора хлорида кальция при его содержании $X_1 = 2,40\%$ и $X_2 = 5,00\%$ равны соответственно $n_1 = 1,3360$ и $n_2 = 1,3390$. Тогда получаем:

$$F = \frac{n_2 - n_1}{X_2 - X_1} = \frac{1,3390 - 1,3360}{5,00 - 2,40} = 0,001154.$$

Поскольку показатель преломления сильно зависит от температуры и длины волны света, при которой измеряют коэффициент преломления, то рефрактометрические определения проводят обычно при длине волны 589,3 нм (дублет при 589,0 и 589,6 нм) линии D в спектре излучения натрия и при *строго постоянной* температуре — чаще всего при $20 \pm 0,3$ °C (требуется термостатирование). Полученные таким путем значения показателя преломления n_D^{20} используют для нахождения фактора F по формуле (8.16) и содержания X определяемого вещества в анализируемом растворе.

Величину X определяют либо методом градуировочного графика, либо расчетным путем по формуле (8.15), либо линейной интерполяцией с использованием специальных рефрактометрических таблиц, если таковые имеются.

При использовании метода градуировочного графика измеряют показатели преломления n нескольких эталонных растворов с точно известным содержанием X определяемого вещества и по полученным данным строят градуировочный график в координатах n — X . Затем строго в тех же условиях измеряют показатель преломления анализируемого раствора и по градуировочному графику находят содержание определяемого вещества в анализируемом растворе.

Как было указано выше, расчет содержания X определяемого вещества по формуле (8.15) с использованием фактора F возможен только для интервала изменения X , в котором наблюдается линейная зависимость между X и показателем преломления. Чем меньше интервал между значениями n_1 и n_2 , в котором лежит величина показателя преломления n анализируемого раствора, тем точнее расчет X по формулам (8.15) и (8.16).

Оптимальный диапазон изменения значений n_D^{20} , при которых проводят количественные определения, составляет 1,3—1,7. Абсолютная ошибка определения показателя преломления не должна превышать $\pm(0,0002—0,0005)$, а для лекарственных препаратов — не более $\pm 0,0002$.

Рефрактометрический метод применяют при содержании в растворе определяемых веществ $X > 1\%$.

Метод прост по выполнению, однако обладает невысокой точностью и чувствительностью.

Рефрактометрия используется при определении содержания многих веществ в растворах, например, органических жидкостей в водных растворах и в смесях, солей в водных растворах — хлорида, бромида, иодида натрия, бромида и иодида калия, хлорида кальция, гидрокарбоната, тиосульфата, цитрата, салицилата натрия, сульфата магния, лекарствен-

ных препаратов — амидопирин, аскорбиновой кислоты, гексаметилен-тетрамина, глюкозы, диэтиламида никотиновой кислоты в корdiamине, кодеина фосфата, кофеинбензоата натрия, новокаина, сульфацила растворимого, эфедрина и др.

Поляриметрия. Сущность метода и его применение в качественном анализе описаны в книге 1 (гл. 20, раздел 20.2.5). Использование поляриметрии в количественном анализе основано на существовании зависимости между углом α оптического вращения плоскости поляризации монохроматического света при его прохождении через раствор, содержащий оптически активное вещество, и концентрацией c этого вещества в растворе. В определенном интервале изменения концентрации раствора наблюдается прямая пропорциональная зависимость (8.17) между углом оптического вращения и концентрацией раствора:

$$c = \frac{100}{[\alpha]l} \alpha, \quad (8.17)$$

где $[\alpha]$ — удельное вращение, l — толщина слоя оптически активной среды, через которую проходит световой луч.

Удельное вращение — константа при постоянных температуре и длине волны света, характеризующая данное оптически активное вещество в растворе. Она остается постоянной в некотором интервале изменения концентрации оптически активного вещества в растворе данного растворителя. Для этого интервала и можно использовать формулу (8.17).

Обычно измерения проводят при температуре 20 °С и длине волны линии D в спектре излучения натрия (хотя это и не обязательно).

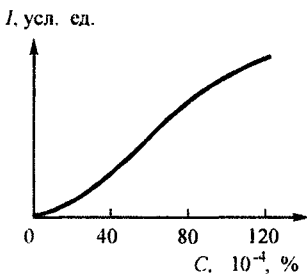
Поляриметрия применяется преимущественно в качественном анализе, например, при идентификации веществ — для доказательства их подлинности по величине удельного вращения. В количественном анализе метод используется, в частности, для определения содержания сахаров в растворе.

Эмиссионный спектральный анализ. Этот метод — один из старейших и детально разработанных оптических методов исследования и анализа. Сущность его изложена в книге 1 (гл. 20, раздел 20.2.1). Применение метода в количественном анализе основано на существовании симбатности между интенсивностью линий в спектрах излучения атомов, входящих в состав определяемого вещества, после его атомизации в источнике возбуждения (пламя, электрическая дуга, электрический искровой разряд и др.) и содержанием определяемого вещества в анализируемом объекте: чем выше это содержание, тем больше излучающих атомов в плазме и тем интенсивнее излучение.

В узком интервале изменения содержания c определяемого вещества в анализируемом объекте (твердые фазы, растворы) интенсивность излучения I после атомизации пробы прямо пропорциональна концентрации:

$$I = kc, \quad (8.18)$$

где коэффициент пропорциональности k , зависящий от природы анализируемого объекта и от условий проведения эксперимента, определяется эмпирически на основании измерения интенсивности излучения (после атомизации) эталонных проб с точно известным содержанием определяемого компонента.



Однако в более или менее широком интервале изменения содержания определяемого компонента в анализируемом объекте прямая пропорциональная зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией не соблюдается (см. рис. 8.24).

Рис. 8.24. Зависимость интенсивности I линии излучения в спектре калия (в условных единицах — показаниях по шкале прибора) от содержания калия в растворе

Интенсивность I регистрируют фотометрически. Излучение от источника возбуждения после прохождения через конденсоры попадает в приемник излучения спектрального прибора — на фотоэлементы, фотумножители (фотометрический способ регистрации) — или на фотопластинку (фотографический способ регистрации).

При фотометрическом способе регистрации энергия светового потока преобразуется в фототок, который затем усиливается и регистрируется в виде показаний на шкале прибора.

При фотографическом способе регистрации после проявления фотопластинки получают изображение в виде линий эмиссионного атомного спектра. Чем выше интенсивность излучения, тем интенсивнее и изображения линий на фотопластинке. Интенсивность линий на фотопластинке либо оценивают визуально (с невысокой точностью), либо измеряют на микрофотометре.

Обычно концентрацию определяемого вещества в анализируемом объекте находят с использованием способа градуировочных графиков. Для этого готовят несколько эталонных образцов, содержащих точно известное количество определяемого вещества, и измеряют интенсивность излучения после их атомизации. По полученным данным строят градуировочный график в координатах *показания прибора (пропорциональные интенсивности излучения) — содержание определяемого вещества в эталонном образце*. Затем строго в таких же условиях проводят атомизацию с возбуждением спектра излучения анализируемого образца и измеряют показания прибора для этого образца, после чего по градуировочному графику находят содержание определяемого вещества в анализируемом объекте.

Абсолютная интенсивность линий в спектрах излучения атомов зависит от состава анализируемого объекта и от условий проведения анали-

за, поэтому все измерения для эталонных образцов и для анализируемой пробы должны проводиться в идентичных условиях. Содержание всех компонентов в эталонных образцах должно приближаться к содержанию тех же компонентов в анализируемой пробе.

Так как абсолютная интенсивность излучения зависит от целого ряда факторов, то был разработан метод определения относительной интенсивности (т.е. отношения интенсивностей) линии в спектре определяемого вещества в сравнении с интенсивностью линии в спектре излучения эталона с точно известным содержанием эталонного вещества. Такой метод называют *методом внутренних эталонов (внутренних стандартов)*, или *методом гомологической (аналитической) пары линий*. В качестве эталона может служить либо элемент, содержащийся в самом анализируемом объекте, либо прибавляемый в точно известном количестве к эталонным образцам и к анализируемой пробе.

Так определяют, например, следовые количества магния в растворе с использованием молибдена (вводимого в виде молибдата аммония) в качестве эталона.

Для определения содержания следов магния в анализируемом растворе готовят серию эталонных растворов хлорида магния с содержанием магния в интервале 0,0001—10,0 мг/л, в каждый из которых прибавляют молибдат аммония до одинакового содержания молибдена 20,0 мг/л. В анализируемый раствор, содержащий магний в количестве от 0,0001 до 10,0 мг/л, также прибавляют молибдат аммония до точно такого же содержания молибдена — 20,0 мг/л. Затем по специально разработанной методике атомизируют в искровом разряде между медными электродами эталонные растворы и анализируемый раствор и измеряют для всех проб интенсивность гомологической пары линий — магния при 2798,1 Å и молибдена при 2816,2 Å.

Строят градуировочный график, откладывая по оси ординат отношение интенсивностей линий $I_{\text{Mg}}/I_{\text{Mo}}$, а по оси абсцисс — содержание магния.

По полученному графику находят содержание магния в анализируемом растворе.

Методика позволяет определять до 0,01 мкг/мл магния в растворе. Ошибка определения составляет 5—10%.

Метод эмиссионного анализа высокочувствителен — позволяет определять до ~0,001 мкг/мл вещества в растворе. Ошибка метода достигает нескольких процентов; чаще всего — 1—4%, но может быть и выше.

Эмиссионная спектроскопия применяется в количественном анализе металлов, сплавов, руд и различных материалов, растворов неорганических, комплексных, металлоорганических соединений, сточных вод, для определения натрия, калия, магния, кальция в клинических пробах, в биологических жидкостях.

Атомно-абсорбционная пламенная фотометрия (спектрометрия).

Принцип метода кратко описан в книге 1 (гл. 20, раздел 20.2.2). Его применение в количественном анализе основано на существовании зависимости между ослаблением интенсивности резонансного излучения (определяемого элемента), проходящего через пламя, в которое вводится определяемый элемент в виде его соединения и атомизируется, и концентрацией данного элемента в атомизируемой пробе.

Для поглощения плазмы в пламени справедлив основной закон светопоглощения

$$I = I_0 e^{-abl},$$

где I_0 — интенсивность резонансного излучения (определяемого элемента), попадающего в плазму пламени; I — интенсивность ослабленного резонансного излучения (определяемого элемента), прошедшего через плазму пламени; a — коэффициент; b — концентрация в плазме пламени частиц, поглощающих резонансное излучение; l — толщина зоны плазмы пламени, в которой находятся поглощающие частицы.

Оптическая плотность

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = abl$$

пропорциональна величине b . Можно полагать, что, в свою очередь, концентрация b в пламени частиц, поглощающих резонансное излучение, прямо пропорциональна концентрации c определяемого вещества в анализируемом растворе, вводимом в пламя:

$$b = k_1 c,$$

где k_1 — коэффициент пропорциональности. Тогда:

$$A = ak_1 lc.$$

Обозначив $k = ak_1 l$ и полагая $l = \text{const}$, можем представить формулу для оптической плотности в виде (8.19):

$$A = kc. \quad (8.19)$$

Прямая пропорциональная зависимость (8.19) обычно выполняется лишь в определенном интервале изменения концентрации c .

Определение значения оптической плотности проводят, измеряя интенсивность I_0 излучения, прошедшего через пламя, не содержащее атомизируемой пробы (контрольное измерение), и интенсивность I излучения, прошедшего через плазму пламени с атомизируемой пробой. Используют как однолучевые, так и двухлучевые атомно-абсорбционные спектрофотометры.

В качестве источника возбуждения резонансного излучения применяют набор ламп с полым катодом, содержащих определяемые элементы, излучение которых (свечение) инициируется в этих лампах.

Определение концентрации проводят с использованием методов градуировочных графиков, стандартных добавок, ограничивающих растворов.

В методе градуировочных графиков, как обычно, готовят серию эталонных растворов с точно известной концентрацией определяемого элемента, атометрируют в пламени пробу каждого эталонного раствора, измеряют оптическую плотность плазмы каждой пробы и по полученным данным строят градуировочный график в координатах *оптическая плотность — концентрация определяемого элемента в эталонном растворе*. После этого измеряют оптическую плотность плазмы, полученной при атомизации пробы анализируемого раствора, и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе.

В методе ограничивающих растворов готовят два эталонных раствора с известными концентрациями c_1 и c_2 ($c_1 < c_2$) определяемого вещества, между которыми лежит концентрация c_x определяемого вещества в анализируемом растворе. После этого измеряют оптическую плотность A_1 , A_2 и A_x для всех трех проб и рассчитывают концентрацию c_x способом линейной интерполяции:

$$c_x = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{A_2 - A_1} (A_x - A_1).$$

Чем меньше интервал $c_2 - c_1$, тем точнее определение концентрации c_x .

Чувствительность и погрешность метода атомно-абсорбционной пламенной фотометрии примерно такие же, как и в методе эмиссионной пламенной фотометрии. Предел обнаружения составляет $\sim 10^{-12} - 10^{-14}$ г, воспроизводимость анализа — около (1—4)%.

Метод применяется для определения более 70 элементов — больше, чем в случае эмиссионной пламенной фотометрии — в анализируемых объектах самой различной природы: в металлах и сплавах, в рудах, в минералах, в различных материалах, в лекарственных препаратах и т.д.

Инфракрасная спектроскопия. Основы метода изложены в книге 1 (гл. 20, раздел 20.2.4). Количественный анализ в ИК области спектра проводят так же, как и при спектрофотометрии в УФ и в видимой области спектра, с использованием кювет с окошками из KBr, NaCl, LiF, CaF₂ и других подходящих материалов. Водные растворы, как правило, не анализируют, так как, во-первых, сама жидкая вода сильно поглощает ИК излучение и, во-вторых, пластинки из KBr и NaCl, чаще всего используемые в качестве материалов для окошек кювет, растворяются в воде. Поэтому обычно анализируют растворы определяемых веществ в неводных органических растворителях, часто — в тетрахлориде углерода, поскольку он в силу высокой симметрии молекулы имеет небольшое число полос в ИК спектре поглощения.

Разработаны методики количественного анализа различных веществ методами ИК спектрофотометрии.

Методы нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Эти методы применяются преимущественно (но не обязательно) в ИК спектроскопии при исследовании и анализе тонких пленок, поверхностных слоев, сильно поглощающих и сильно рассеивающих сред, т.е. тогда, когда получение ИК спектров поглощения традиционными способами невозможно или проблематично. Однако их можно использовать и при работе в УВИ области спектра.

Метод НПВО был разработан Дж. Фаренфортом в 1960 г., а метод МНПВО — Н. Харриком в том же 1960 г., хотя физические основы явления НПВО были известны давно.

Принцип методов состоит в следующем. Пусть на границу раздела двух оптических сред с показателями преломления n_1 и n_2 падает луч света с интенсивностью I_0 , как это схематически показано на рис. 8.25, а, причем $n_1 > n_2$, т.е. луч света сначала проходит через прозрачную, оптически более плотную среду с показателем преломления n_1 и затем отражается от поверхности прозрачной, оптически менее плотной среды с показателем преломления n_2 . Если при отражении светового луча его спектральный состав и интенсивность не изменяются ($I_0 = I$), то такое явление называют *полным внутренним отражением* — граница раздела двух оптических сред ведет себя как идеальное зеркало.

Однако падающий световой луч способен проникать на некоторое расстояние d в глубь оптически менее плотной среды и только после этого отражаться, повторно проходя расстояние d в оптически менее плотной среде, как это схематически показано на рис. 8.25, б. В целом получается, что луч света проходит через оптически менее плотную среду с толщиной поглощающего слоя $2d$.

Величина d называется *глубиной проникновения*, или *эффективной толщиной поглощающей среды*. Обычно она очень мала — соизмерима с длиной волны отражаемого света.

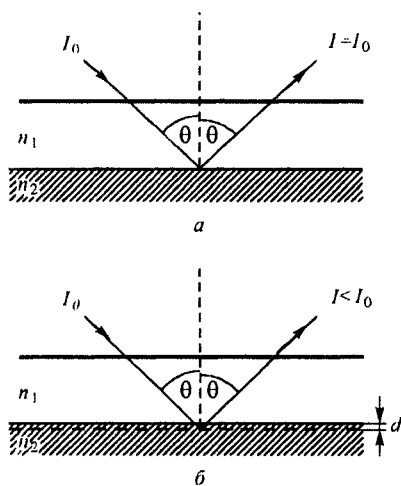


Рис. 8.25. Схема внутреннего отражения ($n_2 < n_1$):

а — полное внутреннее отражение; б — нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО). θ — угол падения, I_0 и I — интенсивность падающего и отраженного луча, d — глубина проникновения

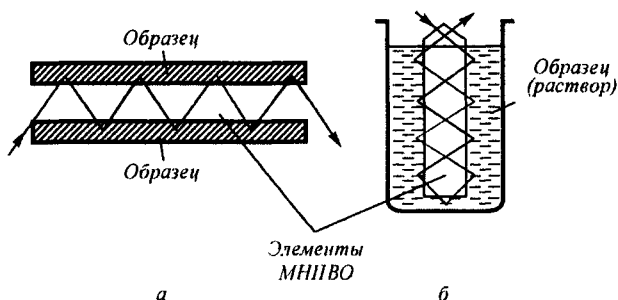


Рис. 8.26. Схематическое представление многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО):

а — элемент МНПВО; б — элемент МНПВО при двойном прохождении светового луча

Если при прохождении светового луча через оптически менее плотную среду световая энергия частично избирательно поглощается, то спектральный состав отраженного света будет отличаться от спектрального состава падающего светового луча, а его интенсивность уменьшится: $I < I_0$. Такое явление называется *нарушенным полным внутренним отражением* (НПВО). Регистрируя на спектрофотометре интенсивность отраженного излучения в определенном спектральном диапазоне (в ИК или в УВИ области спектра), можно получить спектр поглощения тонкого приповерхностного слоя оптически менее плотной среды.

Если нарушенное полное внутреннее отражение осуществляется многократно, как это схематически показано на рис. 8.26, то такое явление называют *многократно нарушенным полным внутренним отражением* (МНПВО). При МНПВО интенсивность полос поглощения в получаемом спектре многократно увеличивается по сравнению с НПВО; сами спектры получаются более четкими.

Для НПВО и МНПВО справедлив основной закон светопоглощения, который можно представить в форме (8.20):

$$R = I / I_0 = e^{-\alpha c N d}, \quad (8.20)$$

где R — коэффициент отражения, α — показатель поглощения (светопоглощения), c — концентрация светопоглощающих частиц, N — число отражений, d — глубина проникновения (эффективная толщина светопоглощающей среды).

Глубина проникновения зависит от отношения показателей преломления n_1/n_2 , угла падения θ , длины волны падающего (отражаемого) света.

В элементах НПВО и МНПВО в качестве оптически более плотных сред применяют различные прозрачные материалы с высокими показателями преломления n_1 — плавленый кварц (SiO_2), сапфир (Al_2O_3), хлорид

серебра, германий, кремний, смешанные кристаллы КРС-5 (TlBr + TlI), КРС-6 (TlCl + TlBr), жидкостные оптические элементы (например, иодистый метилен CH_2I_2) и др. Разработаны и широко используются различные приставки НПВО и МНПВО к серийным промышленным спектрофотометрам.

Методы НПВО и МНПВО применяются для исследования и анализа тонких, в том числе мономолекулярных (при числе отражений $N > 500$), слоев, водных растворов, ИК спектры поглощения которых труднодоступны при традиционных способах их получения, пленок, сильно поглощающих объектов, фармацевтических препаратов, при изучении состояния веществ вблизи границы раздела фаз электрод-раствор и т.д.

Нефелометрический анализ (нефелометрия). Метод основан на использовании зависимости между интенсивностью света, рассеиваемого частицами дисперсной системы, и числом этих частиц. При прохождении светового потока через светорассеивающую среду частицы этой среды рассеивают свет в различных направлениях с той же длиной волны, что и длина волны падающего светового потока. Если размеры R светорассеивающих частиц меньше длины волны λ рассеиваемого света ($R < 0,1\lambda$), то такое светорассеяние называют *рэлеевским рассеянием* (в отличие от комбинационного рассеяния света, когда длины волн падающего и рассеянного излучения неодинаковы, или от эффекта Тиндаля, когда свет той же длины волны рассеивается более крупными частицами, чем при рэлеевском рассеянии света).

В нефелометрии интенсивность рассеянного света наблюдают (измеряют) в направлении, либо перпендикулярном, либо под каким-то углом по отношению к направлению падающего светового потока. Обычно наблюдения и измерения ведут в направлении, перпендикулярном к направлению распространения падающего света.

Интенсивность рэлеевского рассеяния света зависит от природы рассеивающей среды, размеров частиц и их числа, показателей преломления частиц и среды, длины волны и интенсивности падающего света, угла рассеивания. При размерах частиц, существенно меньших длины волны λ падающего света (меньше $0,1\lambda$), интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны и описывается уравнением Рэля (8.21):

$$I = I_0 \frac{FV^2(1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 R^2} N, \quad (8.21)$$

где I и I_0 — соответственно интенсивность рассеянного и падающего света с длиной волны λ ; F — функция, зависящая от показателей преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды; V — объем частицы, принимаемой за сферическую; θ — угол между направлениями падающего и рассеянного света; N — общее число частиц в рассеивающей

среде; R — расстояние от рассеивающей частицы до приемника рассеянного излучения (до наблюдателя).

Если нефелометрические измерения проводить в условиях, когда величины F , V , θ , λ и R остаются постоянными, то тогда уравнение (8.21) можно представить в виде (8.22):

$$I = I_0 k N, \quad (8.22)$$

где коэффициент пропорциональности k определяется эмпирически. В таком случае в соответствии с формулой (8.22) интенсивность рассеянного света пропорциональна числу рассеивающих частиц N , а при постоянном объеме рассеивающей среды — их концентрации. Соотношение (8.22) и лежит в основе нефелометрических определений.

Измерения проводят с использованием специальных приборов — нефелометров или же флуориметров.

Концентрацию определяемого вещества находят либо методом градуировочного графика, построенного на основании измерения интенсивности рассеяния эталонных проб с точно известной концентрацией определяемого вещества, либо с использованием стандарта. В последнем случае измеряют отношение интенсивностей светорассеяния стандартного образца с точно известной концентрацией определяемого вещества и анализируемой пробы:

$$I_s = I_0 k N_s, \quad I_x = I_0 k N_x, \quad I_x / I_s = N_x / N_s,$$

где символы «s» и «x» относятся к стандартному и анализируемому образцам соответственно.

При одинаковом объеме проб стандартного и анализируемого образцов отношение чисел рассеивающих частиц N_x/N_s равно отношению их концентраций c_x и c_s :

$$\frac{I_x}{I_s} = \frac{N_x}{N_s} = \frac{c_x}{c_s}.$$

Отсюда:

$$c_x = \frac{I_x}{I_s} c_s.$$

Найдя c_s и измерив отношение интенсивностей I_x/I_s , можно рассчитать концентрацию c_x определяемого вещества в анализируемом образце.

Нефелометрию применяют при анализе тонких суспензий, эмульсий, коллоидных растворов и т.д. Например, нефелометрически можно определять сульфаты в водных суспензиях сульфата бария, хлориды в водных суспензиях хлорида серебра. Для стабилизации суспензий в них вводят добавки желатина.

Ошибки определения концентраций нефелометрическим методом составляют 2—5%.

Турбидиметрический (фототурбидиметрический) анализ (турбидиметрия, фототурбидиметрия). Метод основан на использовании зависимости между ослаблением интенсивности светового потока, проходящего через светорассеивающую среду, за счет рассеивания света частицами этой среды, и их концентрацией. При турбидиметрических измерениях через светорассеивающую среду пропускают световой поток с интенсивностью I_0 , измеряют его интенсивность I после прохождения им светорассеивающей среды. При наличии частиц, рассеивающих свет (рэлеевское рассеяние), очевидно, что $I < I_0$. В таком случае справедливо соотношение (8.23)

$$S = \lg \frac{I_0}{I} = kcl = \tau l, \quad (8.23)$$

аналогичное соотношению для основного закона светопоглощения. В выражении (8.23) величину S , играющую роль оптической плотности, иногда называют *мутностью*; k — коэффициент пропорциональности, зависящий от размера рассеивающих частиц, длины волны падающего (рассеиваемого) света, коэффициентов светопреломления частиц и среды; c — концентрация светорассеивающих частиц; l — толщина рассеивающего слоя; $\tau = kc$ — коэффициент мутности, иногда называемый также *мутностью*.

Уравнение (8.23) предполагает, что соблюдается формула Рэля (8.21) и размер частиц R меньше длины волны λ падающего света ($R \leq 0,1\lambda$).

Для измерения мутности S используют обычные фотоэлектроколориметры, а также специальные приборы — турбидиметры.

Метод обладает меньшими чувствительностью и точностью, чем нефелометрия. Ошибка определения концентрации турбидиметрическим методом составляет около 5%.

Как и нефелометрию, турбидиметрию можно использовать для определения сульфатов (по суспензии сульфата бария), хлоридов (по суспензии хлорида серебра) и др. веществ, используя для нахождения содержания определяемого вещества метод градуировочного графика.

8.5. Примеры и задачи к гл. 8

8.5.1. Примеры

1. Расчет удельного коэффициента погашения по молярному коэффициенту погашения. Молярный коэффициент погашения ϵ комплекса алюминия с органическим реагентом алюминоном в водном растворе при $\text{pH} = 4,5$

в пересчете на катионы алюминия Al^{3+} равен $11\,000\text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при длине волны $\lambda = 525\text{ нм}$.

Вычислите удельный коэффициент погашения E в пересчете на катионы алюминия.

Решение. Молярный и удельный коэффициенты погашения связаны соотношением

$$E = 10\epsilon / M,$$

где M — молярная масса светопоглощающей частицы, в данном случае — катионов алюминия Al^{3+} , так как по условию требуется вычислить удельный коэффициент погашения светопоглощающего комплекса в пересчете на катионы алюминия, а не на комплекс в целом. Поскольку $M = 26,9815$, то

$$E = 10 \cdot 11000 / 26,9815 \approx 4077.$$

2. *Расчет молярного коэффициента погашения по удельному коэффициенту погашения.* Удельный коэффициент погашения водного сернокислого раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ при длине волны $\lambda = 455\text{ нм}$ равен $E = 61$.

Рассчитайте молярный коэффициент погашения ϵ дихромата калия в том же растворе.

Решение. В соответствии с изложенным ранее (см. также предыдущий пример)

$$\epsilon = ME/10,$$

где $M = 294,185$ — молярная масса дихромата калия. Следовательно,

$$\epsilon = 294,185 \cdot 61/10 \approx 1795\text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

3. *Расчет среднего молярного коэффициента погашения.* Рассчитайте средний молярный коэффициент погашения $\bar{\epsilon}$ для кислых водных растворов перманганата калия $KMnO_4$ при длине волны $\lambda = 528\text{ нм}$ по следующим значениям молярной концентрации c и оптической плотности A растворов ($l = 1\text{ см}$):

$c, \text{ моль/л}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
A	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84

Решение. В соответствии с основным законом светопоглощения средний молярный коэффициент погашения рассчитывается по формуле (8.7):

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{nl} \sum_i \frac{A_i}{c_i}.$$

В рассматриваемом случае $n = 6$, $l = 1\text{ см}$, $i = 1; 2; \dots; 6$. Следовательно:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{6 \cdot 1 \cdot 10^{-4}} \left(\frac{0,24}{1} + \frac{0,36}{1,5} + \frac{0,48}{2,0} + \frac{0,60}{2,5} + \frac{0,72}{3,0} + \frac{0,84}{3,5} \right) = 2400\text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

4. Расчет среднего удельного коэффициента погашения. По приведенным ниже значениям концентрации W и оптической плотности A солянокислых растворов хлорида гидрохлорида рассчитайте средний удельный коэффициент погашения хлорида гидрохлорида при длине волны $\lambda = 282$ нм и толщине поглощающего слоя $l = 1$ см. Проведите статистическую обработку результатов при доверительной вероятности $P = 0,95$.

W , мкг/мл	10	20	30	40	50	60
A	0,135	0,270	0,405	0,539	0,676	0,811

Решение. Исходя из основного закона светопоглощения, выраженного в форме

$$A = EWL,$$

рассчитаем удельный коэффициент погашения:

$$E = A/WL.$$

Для этого вначале выразим концентрацию в г/100 мл раствора:

$$W, \text{ г/100 мл} = W, \text{ мкг/мл} \cdot 10^{-4}.$$

Тогда имеем:

$$E = A/10^{-4}IW, \text{ мкг/мл}.$$

Подставляя численные значения оптической плотности A и концентраций, получаем величины удельного коэффициента погашения для всех шести случаев: 135; 135; 135; 134,8; 135,2; 135,2. Отсюда находим среднее значение удельного коэффициента погашения:

$$\bar{E} = (135 + 135 + 135 + 134,8 + 135,2 + 135,2)/6 = 135,03.$$

Проведя обычным способом (см. главу 1) статистическую обработку результатов определения удельного коэффициента погашения при объеме выборки $n = 5$ и доверительной вероятности $P = 0,95$, получим окончательно данные, представленные в итоговой таблице:

E	135; 135; 135; 134,8; 135,2; 135,2
n	6
$\bar{E}$	135,03
s	0,001641
$\Delta\bar{E}$	0,17
$\bar{E} \pm \Delta\bar{E}$	135,03 $\pm$ 0,17
$\bar{\epsilon}$	0,13%

5. Расчеты по методу стандартного образца. Из навески массой 0,2500 г порошка растертых таблеток препарата метандростенолона (дек-

ларируемое содержание метандростенолона в одной таблетке составляет 0,9—1,1 мг) приготовили сернокислый раствор объемом $V(X) = 25$ мл и измерили его оптическую плотность $A(X)$. Параллельно измерили в той же кювете оптическую плотность $A(ст)$ сернокислого стандартного раствора чистого метандростенолона с концентрацией 0,0001 г/мл.

Рассчитайте содержание метандростенолона в миллиграммах в одной таблетке, если масса таблетки составляет 0,1000 г, а найденное отношение оптических плотностей $A(X)/A(ст) = 0,9980$. Отвечает ли рассчитанное содержание метандростенолона декларируемому?

Решение. В соответствии с основным законом светопоглощения можно записать для измеряемого и стандартного растворов:

$$A(X) = \varepsilon c(X)l, \quad A(ст) = \varepsilon c(ст)l,$$

где $c(X)$ и $c(ст)$ — молярная концентрация измеряемого и стандартного растворов соответственно.

Разделив левые и правые части этих двух уравнений друг на друга, получаем:

$$\frac{A(X)}{A(ст)} = \frac{c(X)}{c(ст)} \text{ и } c(X) = \frac{A(X)}{A(ст)} c(ст).$$

Молярная концентрация стандартного раствора, очевидно, равна:

$$c(ст) = \frac{0,0001 \cdot 10^3}{M(X)} = \frac{0,1}{M(X)} \text{ моль/л,}$$

где $M(X)$ — молярная масса метандростенолона.

Рассчитаем массу $m(X)$ метандростенолона в исходном анализируемом растворе объемом $V(X) = 25$ мл = 0,025 л:

$$m(X) = c(X)M(X)V(X),$$

$$m(X) = \frac{A(X)}{A(ст)} \cdot \frac{0,1}{M(X)} M(X) \cdot 0,025 = 0,0025 \frac{A(X)}{A(ст)}.$$

Вычислим теперь массу m метандростенолона, приходящуюся на одну таблетку. Количество растертых таблеток равно:

$$n = 0,2500 : 0,1000 = 2,5.$$

Следовательно:

$$m = \frac{m(X)}{n} = \frac{0,0025}{2,5} \cdot \frac{A(X)}{A(ст)} = \frac{0,0025}{2,5} \cdot 0,9980 = 0,000998 \text{ г} \approx 1 \text{ мг.}$$

Рассчитанное содержание метандростенолона на одну таблетку соответствует декларируемому содержанию.

6. Расчеты с использованием удельного коэффициента погашения. Навеску $m = 0,600$ г порошка растертых таблеток препарата преднизона (декларируемое содержание преднизона составляет 0,0009—0,0011 г в

одной таблетке) перевели в спиртовой раствор объемом $V(X) = 100$ мл и измерили оптическую плотность $A(X)$ полученного раствора на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 239$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. Оптическая плотность найдена равной $A(X) = 0,520$.

Рассчитайте содержание x преднизона в одной таблетке в мг, если масса одной таблетки равна $g = 0,0500$ г, а удельный показатель поглощения спиртового раствора преднизона при $\lambda = 239$ нм равен $E = 432$. Соответствует ли рассчитанное содержание преднизона декларируемому?

Решение. Очевидно, что содержание x преднизона в одной таблетке равно

$$x = m(X) / n = m(X)g / m = m(X) \cdot 0,0500 / 0,0600,$$

где $m(X)$ — масса преднизона, содержащаяся во взятой навеске $m = 0,0600$ г таблеточного порошка; $n = m/g$ — количество растертых таблеток, соответствующее навеске m . Требуется найти массу $m(X)$.

Воспользуемся основным законом светопоглощения в форме

$$A = EWL.$$

Отсюда:

$$W = A/E = 0,520/1 \cdot 432 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/100 мл} = 1,2 \text{ мг/100 мл раствора.}$$

Для анализа взяли $V(X) = 100$ мл раствора; следовательно, анализируемый раствор содержал массу преднизона $m(X) = 1,2 \cdot 10^{-3}$ г.

Теперь рассчитаем содержание x преднизона в одной таблетке:

$$x = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0500/0,0600 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г} = 1 \text{ мг.}$$

Рассчитанное содержание преднизона в одной таблетке соответствует декларированному.

7. *Расчеты с использованием молярного коэффициента поглощения.* Навеску массой $m = 0,0300$ г препарата ретинолацетата растворили в абсолютном этаноле и получили $V(X) = 100$ мл исходного анализируемого раствора. Отобрали 1 мл этого раствора, прибавили к нему 99 мл абсолютного этанола и получили 100 мл измеряемого раствора. Определили оптическую плотность $A(X)$ измеряемого раствора на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 326$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см, оказавшуюся равной $A(X) = 0,456$.

Рассчитайте содержание ретинола ацетата в процентах в 1 г препарата, если молярный коэффициент поглощения спиртового раствора ретинола ацетата $C_{22}H_{32}O_2$ равен $\epsilon = 50900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda = 326$ нм.

Решение. Процентное содержание x ретинола ацетата в 1 г препарата равно

$$x = \frac{m(X)}{m} \cdot 100\%,$$

где $m(X)$ — масса (в г) ретинола ацетата в исходном анализируемом растворе (т.е. в навеске $m = 0,0300$ г препарата), которая равна

$$m(X) = c(X)M(X)V(X),$$

где $c(X)$ — концентрация ретинола ацетата в исходном анализируемом растворе, моль/л; $M(X) = 328,50$ — молярная масса ретинола ацетата; $V(X) = 100$ мл = $0,1$ л — объем исходного анализируемого раствора.

Для определения $c(X)$ рассчитаем вначале концентрацию c измеряемого раствора. В соответствии с основным законом светопоглощения $A = \epsilon c l$ концентрация c равна:

$$c = A / \epsilon l = 0,456 / 50900 \cdot 1 = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Концентрация $c(X)$ исходного анализируемого раствора в 100 раз больше концентрации измеряемого раствора:

$$c(X) = 100c = 100 \cdot 8,9 \cdot 10^{-6} = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Теперь находим $m(X)$:

$$m(X) = 8,9 \cdot 10^{-4} \cdot 328,50 \cdot 0,1 = 0,0292 \text{ г.}$$

Рассчитаем x :

$$x = \frac{0,0292}{0,0300} \cdot 100\% = 97,3\%.$$

8. Расчеты с использованием градуированного графика. Из анализируемого раствора объемом $V(X) = 100$ мл, содержащего окрашенный комплекс никеля с диметилглиоксимом, отобрали пробу и измерили на спектрофотометре ее оптическую плотность $A(X) = 0,655$ в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см при длине волны $\lambda = 470$ нм.

Приготовили пять эталонных растворов, содержащих тот же комплекс никеля, с точно известной концентрацией c никеля и измерили оптическую плотность A этих растворов в той же кювете при той же длине волны. Получили следующие результаты:

c , мкг/мл	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0
A	0,182	0,364	0,546	0,728	0,910

Требуется построить градуировочный график по полученным результатам для эталонных растворов и с использованием градуировочного графика определить концентрацию $c(X)$ и массу $m(X)$ никеля в анализируемом растворе

Решение. Построим градуировочный график в координатах *оптическая плотность A — концентрация никеля c , мкг/мл* по результатам, полученным для эталонных растворов (рис. 8.27).

а) *Первый способ.* По построенному графику при $A(X) = 0,655$ непосредственно находим концентрацию никеля в растворе, равную $c(X) = 2,90$ мкг/мл. Масса никеля в анализируемом растворе равна:

$$m(X) = c(X)V(X) = 2,90 \cdot 100 = 290 \text{ мкг.}$$

б) *Второй способ* Найдем зависимость между A и c в аналитической форме. Очевидно, что $A = kc$ и $c = A/k$, где $k = \operatorname{tg} \varphi$ — тангенс угла наклона φ прямой на рис. 8.27 к оси абсцисс. Выберем, например, ординату, равную $A = 0,6$. На рис. 8.27 ей соответствует абсцисса $c = 2,66$. Тогда

$$k = \operatorname{tg} \varphi = 0,6/2,66 = 0,2256.$$

Следовательно:

$$A = 0,2256c \text{ и } c = 4,4326A.$$

Подставляя в последнее соотношение значение оптической плотности $A = A(X) = 0,655$, получаем

$$c = c(X) = 4,4326 \cdot 0,655 = 2,90 \text{ мкг/мл,}$$

$$m(X) = c(X)V(X) = 2,90 \cdot 100 = 290 \text{ мкг.}$$

9. *Расчеты с использованием закона аддитивности оптической плотности.* Анализируемый раствор объемом $V(X) = 100$ мл = 0,1 л содержит перманганат-ионы MnO_4^- и дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Требуется определить на основании результатов фотоэлектроколориметрических измерений концентрацию $c(\text{MnO}_4^-)$ перманганат-ионов, концентрацию $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ дихромат-ионов, массу марганца $m(\text{Mn})$ и хрома $m(\text{Cr})$ в анализируемом растворе, если измеренная на фотоэлектроколориметре оптическая плотность анализируемого раствора со светофильтрами, имеющими максимальное светопропускание при 364 и 540 нм, найдена равной $A_{364} = 0,470$ и $A_{540} = 0,280$ соответственно в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см.

Предварительно установлено, что основной закон светопоглощения для исследуемых растворов выполняется в пределах концентраций $0,5 \cdot 10^{-4}$ — $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л для каждого иона в отдельности (рис. 8.28).

Средние молярные коэффициенты погашения, полученные в условиях проведения эксперимента на основании измерений оптической плот-

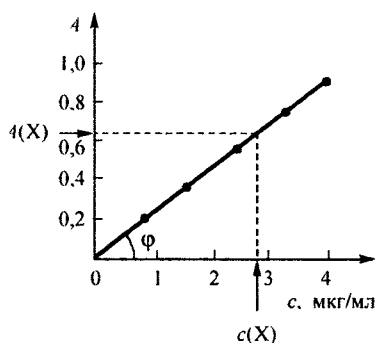


Рис. 8.27. Зависимость оптической плотности A раствора комплекса никеля с диметилглиоксимом от концентрации c никеля в растворе ($l = 1$ см)

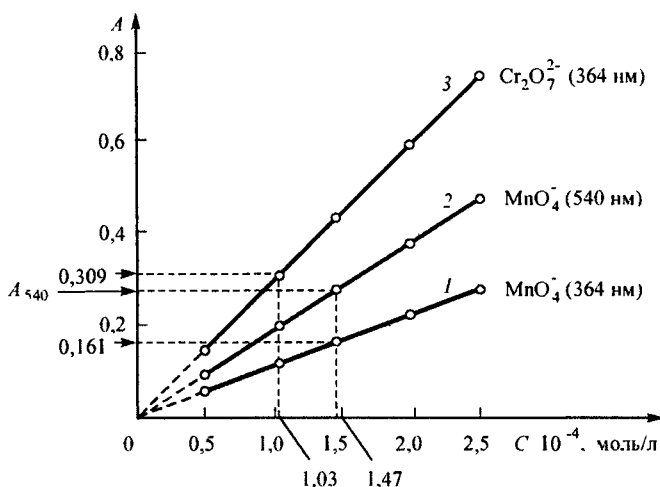


Рис. 8.28. Зависимость оптической плотности A растворов, содержащих перманганат-ионы (1, 2) или дихромат-ионы (3), от их концентрации c при различных постоянных длинах волн. Оптическая плотность измерена на фотоэлектроколориметре со светофильтрами, имеющими максимальное светопропускание при 364 нм или при 540 нм; $l = 1$ см

ности эталонных растворов перманганата и дихромата калия в той же кювете и с теми же светофильтрами, найдены равными:

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} &= 3000, \quad \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} = 1100, \\ \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} &= 1900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.\end{aligned}$$

В зависимости от условий проведения эксперимента (концентрации, кислотности среды, присутствия других веществ) значения средних молярных коэффициентов поглощения могут существенно отличаться от приведенных.

На рис. 8.29 представлены спектры поглощения водных растворов дихромата калия и перманганата калия.

Решение. Перманганат-ион имеет в спектре поглощения сложную полосу с максимумом при $\lambda = 528$ нм; дихромат-ион при этой длине волны практически не поглощает свет.

Дихромат-ион имеет максимум в спектре поглощения при $\lambda = 350$ нм. Перманганат-ион также заметно поглощает свет при этой длине волны. Суммарное светопоглощение раствора при 350 нм складывается, таким образом, из светопоглощения как дихромат-, так и перманганат-ионов.

Измерения на фотоэлектроколориметре проведены не с монохроматическим световым потоком, а с использованием светофильтров, пропускающих хотя и достаточно узкий, но не монохроматический участок

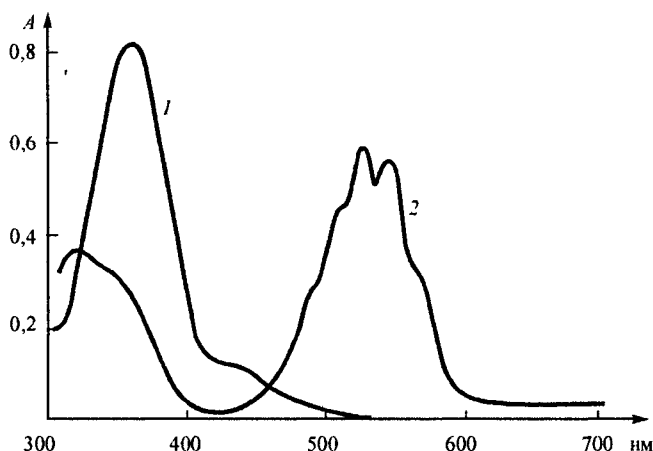


Рис. 8.29. Спектры поглощения водных растворов дихромата и перманганата калия в области 300—700 нм ($l = 1$ см):

1 — водный $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствор $K_2Cr_2O_7$, 2 — водный $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствор $KMnO_4$

спектра; в рассматриваемом случае — со светофильтрами, имеющими максимальное светопропускание при 540 и 364 нм, т.е. при длинах волн, близких к положению максимумов в спектрах поглощения перманганат- и дихромат-ионов.

а) *Расчетный способ.* Исходя из закона аддитивности оптической плотности (8.6) при $\lambda = \text{const}$, можно написать систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} A_{540} &= \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} c(\text{MnO}_4^-)l, \\ A_{364} &= \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} c(\text{MnO}_4^-)l + \bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})l, \end{aligned}$$

где A_{540} и A_{364} — оптическая плотность анализируемого раствора при длине волны 540 и 364 нм соответственно.

Решая первое уравнение относительно концентрации перманганат-иона, получаем:

$$c(\text{MnO}_4^-) = \frac{A_{540}}{\bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} l}.$$

Решая второе уравнение относительно концентрации дихромат-ионов, имеем:

$$\begin{aligned} c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) &= \frac{A_{364} - \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364} c(\text{MnO}_4^-)l}{\bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} l} = \\ &= \frac{A_{364} \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} - A_{540} \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{364}}{\bar{\epsilon}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364} \bar{\epsilon}(\text{MnO}_4^-)_{540} l}. \end{aligned}$$

После подстановки численных значений оптической плотности и средних молярных коэффициентов погашения в формулы для концентраций окончательно получаем:

$$c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Поскольку молярная концентрация марганца равна молярной концентрации перманганат-ионов, а молярная концентрация хрома в два раза больше молярной концентрации дихромат-ионов, то масса марганца $m(\text{Mn})$ и масса хрома $m(\text{Cr})$ в анализируемом растворе равны:

$$m(\text{Mn}) = c(\text{MnO}_4^-)M(\text{Mn})V(X) = 1,47 \cdot 10^{-4} \cdot 54,938 \cdot 0,1 = 8,076 \cdot 10^{-4} \text{ г},$$

$$m(\text{Cr}) = 2c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})M(\text{Cr})V(X) = 2 \cdot 1,03 \cdot 10^{-4} \cdot 51,996 \cdot 0,1 = 1,071 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

где $M(\text{Mn}) = 54,938$ и $M(\text{Cr}) = 51,996$ — молярная масса марганца и хрома соответственно.

б) *Графический способ.* Исходя из найденного значения оптической плотности $A_{540} = 0,280$ при длине волны 540 нм, при которой поглощает только перманганат-ион, находим по графику 2 на рис. 8.28 концентрацию этого иона:

$$c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

По графику 1 определяем оптическую плотность $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$ раствора при длине волны 364 нм, соответствующую поглощению перманганат-иона с концентрацией $c(\text{MnO}_4^-) = 1,47 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найденную величину $A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,161$ вычитаем из экспериментально определенной $A_{364} = 0,470$ и находим значение оптической плотности $A_{364}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,309$, отвечающее светопоглощению дихромат-ионов при 364 нм:

$$A_{364}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = A_{364} - A_{364}(\text{MnO}_4^-) = 0,470 - 0,161 = 0,309.$$

По графику 3 находим концентрацию дихромат-ионов $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,03 \cdot 10^{-4}$, отвечающую светопоглощению дихромат-ионов при 364 нм.

10. *Расчеты с использованием результатов, полученных методом дифференциальной фотометрии.* Для определения марганца в анализируемом водном сернокислом растворе объемом 50 мл, содержащем перманганат-ионы, методом дифференциальной спектрофотометрии приготовили 6 эталонных водных сернокислых растворов перманганата калия, содержащих от 0,020 до 0,040 мг/мл марганца, измерили их относительную оптическую плотность A , при длине волны 528 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 0,5$ см относительно первого эталонного раствора с содержанием марганца $c_1 = 0,010$ мг/мл (раствор сравнения) и получили следующие результаты:

Содержание марганца c_i , мг/мл	$c_i - c_1$, мг/мл	A_i
$c_1 = 0,020$	—	—
$c_2 = 0,024$	0,004	0,087
$c_3 = 0,028$	0,008	0,175
$c_4 = 0,032$	0,012	0,262
$c_5 = 0,036$	0,016	0,349
$c_6 = 0,040$	0,020	0,437

В той же кювете при той же длине волны измерили оптическую плотность $A(X)$ анализируемого раствора относительно первого эталонного раствора и нашли ее равной $A(X) = 0,218$.

Требуется рассчитать содержание $c(X)$ марганца в мг/мл и его массу в мг в анализируемом растворе.

Решение. а) *Графический способ.* Построим градуировочный график в координатах $A_i - c_i$ по данным, полученным при измерении относительной оптической плотности эталонных растворов. Этот график представляет собой прямую линию (рис. 8.30). Отложив на оси ординат значение $A(X) = 0,218$, находим по графику величину $c(X) = 0,030$ мг/мл.

Масса марганца $m(\text{Mn})$ в анализируемом растворе объемом 50 мл, очевидно, равна:

$$m(\text{Mn}) = 0,030 \cdot 50 = 1,5 \text{ мг.}$$

б) *Расчетный способ.* С учетом основного закона светопоглощения можно написать:

$$\begin{aligned} A_i &= A_i^0 - A_1^0 = E c_i l - E c_1 l = \\ &= E l (c_i - c_1), \end{aligned}$$

где A_i^0 и A_1^0 — соответственно оптическая плотность i -го и первого эталонного растворов, измеренная относительно раствора сравнения, не содержащего марганца; E — коэффициент погашения раствора перманганата калия при 528 нм, рассчитанный на концентрацию марганца, равную 1 мг/мл, т.е. в единицах $\text{мл} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Из последнего уравнения находим:

$$c_i = \frac{1}{El} A_i + c_1 = F_i A_i + c_1,$$

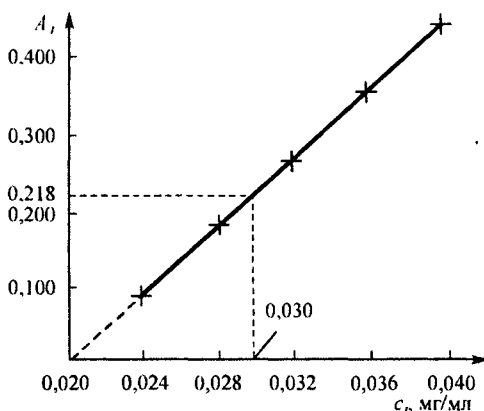


Рис. 8.30. Градуировочный график для определения содержания марганца методом дифференциальной спектрофотометрии. A_i — относительная оптическая плотность, c_i — содержание марганца в растворе, мг/мл

где $F_i = 1/EI$ — фактор пересчета (аналитический фактор), который находим по формуле:

$$F_i = \frac{c_i - c_1}{A_i}, \text{ мг/мл,}$$

воспользовавшись вышеприведенными данными:

$$F_2 = 0,004/0,087 = 0,0460; \quad F_3 = 0,008/0,175 = 0,0457;$$

$$F_4 = 0,012/0,262 = 0,0458; \quad F_5 = 0,016/0,349 = 0,0458;$$

$$F_6 = 0,020/0,437 = 0,0458.$$

Среднее значение $\bar{F} = 0,0458$ мг/мл. Следовательно:

$$c_i = 0,0458 A_i + 0,020,$$

$$c(X) = c(\text{Мп}) = 0,0458 \cdot 0,218 + 0,020 = 0,030 \text{ мг/мл,}$$

что совпадает с результатом, найденным графическим способом.

11. Расчет минимальной концентрации, определяемой фотометрическими методами. Молярный коэффициент погашения лекарственного препарата ретинола ацетата в спиртовом растворе равен $\epsilon = 50900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при длине волны $\lambda = 326 \text{ нм}$.

Рассчитайте минимальную концентрацию $c_{\min}$, моль/л и в г/мл ретинола ацетата в спиртовом растворе, которую еще можно определить фотометрическими методами, и оптимальную концентрацию в моль/л и в г/мл, при которой систематическая ошибка определения ретинола ацетата — наименьшая. Толщина поглощающего слоя $l = 1 \text{ см}$. Основной закон светопоглощения — выполняется. Молярная масса M ретинола ацетата $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$ равна 328,50.

Решение. 1) Минимальная концентрация $c_{\min}$ рассчитывается, исходя из минимально возможного значения измеряемой оптической плотности $A_{\min} = 0,01$ и величины молярного коэффициента погашения:

$$c_{\min}, \text{ моль/л} = \frac{A_{\min}}{\epsilon l} = \frac{0,01}{50900 \cdot 1} = 1,96 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Минимальная концентрация в г/мл равна:

$$\begin{aligned} c_{\min}, \text{ г/мл} &= (c_{\min}, \text{ моль/л}) \cdot M \cdot 10^{-3} = \\ &= 1,96 \cdot 10^{-7} \cdot 328,50 \cdot 10^{-3} = 6,44 \cdot 10^{-8} \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

2) Наименьшую относительную систематическую ошибку фотометрических определений получают при значении оптической плотности, равной $A = 0,434$. Оптимальная концентрация c , моль/л, в этом случае равна:

$$c, \text{ моль/л} = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0,434}{50900 \cdot 1} = 8,53 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Оптимальная концентрация в г/мл равна:

$$\begin{aligned} c_{\text{опт}}, \text{ г/мл} &= (c, \text{ моль/л}) \cdot M \cdot 10^{-3} = \\ &= 8,53 \cdot 10^{-6} \cdot 328,50 \cdot 10^{-3} = \\ &= 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл.} \end{aligned}$$

12. Расчет результатов флуориметрического определения. Для флуориметрического определения рибофлавина (витамина В₂) в анализируемом водном растворе объемом 100 мл приготовили 10 эталонных растворов с различной концентрацией c , измерили интенсивность I (в условных единицах) их флуоресценции (максимум в спектре поглощения раствора рибофлавина лежит при 450 нм, максимум в спектре флуоресценции — при 535 нм) и получили следующие результаты:

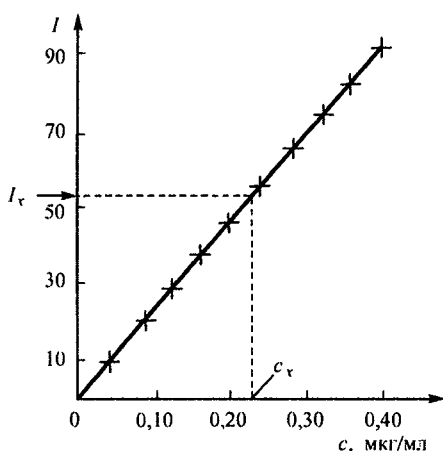


Рис. 8.31. Градуировочный график для определения содержания рибофлавина в растворе флуориметрическим методом:

c — содержание рибофлавина в растворе; I — интенсивность флуоресценции

c , мкг/мл	I	c , мкг/мл	I	c , мкг/мл	I
0,40	90	0,24	54	0,08	18
0,36	81	0,20	45	0,04	9
0,32	72	0,16	36		
0,28	63	0,12	27		

В тех же условиях измерили интенсивность I_x флуоресценции анализируемого раствора и нашли $I_x = 52$.

Определите содержание c_x (в мкг/мл) и массу m рибофлавина в анализируемом растворе по градуировочному графику и методом одного стандарта.

Решение. а) *Метод градуированного графика.* По данным, полученным для эталонных растворов, построим градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание рибофлавина в растворе (в мкг/мл), а по оси ординат — интенсивность флуоресценции в условных единицах (показания по шкале измерительного прибора).

Градуировочный график представлен на рис. 8.31. С использованием этого графика по найденному значению $I_x = 52$ находим $c_x = 0,23$ мкг/мл.

б) *Метод одного стандарта.* Значение интенсивности эталонного раствора, наиболее близкое к интенсивности анализируемого раствора, составляет $I = 54$ при содержании рибофлавина $c = 0,24$ мкг/мл. Этот раствор принимаем за стандартный. Тогда:

$$I = kc, \quad I_1 = kc_1.$$

Отсюда:

$$c_x = \frac{I_x}{I} c = \frac{52}{54} \cdot 0,24 = 0,23 \text{ мкг/мл.}$$

Масса m рибофлавина в анализируемом растворе равна:

$$m = 100c_x = 100 \cdot 0,23 = 23 \text{ мкг.}$$

13. Расчеты результатов рефрактометрического определения содержания вещества в растворе. Для двух эталонных водных растворов хлорида кальция с содержанием хлорида кальция $X_1 = 2,40\%$ и $X_2 = 4,00\%$ найдены значения показателя преломления, равные $n_1 = 1,3360$ и $n_2 = 1,3380$ соответственно, а для анализируемого раствора с содержанием хлорида кальция X — значение $n = 1,3370$. В рассматриваемом интервале изменения содержания хлорида кальция соблюдается линейная зависимость между n и X .

Рассчитайте содержание X хлорида кальция в процентах в анализируемом растворе, если:

а) известен показатель преломления растворителя — чистой воды $n_0 = 1,3330$;

б) показатель преломления чистой воды неизвестен.

Решение. а) По формуле (8.16) рассчитаем значение фактора F :

$$F = \frac{n_2 - n_1}{X_2 - X_1} = \frac{1,3380 - 1,3360}{4,00 - 2,40} = 0,00125.$$

По формуле (8.15) определим X :

$$X = \frac{n - n_0}{F} = \frac{1,3370 - 1,3330}{0,00125} = 3,20\%.$$

б) Поскольку в интервале между n_1 и n_2 соблюдается линейная зависимость между n и X , то для расчета X можно воспользоваться линейной интерполяцией:

$$X = X_1 + \frac{X_2 - X_1}{n_2 - n_1} (n - n_1) = 2,40 + \frac{4,00 - 2,40}{1,3380 - 1,3360} (1,3370 - 1,3360) = 3,20\%.$$

Такой способ расчета применяется при использовании данных рефрактометрических таблиц.

8.5.2. Задачи

1. Оптическая плотность раствора при некоторой длине волны найдена равной $A = 0,562$. Рассчитайте пропускание T того же раствора в процентах. *Ответ:* 27,41%.

2. Пропускание раствора при некоторой длине волны найдено равным $T = 50,85\%$. Вычислите оптическую плотность того же раствора. *Ответ:* 0,294.

3. По приведенным ниже (в пересчете на катионы металла) величинам молярных коэффициентов поглощения растворов комплексов катионов металлов с органическими реагентами вычислите значения удельных коэффициентов поглощения также в пересчете на катион соответствующего металла.

Катион	Органический реагент	λ_{max} , нм	ϵ , л · моль ⁻¹ · см ⁻¹
Ag ⁺	Дитизон	462	30500
Co ²⁺	1-Нитрозо-2-нафтол	317	26500
Cu ²⁺	Оксихинолин	410	5200
Fe ²⁺	1,10-Фенантролин	508	11100
Fe ³⁺	Оксихинолин	470	5800
Ni ²⁺	Диметилглиоксим	445	15000

Ответ: 2828; 4497; 818; 1988; 1039; 2556.

4. По приведенным ниже значениям удельных коэффициентов поглощения E ионов в растворах рассчитайте их молярные коэффициенты поглощения.

Ион	λ_{max} , нм	E , (г/100 мл) ⁻¹ · см ⁻¹
CrO ₄ ²⁻	373	121
MnO ₄ ⁻	528	202
[AuBr ₄] ⁻	330	93

Ответ: 1400; 2400; 4800 л · моль⁻¹ · см⁻¹.

5. По приведенным ниже значениям молярной концентрации c и оптической плотности A водных серноокислых растворов, содержащих дихромат-ион Cr₂O₇²⁻, рассчитайте средний молярный $\bar{\epsilon}$ и средний удельный $\bar{E}$ коэффициенты поглощения дихромат-иона в водном серноокислом растворе при длине волны $\lambda = 350$ нм и толщине поглощающего слоя $l = 1$ см. Результаты представьте в виде доверительного интервала с доверительной вероятностью 0,95.

$c \cdot 10^4$, моль/л	1,5	2	2,5	3	3,5	4
A	0,225	0,298	0,378	0,447	0,527	0,598

Ответ: $\bar{\epsilon} = 1498,8 \pm 9,3$ л · моль⁻¹ · см⁻¹; $\bar{E} = 69,4 \pm 0,4$.

6. Удельный показатель поглощения перманганат-иона в кислом водном растворе при $\lambda = 528$ нм найден равным 202. Рассчитайте удельный и молярный показатели поглощения перманганата калия KMnO₄ в том же растворе при той же длине волны. *Ответ:* $E = 152$; $\epsilon = 2400$ л · моль⁻¹ · см⁻¹.

7. Из жидкого препарата — раствора платифиллина гидротартрата для инъекций объемом 1 мл экстрагировали платиллина гидротартрат хлороформом общим объемом 50 мл и измерили оптическую плотность $A(X)$ хлороформного экстракта. В той же кювете и при той же длине волны измерили оптическую плотность $A(\text{ст})$ раствора, полученного разбавлением в 50 раз стандартного раствора

платифиллина гидротартрата. Отношение оптических плотностей нашли равным $A(X)/A(ст) = 0,995$. Рассчитайте содержание платифиллина гидротартрата в миллиграммах в 1 мл жидкого препарата, если 1 мл стандартного раствора содержит 0,0020 г чистого платифиллина гидротартрата. *Ответ:* 2 мг.

8. Декларируемое содержание кортизона ацетата в его препарате составляет не менее 97,0%. Для определения реального содержания кортизона ацетата в образце препарата приготовили спиртовой раствор препарата с массовой концентрацией последнего 0,001% и измерили на спектрофотометре его оптическую плотность $A(X)$ при длине волны $\lambda = 238$ нм. В той же кювете и при той же длине волны измерили оптическую плотность $A(ст)$ спиртового раствора стандартного образца кортизона ацетата с точно известной концентрацией кортизона ацетата, равной 0,001%. Рассчитайте процентное содержание кортизона ацетата в препарате, если отношение оптических плотностей растворов найдено равным $A(ст)/A(X) = 1,015$. *Ответ:* 98,5%.

9. Регламентируемое содержание витамина B_{12} (цианокобаламина) в растворе для инъекций составляет от 0,18 до 0,22 мг/мл. Для анализа взяли 1 мл раствора витамина B_{12} для инъекций, прибавили 9 мл воды, измерили на спектрофотометре оптическую плотность $A(X)$ полученного раствора при длине волны $\lambda = 361$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см и нашли $A(X) = 0,393$. Рассчитайте содержание витамина B_{12} в мг/мл в исходном растворе для инъекций, если его удельный показатель поглощения равен $E = 207$. Укладывается ли найденное содержание витамина B_{12} в границы регламентируемого интервала? *Ответ:* 0,19 мг/мл; найденное содержание витамина B_{12} укладывается в границы регламентируемого содержания.

10. Для спектрофотометрического определения содержания левомицетина в таблетках препарата (декларируемое содержание составляет 0,095—0,105 г левомицетина в одной таблетке) приготовили 1000 мл водного раствора, содержащего 0,0120 г растворенного порошка растертых таблеток, измерили его оптическую плотность $A(X)$ на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 278$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см и нашли $A(X) = 0,12$. Рассчитайте содержание левомицетина в граммах в одной таблетке, если удельный показатель поглощения левомицетина равен $E = 298$, а масса таблетки составляет 0,300 г. Соответствует ли найденное содержание левомицетина декларируемому? *Ответ:* 0,101 г в одной таблетке; найденное содержание левомицетина в одной таблетке соответствует декларируемому.

11. Для определения содержания метилтестостерона в таблетках его препарата (декларируемое содержание метилтестостерона в одной таблетке составляет 0,0045—0,0055 г) навеску массой $m = 0,0500$ г препарата перевели в спиртовой раствор объемом $V(X) = 250$ мл, измерили оптическую плотность $A(X)$ полученного раствора при длине волны $\lambda = 240$ нм, толщине поглощающего слоя $l = 1$ см и нашли $A(X) = 0,535$. Рассчитайте содержание метилтестостерона в миллиграммах, приходящееся на одну таблетку, если масса таблетки $m = 0,1000$ г, а удельный коэффициент поглощения спиртового раствора метилтестостерона $E = 535$. Соответствует ли рассчитанное содержание метилтестостерона декларируемому? *Ответ:* 5 мг; рассчитанное содержание метилтестостерона соответствует декларируемому.

12. Уксуснокислый раствор объемом 1000 мл содержит 0,0650 г растворенного препарата рибофлавина (витамина B_2). Отобрали 10 мл этого раствора, раз-

бавили его водным раствором ацетата натрия до 100 мл и измерили оптическую плотность $A = 0,574$ полученного раствора на спектрофотометре в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см при длине волны $\lambda = 267$ нм. Рассчитайте процентное содержание рибофлавина $C_{17}H_{20}N_4O_6$ в анализируемом растворе, если молярный коэффициент поглощения рибофлавина в измеряемом растворе при $\lambda = 267$ нм равен $\epsilon = 32000$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. *Ответ: 99%.*

13. Приготовили 100 мл спиртового раствора, содержащего 0,0250 г растворенного препарата рутина. Отобрали 5 мл приготовленного раствора, прибавили к нему 45 мл спирта и получили 50 мл измеряемого раствора. Определили оптическую плотность $A = 0,797$ измеряемого раствора на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 362,5$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см. Рассчитайте процентное содержание рутина $C_{27}H_{30}O_{16} \cdot 3H_2O$ в анализируемом растворе, если молярный коэффициент поглощения рутина в измеряемом растворе при $\lambda = 362,5$ нм равен $\epsilon = 21600$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. *Ответ: 98%.*

14. Из анализируемого раствора объемом 100 мл, содержащего окрашенный аммиачный комплекс меди(II) с максимумом в спектре поглощения при длине волны $\lambda = 610$ нм, отобрали пробу и измерили ее оптическую плотность $A(X) = 0,500$ при длине волны 610 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 2$ см. Приготовили пять эталонных растворов, содержащих аммиачный комплекс меди(II), с точно известной концентрацией меди(II), измерили их оптическую плотность A в той же кювете, при той же длине волны и получили следующие результаты:

$c(Cu^{2+})$, мг/мл	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
A	0,158	0,316	0,474	0,632	0,790

Постройте градуировочный график в координатах $A-c(Cu^{2+})$, мг/мл по результатам, приведенным для эталонных растворов. Найдите в аналитической форме зависимость $c(Cu^{2+}) = kA$ с численным значением коэффициента k . Определите концентрацию $c(Cu^{2+})$ и массу $m(Cu^{2+})$ меди(II) в анализируемом растворе. *Ответ: $c(Cu^{2+}) = 0,316A$; $c(Cu^{2+}) = 0,158$ мг/мл; $m(Cu^{2+}) = 15,8$ мг.*

15. Из анализируемого раствора объемом 50 мл, содержащего сульфосалицилатный комплекс железа(III) с максимумом в спектре поглощения при $\lambda = 416$ нм ($pH = 9-11,5$), отобрали пробу и измерили ее оптическую плотность $A(X) = 0,350$ в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см при $\lambda = 416$ нм. Приготовили пять эталонных растворов, содержащих сульфосалицилатный комплекс железа(III) ($pH = 9-11,5$) с точно известной концентрацией $c(Fe^{3+})$ железа(III), измерили их оптическую плотность A в той же кювете при той же длине волны и получили следующие результаты:

$c(Fe^{3+})$, мг/л	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
A	0,093	0,186	0,279	0,372	0,465

Постройте градуировочный график в координатах $A-c(Fe^{3+})$, моль/л. Определите коэффициент пропорциональности k в уравнении $c(Fe^{3+})$, моль/л = kA . Найдите концентрацию $c(Fe^{3+})$, моль/л и массу $m(Fe^{3+})$, мг железа(III) в анализируемом растворе. *Ответ: $k = 1,72 \cdot 10^{-4}$; $c(Fe^{3+}) = 6,02 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $m(Fe^{3+}) = 0,188$ мг.*

16. Навеску 0,1000 г порошка растертых таблеток, содержащего амидопирин и кофеин, растворили в разбавленной серной кислоте и получили 100 мл анализируемого раствора. Отобрали 2 мл этого раствора, прибавили к нему 98 мл разбавленной серной кислоты и получили 100 мл измеряемого раствора. На спектрофотометре определили оптическую плотность A измеряемого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 1$ см при двух длинах волн $\lambda_1 = 255$ нм и $\lambda_2 = 272$ нм и нашли $A_{255} = 0,646$ и $A_{272} = 0,430$. С использованием закона аддитивности оптической плотности рассчитайте содержание амидопирин и кофеина в мг, приходящееся на одну таблетку массой 0,4100 г, если удельные коэффициенты поглощения амидопирин и кофеина в растворе равны соответственно: при длине волны 255 нм — 390 и 245; при длине волны 272 нм — 205 и 490. *Ответ:* 307 мг; 51 мг.

17. Анализируемый аммиачный водный раствор объемом 50 мл содержит соли кобальта(II) и никеля(II). К этому раствору прибавили раствор диэтилдитиокарбамината натрия в количестве, достаточном для полного перевода кобальта(II) и никеля(II) в диэтилдитиокарбаминатные комплексы, которые затем практически полностью экстрагировали тетрахлоридом углерода и получили 10 мл экстракта, содержащего диэтилдитиокарбаминатные комплексы кобальта(II) и никеля(II). Измерили светопоглощение экстракта при двух длинах волн 328 и 367 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см по отношению к чистому тетрахлориду углерода (раствор сравнения) и получили следующие значения оптической плотности: $A_{328} = 0,698$ и $A_{367} = 0,737$. Молярные коэффициенты поглощения в условиях проведения эксперимента при указанных длинах волн найдены равными, л · моль⁻¹ · см⁻¹: для комплексов кобальта(II) $\epsilon_{328} = 3910$, $\epsilon_{367} = 14340$; для комплексов никеля(II) $\epsilon_{328} = 35210$, $\epsilon_{367} = 21820$. С использованием закона аддитивности оптической плотности рассчитайте концентрации $c(\text{Co}^{2+})$, $c(\text{Ni}^{2+})$ в моль/л и массу $m(\text{Co}^{2+})$, $m(\text{Ni}^{2+})$ кобальта(II) и никеля(II) в анализируемом аммиачном водном растворе. *Ответ:* $c(\text{Co}^{2+}) = 5,09 \cdot 10^{-6}$, $c(\text{Ni}^{2+}) = 3,41 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $m(\text{Co}^{2+}) = 15$, $m(\text{Ni}^{2+}) = 10$ мкг.

18. При определении меди(II) в растворе методом дифференциальной фотометрии из анализируемого раствора объемом 100 мл, содержащего аммиачный комплекс меди(II), отобрали пробу, измерили ее относительную оптическую плотность $A(X)$ при длине волны $\lambda = 620$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 2$ см относительно эталонного раствора (раствора сравнения) аммиачного комплекса меди в кювете с такой же толщиной поглощающего слоя и нашли $A(X) = 0,377$. Рассчитайте содержание меди(II) в г/мл и массу меди(II) в мг в анализируемом растворе, если содержание меди(II) в эталонном растворе составляет 0,1 мг/мл, а среднее значение фактора пересчета (аналитического фактора), определенного при $\lambda = 620$ нм для растворов аммиачных комплексов меди(II) в кювете с $l = 2$ см, равно $\bar{F} = 0,265$ мг/мл. *Ответ:* 0,2 мг/мл; 20 мг.

19. Для определения железа(III) методом дифференциальной фотометрии в анализируемом растворе, содержащем сульфосалицилатные комплексы железа(III) в аммиачной среде, вначале приготовили 6 эталонных растворов сульфосалицилатных комплексов железа(III) в аммиачной среде с точно известной концентрацией c , железа(III). Измерили относительную оптическую плотность A , эталонных растворов при $\lambda = 420$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 0,5$ см относительно первого эталонного раствора (с концентрацией $c_1 = 0,005$ мг/мл железа(III)) в такой же кювете и получили следующие результаты:

c_i , мг/мл	$c_i - c_1$, мг/мл	A_i
0,005	—	—
0,010	0,005	0,246
0,015	0,010	0,493
0,020	0,015	0,739
0,025	0,020	0,985
0,030	0,025	1,232

Из 100 мл анализируемого аммиачного раствора, содержащего сульфосалицилатные комплексы железа(III), отобрали пробу, измерили ее относительную оптическую плотность $A(X)$ при $\lambda = 420$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя $l = 0,5$ см относительно первого эталонного раствора и нашли $A(X) = 0,197$. Постройте градуировочный график в координатах $A_i - c_i$, мг/мл. Определите среднее значение фактора пересчета $\bar{F}$ в выражении $c_i = A_i \bar{F} + c_1 = A_i \bar{F} + 0,005$, содержание железа(III) в мг/мл и массу железа(III) в мг в анализируемом растворе. *Ответ:* $\bar{F} = 0,0203$ мг/мл; 0,009 мг/мл; 0,9 мг.

20. Молярный коэффициент погашения серебра(I) в комплексе с дитизоном в растворе при 462 нм равен $\epsilon = 30500$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. Рассчитайте минимальную концентрацию в моль/л комплекса серебра(I) с дитизоном, которую можно определить фотометрическим методом. Толщина поглощающего слоя $l = 1$ см. *Ответ:* $3,28 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

21. Удельный показатель погашения комплекса железа(II) с 1,10-фенантролином в растворе в пересчете на катион железа(II) Fe^{2+} равен $E = 1988$ при длине волны 508 нм. Рассчитайте наименьшую концентрацию в моль/л указанного комплекса, определяемую фотометрически. Толщина поглощающего слоя $l = 1$ см. *Ответ:* $9 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

22. Молярный коэффициент погашения перманганат-ионов MnO_4^- в растворе при длине волны $\lambda = 528$ нм равен 2400 л · моль⁻¹ · см⁻¹. Вычислите оптимальную концентрацию перманганат-ионов в моль/л, при которой относительная систематическая ошибка фотометрического определения минимальна. Толщина поглощающего слоя $l = 1$ см. *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

23. Удельный коэффициент погашения комплекса Ni^{2+} с диметилглиоксимом в растворе равен 2556 при длине волны 445 нм в пересчете на катион никеля(II). Рассчитайте оптимальную концентрацию комплекса в моль/л, при которой относительная систематическая погрешность фотометрического определения концентрации никеля(II) — наименьшая. Толщина поглощающего слоя $l = 1$ см. *Ответ:* $2,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

24. Для флуориметрического определения органического соединения родамина 6Ж в анализируемом растворе объемом 25 мл с неизвестной концентрацией c_i приготовили пять эталонных растворов с концентрацией c_i ($i = 1, 2, \dots, 5$), измерили интенсивность I_{lm} люминесценции (в условных величинах по показанию измерительного прибора) и получили следующие результаты:

c_x , мкг/мл	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20
I_{lm}	16	32	48	64	80

В тех же условиях измерили интенсивность I_x анализируемого раствора, оказавшуюся равной $I_x = 40$. По полученным результатам постройте градуировочный график в координатах $I_{lm}-c_x$. Методами градуировочного графика и одного стандарта определите содержание в мкг/мл и массу в мкг родамина 6Ж в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,10 мкг/мл, 2,5 мкг.

25. Анализируемый раствор объемом 100 мл содержит соль алюминия. Для флуориметрического определения алюминия проводят люминесцентную реакцию катионов алюминия с салицилаль-о-аминофенолом — манганом — с образованием комплекса, флуоресцирующего при 520—530 нм. Приготовили пять эталонных растворов объемом по 5 мл с содержанием c_x ($i = 1, 2, \dots, 5$) алюминия, измерили интенсивность их флуоресценции I_{lm} (в условных единицах — показаниях измерительного прибора) и получили следующие результаты:

c_x , мкг/мл	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
I_{lm}	18	36	54	72	90

К 2 мл анализируемого раствора прибавили 0,3 мл раствора манганона, 2,7 мл воды и получили 5 мл испытуемого раствора, содержащего флуоресцирующий комплекс алюминия с манганом. В тех же условиях, в которых измеряли интенсивность флуоресценции эталонных растворов, измерили интенсивность I_x флуоресценции испытуемого раствора и нашли $I_x = 49$. Постройте градуировочный график по результатам, полученным для эталонных растворов. Методами градуировочного графика и одного стандарта определите содержание катионов алюминия в мкг/мл в испытуемом и в анализируемом растворах, а также массу катионов алюминия в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,0544 мкг/мл; 0,136 мкг/мл; 13,6 мкг.

26. Декларируемое содержание тиамин хлорида — витамина B_1 — в таблетке лекарственного препарата составляет 0,005 г. Содержание витамина B_1 в препарате контролируют экстракционно-флуориметрическим методом. Для проведения контроля растерли в порошок две таблетки, растворили порошок в воде, профильтровали и получили 100 мл водного фильтрата, содержащего весь исходный тиамин хлорид. Из фильтрата отобрали 1 мл раствора и разбавили его водой до 100 мл. Из этого раствора снова отобрали 1 мл и после дополнительных операций с последующей практически полной экстракцией тиамин хлорида бутанолом получили испытуемый экстракт и измерили интенсивность его флуоресценции $I_x = 58$ условных единиц показания прибора. Приготовили стандартный раствор того же объема, что и испытуемый экстракт, содержащий 0,001 мг/мл тиамин хлорида, и в тех же условиях измерили интенсивность его флуоресценции $I_x = 60$ условных единиц показания прибора. Рассчитайте массу в граммах тиамин хлорида в одной таблетке и в процентах по отношению к декларируемому содержанию. *Ответ:* 0,0048 г; 96%.

27. Для двух водных растворов аскорбиновой кислоты с ее содержанием $X_1 = 4,44\%$ и $X_2 = 6,36\%$ найдены значения показателя преломления n_D^{20} , равные соответственно $n_1 = 1,3400$ и $n_2 = 1,3430$, а для анализируемого раствора — $n = 1,3420$.

Рассчитайте содержание аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе, если величина показателя преломления чистого растворителя — воды, определенного в тех же условиях, равна $1,3330$. *Ответ:* $5,76\%$.

28. Показатель преломления анализируемого водного раствора гексаметилентетрамина при $20\text{ }^\circ\text{C}$ найден равным $1,3890$. Рассчитайте содержание в процентах гексаметилентетрамина в этом растворе, если показатели преломления двух эталонных растворов при содержании гексаметилентетрамина $30,45\%$ и $32,70\%$ равны $1,3870$ и $1,3910$ соответственно. Воспользуйтесь способом линейной интерполяции. *Ответ:* $31,57\%$.

Неправильное знание хуже, чем незнание.

А. Дистервег (1790 — 1866) — немецкий педагог

Глава 9

Применение некоторых методов хроматографии в количественном анализе

Основы хроматографии и использование некоторых хроматографических методов в качественном анализе рассмотрены в книге 1 (гл. 10). В данной главе кратко охарактеризованы принципы ионообменной, газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии и применение этих методов в количественном анализе.

9.1. Ионообменная хроматография

Основателем ионообменной хроматографии считается У. Самуэльсон, который, начиная с 1939 г., опубликовал серию работ по разделению катионов, анионов методами ионообменной хроматографии. Термодинамическая теория метода развита Б.П. Никольским. Г. Штаудингер показал возможность сополимеризации стирола и дивинилбензола, что открыло пути получения ионообменников на основе полимерных цепей, сшитых поперечными связями, с введением в них ионогенных групп.

9.1.1. Сущность метода

Метод ионообменной хроматографии основан на использовании явления ионного обмена между неподвижной твердой фазой — ионообменником (сорбентом) и подвижной жидкой фазой — раствором, содержащим ионы, обмениваемые с ионами сорбента.

Ионный обмен — это гетерогенный процесс, при котором сорбент и находящийся с ним в контакте раствор *обратимо и стехиометрически* обменивается одноименно (одного и того же знака) заряженными ионами.

В качестве сорбентов используют ионообменники — *иониты*, представляющие собой обычно нерастворимые в воде твердые фазы. Иониты состоят из матрицы, в которой распределены ионогенные группы, вклю-

чающие фиксированные, прочно связанные в матрице, ионы, и менее прочно связанные противоионы (т.е. ионы противоположного знака), способные к отщеплению от ионита и к переходу в раствор. Эти противоионы могут обмениваться с одноименными (катионы — с катионами, анионы — с анионами) ионами раствора.

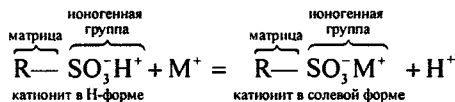
Иониты, обменивающиеся катионами раствора, называются *катионитами* (*катионообменниками*), а иониты, обменивающиеся анионами раствора, — *анионитами* (*анионообменниками*).

Известны также *амфотерные* иониты (*амфолиты*), способные обмениваться с раствором как катионами, так и анионами.

Разделение ионов осуществляется за счет различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с ионитом.

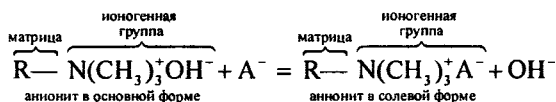
Реакции ионного обмена можно схематически проиллюстрировать следующими примерами.

Катионный обмен:



В рассматриваемом случае катионит в H-форме (в H⁺-форме, в кислой форме) состоит из матрицы R (основы органического полимера — полимерной смолы) и ионогенной группы —SO₃[−]H⁺. Отрицательно заряженные группы —SO₃[−] прочно связаны ковалентной связью с матрицей и в условиях ионного обмена отщепляться не могут. Напротив, противоионы — положительно заряженные катионы водорода H⁺ — могут отщепляться от исходной ионогенной группы. Их замещают катионы металла M⁺, которые переходят из раствора в фазу сорбента и удерживаются в ионогенной группе —SO₃[−]M⁺. В целом осуществляется катионный обмен, при котором катионы металла M⁺, ранее входящие в состав подвижной фазы — раствора, остаются на катионите, а катионы водорода H⁺ переходят в раствор и уносятся подвижной фазой.

Анионный обмен:



Анионный обмен происходит аналогично. В рассматриваемом случае анионит в основной форме, т.е. содержащий гидроксильные группы OH[−], состоит также из матрицы R и ионогенной группы —N(CH₃)₃⁺OH[−]. Эта группа включает положительно заряженный катион —N(CH₃)₃⁺, прочно связанный в матрице ковалентной связью и не способный к от-

щеплению в условиях ионного обмена, и отрицательно заряженный противоион OH^- , который, напротив, способен к отщеплению от ионогенной группы и к обмену с анионами A^- раствора. В результате такого обмена анионы A^- переходят в ионогенную группу анионита и удерживаются в ней, а группы OH^- , перешедшие в раствор в подвижную фазу, уносятся вместе с нею. В целом происходит анионный обмен.

Кроме ионитов, обладающих кислотно-основными свойствами, известны также сорбенты, проявляющие окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства.

9.1.2. Иониты

Общая характеристика ионитов. Иониты, применяемые в ионообменной хроматографии, могут быть неорганическими или органическими, природными или синтетическими. Наибольшее распространение получили синтетические ионообменные смолы.

Синтетические ионообменные смолы получают поликонденсацией и полимеризацией мономеров стирола, паразамещенных фенолов и других соединений. Для сшивки полимерных цепей при проведении полимеризации прибавляют дивинилбензол. В результате получают полимерные матрицы, в которых полимерные цепи связаны поперечными связями. Такие полимерные матрицы способны к набуханию в водной фазе.

В полученные полимерные матрицы сульфированием и другими реакциями вводят различные ионогенные группы.

Некоторые неорганические сорбенты получают, прививая к матрице, например, из силикагеля, различные ионогенные или комплексообразующие группы. Так, для получения сорбентов, способных удерживать платиновые металлы в виде их комплексных соединений, к матрице из силикагеля прививают серу-, фосфор- и азотсодержащие комплексообразующие группы, играющие роль лигандов, способных образовывать комплексы с соединениями платиновых металлов, находящимися в растворе, и тем самым удерживать их в фазе сорбента.

Предложено значительное число различных ионообменных смол для их использования в качестве ионообменников. В качестве примеров в табл. 9.1 кратко охарактеризованы некоторые типы ионообменных смол.

Сорбенты на основе ионообменных смол обладают высокой способностью к ионному обмену, химической стойкостью, большой механической прочностью.

Обменная емкость ионитов (удельная емкость) — характеризует способность ионитов к ионному обмену. Она определяется числом ммоль обмениваемых ионов, приходящихся на 1 г сухого ионита или на 1 мл (1 см³) набухшего ионита. Объемная емкость зависит от природы и числа ионо-

генных групп в ионите, их способности к ионизации, температуры и некоторых других факторов. Для наиболее распространенных ионитов объемная емкость равна 2—10 ммоль/г.

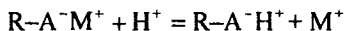
Таблица 9.1. Некоторые типы ионообменных смол

Тип сорбента	Ионогенная группа	Подвижные ионы	Интервал pH обмена	Марка сорбента*
Сильнокислотный катионит	$-\text{SO}_3\text{H}$	H^+	0—14	КУ-1, КУ-2, СДВ, Дауэкс-50
Среднекислотный катионит	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	H^+	4—14	КФ
Слабокислотный катионит	$-\text{COOH}$, $-\text{OH}$	H^+	7—14	КБ-2, КБ-4
Сильноосновной анионит	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	Cl^-	0—14	АВ-17, АВ-18
Слабоосновной анионит	$-\text{NH}_4^+\text{OH}^-$	OH^-	0—7	АН-23, АН-2Ф

* КУ — катионит универсальный, СДВ — стиролдивинилбензол, КФ — катионит фосфоновокислый, КБ — катионит буферный, АВ — анионит высокоосновной, АН — анионит низкоосновной.

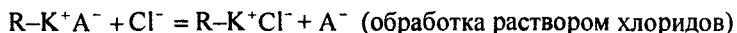
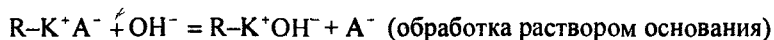
Регенерация ионитов. После завершения ионного обмена и разделения ионов иониты можно регенерировать — снова перевести в исходное состояние, в котором они находились до начала проведения ионного обмена. Регенерация ионитов основана на обратимости и стехиометричности ионного обмена.

Так, катионит, перешедший в процессе ионного обмена из Н-формы в солевую форму, можно снова превратить в исходную Н-форму путем промывания его достаточно концентрированным раствором кислоты по схеме:



где все обозначения — традиционные.

Аналогично проводят регенерацию анионитов, например, по схеме:

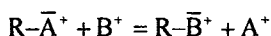


где K^+ — связанный катион ионогенной группы, A^- — обменивающийся анион.

Регенерация позволяет многократно использовать ионообменники для проведения ионного обмена.

9.1.3. Ионнообменное равновесие

Рассмотрим основные особенности ионнообменного равновесия на примере катионного обмена. Пусть при катионном обмене протекает реакция:



В этой схеме обменивающиеся катионы в фазе сорбента обозначены с черточкой сверху, а в растворе — только со знаком «+».

Поскольку ионнообменное равновесие — это гетерогенное равновесие, то оно, как и любое химическое равновесие, подчиняется общим термодинамическим закономерностям. Поэтому можно написать выражение для истинной термодинамической (выраженной через равновесные активности) константы $K_{B,A}$ этого равновесия:

$$K_{B,A} = \frac{a(\bar{B}^+)a(A^+)}{a(\bar{A}^+)a(B^+)}, \quad (9.1)$$

где все активности катионов — равновесные.

Величина $K_{B,A}$ называется *константой ионного обмена*. Для разбавленных растворов, когда коэффициенты активности ионов приблизительно равны единице, вместо формулы (9.1) можно написать приближенно выражение (9.2):

$$K_{B,A} = \frac{[\bar{B}^+][A^+]}{[\bar{A}^+][B^+]}, \quad (9.2)$$

где все концентрации катионов — равновесные.

Преобразуем формулу (9.2) следующим образом:

$$\frac{[\bar{B}^+]}{[\bar{A}^+]} = K_{B,A} \frac{[B^+]}{[A^+]}. \quad (9.3)$$

Из уравнения (9.3) следует, что отношение равновесных концентраций ионов в фазе сорбента прямо пропорционально отношению равновесных концентраций тех же ионов в растворе, что можно представить в графической форме прямой линией, как это показано на рис. 9.1. Из этого рисунка следует, что величина константы ионного обмена $K_{B,A}$ определяется тангенсом угла наклона α прямой к оси абсцисс:

$$K_{B,A} = \operatorname{tg} \alpha.$$

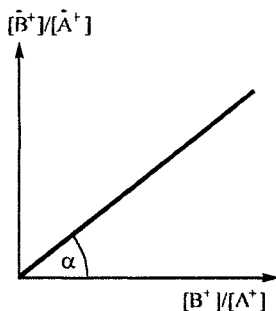


Рис. 9.1. График функции (9.3)

Величина константы ионного обмена зависит от природы сорбента, жидкой фа-

зы, обменивающихся ионов, их зарядового числа и является важнейшей характеристикой ионного обмена на данном сорбенте.

Если $K_{B,A} = 1$, то это означает, что сродство катионов A^+ и B^+ к иониту одинаково: ионный обмен практически не происходит.

Если $K_{B,A} > 1$, то это означает, что равновесие ионного обмена смещено вправо: происходит обмен ионов B^+ на ионы A^+ .

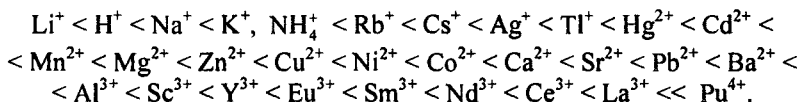
Если $K_{B,A} < 1$, то равновесие ионного обмена смещено влево.

Аналогично можно провести рассмотрение и вывод формулы для константы ионного обмена и в случае анионитов.

Сродство ионов к сорбенту зависит от ряда факторов. Наибольшим сродством к иониту обладают: ионы, заряд (зарядовое число) которых наибольший; ионы, имеющие наименьший объем в гидратированном (сольватированном) состоянии; ионы, обладающие высокой поляризуемостью.

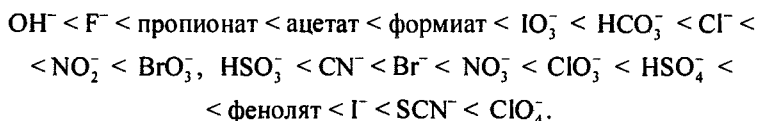
Установлены ряды сорбируемости ионов на ионообменниках.

Для катионитов в основном характерна следующая последовательность сорбируемости катионов:



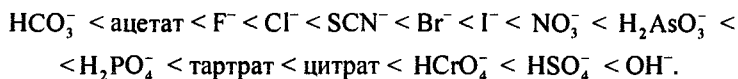
Наименьшим сродством к катиониту обладают катионы лития и водорода, наибольшим — катионы плутония.

Для сильноосновных анионитов последовательность сорбируемости анионов можно представить рядом:



Наибольшим сродством к анионитам обладают иодид-, тиоцианат-, перхлорат-ионы, наименьшим — гидроксильные группы и фторид-ионы.

Для слабоосновных анионитов ряд сорбируемости анионов имеет иную последовательность:



Эти ряды последовательной сорбируемости ионов могут несколько изменяться в зависимости от природы ионита и условий проведения ионного обмена. Так, например, для некоторых сильноосновных анионитов фторид-ион может располагаться и левее гидроксильной группы: $F^- < OH^- < \dots$.

Фактор (коэффициент) разделения α . Пусть в жидкой подвижной фазе, контактирующей с катионообменником, имеются два типа катионов —

B^+ и C^+ , способные обмениваться с катионами A^+ сорбента. Тогда в соответствии с формулой (9.2) можно написать для констант ионного обмена $K_{B,A}$ и $K_{C,A}$:

$$K_{B,A} = \frac{[\bar{B}^+][A^+]}{[\bar{A}^+][B^+]}, \quad K_{C,A} = \frac{[\bar{C}^+][A^+]}{[\bar{A}^+][C^]}.$$

Найдем отношение $K_{B,A} / K_{C,A}$:

$$\frac{K_{B,A}}{K_{C,A}} = \frac{[\bar{B}^+][C^+]}{[\bar{C}^+][B^]}.$$

Обозначив это отношение через $\alpha_{B/C}$, имеем окончательно:

$$\alpha_{B/C} = \frac{[\bar{B}^+][C^+]}{[\bar{C}^+][B^]}. \quad (9.4)$$

Величина $\alpha_{B/C}$ называется *фактором (коэффициентом) разделения* двух ионов B^+ и C^+ , разделяемых в одних и тех же условиях с помощью одного и того же ионита с противоионом A^+ . Фактор разделения называют также *коэффициентом селективности*.

Фактор разделения характеризует способность данного ионита к разделению смеси двух ионов, находящихся в растворе. Если $\alpha_{B/C} = 1$, то разделение ионов не осуществляется.

Аналогичные результаты можно получить и для разделения двух анионов.

Для наиболее эффективного разделения ионов методом ионной хроматографии следует подбирать иониты с наиболее высоким фактором разделения.

Коэффициент распределения D характеризует количественно способность ионита к обмену и сорбции ионов и определяется формулой (9.5):

$$D = g_1 / g_2, \quad (9.5)$$

где $g_1 = n_1/m$; $g_2 = n_2/V$; n_1 — количество ионов, сорбированное ионитом массой m (в пересчете на сухой ионит, в граммах) из раствора объемом V (мл), содержащего при равновесии количество n_2 тех же ионов.

9.1.4. Методы ионообменной хроматографии

В ионообменной хроматографии ионный обмен проводят в хроматографических колонках, представляющих собой стеклянные трубки с крапом в нижней части (иногда — это обычные стеклянные бюретки). Колонки заполняют заранее приготовленным ионитом в той или иной форме и заливают дистиллированной водой (или раствором) так, чтобы верх-

ний уровень жидкости *всегда* находился на 1—1,5 см выше уровня ионита. В нижнюю часть колонки перед ее заполнением ионитом помещают стеклянную вату.

Для подготовки исходного катионита в Н-форме определенное количество катионита (5—10 г с размером частиц 0,2—0,5 мм) вносят в сосуд (стакан), промывают несколько раз дистиллированной водой, затем — раствором разбавленной хлороводородной кислоты HCl и оставляют смесь катионита и раствора HCl на несколько часов (около 12), периодически встряхивая ее. При этом все катионы ионогенных групп катионита замещаются на ионы водорода H^+ . После этого катионит промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (при прибавлении к промывной жидкости одной-двух капель раствора AgNO_3 не должно наблюдаться помутнение раствора). При выдерживании с раствором HCl катионит несколько набухает. Таким образом получают готовый к употреблению катионит в Н-форме, которым и заполняют колонку, следя за тем, чтобы смола находилась под слоем жидкости.

Для подготовки исходного анионита в основной форме его помещают в сосуд, промывают несколько раз дистиллированной водой, заливают 5%-ным водным раствором карбоната натрия Na_2CO_3 или 2%-ным водным раствором NaOH и оставляют примерно на 2 часа (в условиях, исключающих поглощение углекислого газа из воздуха), периодически встряхивая смесь. Если взятый первоначально анионит находился в солевой Cl -форме, то после его выдерживания с раствором карбоната натрия или щелочи проверяют раствор на присутствие хлорид-ионов. При необходимости операцию выдерживания с раствором соды или щелочи проводят повторно до отрицательной реакции на хлорид-ионы. После этого раствор сливают, анионит промывают (при встряхивании) несколько раз дистиллированной водой. Таким способом получают готовый для работы (несколько набухший) анионит, которым и заполняют колонку (анионит должен находиться под слоем жидкости).

В слое ионита не должны находиться пузырьки воздуха.

Наполненную ионитом колонку промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции вытекающей жидкости — элюата.

В колоночной ионообменной хроматографии применяют методы элюентной (проявительной) и вытеснительной хроматографии (см. книгу 1, гл. 10). Разделение ионов осуществляется вследствие их неодинакового сродства к сорбенту, различий констант ионного обмена, коэффициентов распределения и связанной с этим разности скоростей перемещения зон, содержащих соответствующие ионы, при их элюировании подвижной фазой.

Глубина и скорость ионообменного разделения ионов зависят от природы самих ионов, сорбента, подвижной фазы, температуры, размеров колонки, физического состояния ионита (размер зерен, предвари-

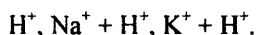
тельная подготовка, степень набухаемости), скорости перемещения подвижной фазы и т.д.

Проиллюстрируем вышесказанное конкретными примерами.

Случай элюентной хроматографии. Пусть имеется водный раствор, содержащий смесь катионов Na^+ и K^+ , которые требуется разделить. Для этого используют колонку, заполненную катионитом в Н-форме.

Способность к сорбции на катионите у катионов калия выше, чем у катионов натрия, поэтому катионы калия будут сорбироваться раньше катионов натрия, а элюироваться — после катионов натрия.

Анализируемую смесь вводят в колонку. Разделяемые катионы сорбируются в верхней части колонки, вытесняя эквивалентное количество катионов водорода H^+ . После этого проводят вымывание (элюирование) сорбированных катионов натрия и калия 0,7 моль/л раствором хлороводородной кислоты. Катионы элюируются (выходят) из колонки в последовательности:



Собирают жидкие фракции, содержащие только один тип катионов. В результате добиваются отделения катионов натрия от катионов калия.

При элюировании катионов происходят многократно повторяющиеся процессы их сорбции и вытеснения ионами H^+ , перемещения раствора с катионами в нижние слои катионита.

Случай вытеснительной хроматографии. Метод отличается от предыдущего тем, что вытеснение сорбированных катионов проводят не раствором кислоты HCl , а раствором электролита, содержащего катионы A^+ , которые имеют большее сродство к катиониту, чем сорбированные из раствора катионы.

Смесь катионов также разделяется. Разделяемые катионы элюируются из колонки в последовательности их расположения в сорбционном ряду, причем каждая фракция элюата содержит также и катионы-вытеснители A^+ . Последними элюируются эти катионы.

9.1.5. Применение ионообменной хроматографии

Ионообменная хроматография используется для разделения электролитов, их очистки от примесей, извлечения и концентрирования, количественного определения, получения кислот, оснований, солей, для выделения редкоземельных металлов, для очистки сахара, при анализе многих лекарственных препаратов — таких, как атропина сульфат, мезатон, папаверина гидрохлорид, сальсолина гидрохлорид, скополамина гидробромид; тифен, фенадон, хинина гидрохлорид, эфедрина гидрохлорид и др.

Разделение электролитов. Для разделения смесей катионов часто используют процессы комплексообразования, что позволяет увеличить различие в константах ионного обмена катионов и тем самым сделать их разделение более полным.

Рассмотрим, например, принцип разделения на анионите катионов никеля(II) Ni^{2+} , кобальта(II) Co^{2+} и меди(II) Cu^{2+} , смесь которых находится в растворе хлороводородной кислоты HCl .

В концентрированных растворах HCl кобальт(II) и медь(II) образуют сравнительно прочные анионные хлоридные комплексы типа $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, тогда как никель(II) не образует прочных хлоридных комплексов в этих условиях и находится в растворе в катионной форме — в виде аквакомплексов. Следовательно, анионные комплексы кобальта(II) и меди(II) могут обмениваться с анионами анионита, а катионные комплексы никеля(II) не вступают в ионный обмен с анионами сорбента и остаются в водном растворе.

Для проведения разделения указанных ионов вначале через колонку, заполненную анионитом, пропускают раствор, содержащий смесь этих ионов в 9 моль/л хлороводородной кислоте. Анионные хлоридные комплексы кобальта(II) и меди(II) вступают в реакции ионного обмена с подвижными анионами ионогенных групп анионита и сорбируются анионитом, а аквакомплексы никеля(II) уносятся с подвижной фазой и таким образом отделяются от кобальта(II) и меди(II). На выходе из колонки собирают раствор, содержащий никель(II), но не содержащий кобальта(II) и медь(II).

После отделения никеля(II) через анионит пропускают раствор 4 моль/л хлороводородной кислоты. При этом из фазы анионита элюируются (вымываются) комплексы кобальта(II), а комплексы меди(II) все еще удерживаются в фазе сорбента. На выходе из колонки собирают раствор, содержащий кобальт(II).

Оставшиеся в фазе анионита комплексы меди(II) вымывают еще более разбавленным — 2,5 моль/л раствором HCl и на выходе из колонки собирают раствор, содержащий медь(II).

Таким образом, последовательно варьируя концентрацию HCl в растворах, пропускаемых через колонку, разделяют смесь анализируемых ионов.

Методы ионообменной хроматографии используют для разделения катионов редкоземельных металлов (La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}), трансурановых элементов (фермия(III), эйнштейния(III), калифорния(III), берклия(III), кюрия(III), америция(III)) и во многих других случаях.

Очистка растворов электролитов от примесей. Рассмотрим удаление мешающих ионов при гравиметрическом определении сульфатов в форме сульфата бария. Катионы Na^+ , K^+ и Fe^{3+} мешают определению, поскольку соосаждаются с сульфатом бария, что повышает ошибку анализа.

Для удаления мешающих катионов анализируемый раствор пропускают через колонку с катионитом в Н-форме. Все катионы, содержащиеся в растворе, обмениваются с ионами H^+ ионогенных групп катионита и остаются в фазе сорбента, а в раствор переходят ионы H^+ . На выходе из колонки собирают элюат, уже не содержащий мешающих катионов, и подвергают его дальнейшему анализу.

Обессоливание (опреснение) воды можно проводить с использованием методов ионообменной хроматографии. Для этого опресняемую воду вначале пропускают через колонку с катионитом в Н-форме. Все катионы, присутствовавшие в опресняемой воде, сорбируются на катионите, а в раствор переходит эквивалентное количество ионов водорода. На выходе из колонки получают, таким образом, раствор кислоты. Этот раствор затем пропускают через колонку с анионитом в основной ОН-форме. Анионы, содержащиеся в растворе, сорбируются на анионите. В раствор переходит эквивалентное количество гидроксильных групп OH^- , которые нейтрализуются ионами водорода с образованием воды. На выходе из колонки собирают обессоленную (опресненную) воду.

Описанный способ очистки воды используется в лабораторных условиях и в промышленных масштабах.

Концентрирование разбавленных растворов электролитов. Метод используется, например, при определении катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и др. в сточных водах, в минеральных источниках, в морской и озерной воде и т.д.

Для проведения анализа через колонку с катионитом пропускают большой объем анализируемой воды. Определяемые катионы, присутствующие в воде в малых количествах, переходят из раствора в фазу сорбента, после чего их элюируют минимальным объемом кислоты. На выходе из колонки получают более концентрированный раствор определяемых катионов, который и подвергают дальнейшему анализу.

Аналогично можно провести концентрирование катионов меди(II) Cu^{2+} и марганца(II) Mn^{2+} , пропуская большой объем раствора, содержащий эти катионы, через сильнокислотный катионит КУ-2 в Н-форме с последующим их элюированием небольшим объемом раствора серной кислоты. На выходе из колонки получают раствор, содержащий сульфаты меди(II) и марганца(II) в более высоких концентрациях этих катионов по сравнению с исходными растворами.

Количественное определение электролитов. Катионы обычно определяют с использованием катионитов в Н-форме.

Так, например, при определении алюминия в сульфате алюминия $Al_2(SO_4)_3$ водный раствор сульфата алюминия пропускают через колонку с катионитом в Н-форме. Катионы алюминия сорбируются катионитом, а в раствор переходит эквивалентное количество ионов водорода H^+ , которые оттитровывают стандартным раствором щелочи.

Анионы можно определять с использованием анионита в ОН-форме. Так, при определении содержания сульфат-ионов в сульфате натрия Na_2SO_4 исходный анализируемый раствор, содержащий сульфат натрия, пропускают через колонку с анионитом в основной форме. При этом сульфат-ионы сорбируются анионитом. В раствор переходит эквивалентное количество гидроксильных групп OH^- . На выходе из колонки получают раствор щелочи NaOH , количество которой эквивалентно количеству сульфат-ионов, присутствовавших в исходном растворе. Собранный количественно раствор щелочи титруют стандартным раствором кислоты.

Определение лекарственных препаратов. Для определения в препаратах содержащихся в них лекарственных веществ, представляющих собой соли органических оснований — гидрохлориды, гидробромиды (папаверина, сальсолина, хинина гидрохлориды), методами ионообменной хроматографии используют катионообменники, например, катионит СДВ-3.

Для проведения анализа навеску препарата массой $\sim 0,05$ — $0,10$ г растворяют в 5—10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор пропускают через катионит в Н-форме со скоростью вытекания ~ 30 капель в минуту. После этого через колонку пропускают дистиллированную воду до нейтральной реакции вытекающего элюата по лакмусу. Объединяют элюат и промывные воды, содержащие ионы водорода, т.е. кислоту, в количестве, эквивалентном количеству сорбированных на катионите катионов соответствующего лекарственного препарата, и титруют кислоту стандартным $0,1$ моль/л раствором щелочи в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Определение лекарственных веществ, содержащих ионогенно связанные анионы (атропина сульфат, скополамина гидробромид, хинина и эфедрина гидрохлориды и др.), можно проводить и с использованием ионообменников в ОН-форме. Для этого анализируемый раствор (2—10 мл) пропускают через колонку со свежегенерированным анионитом в ОН-форме со скоростью вытекания элюата примерно 1 капля в течение 2—3 с. При этом анионы определяемого лекарственного вещества сорбируются на анионите, а в раствор переходит эквивалентное количество гидроксильных групп OH^- , т.е. в растворе накапливается основание. Колонку промывают несколько раз спиртом, затем — дистиллированной водой. Объединяют элюат с промывными жидкостями и титруют стандартным $0,1$ моль/л раствором HCl в присутствии индикатора метилового красного.

9.1.6. Понятие об ионной, ион-парной и лигандообменной хроматографии

Ионная хроматография является одним из вариантов ионообменной хроматографии. Она предложена в 1975 г. Х. Смоллом, Т.С. Стивен-

соном и В. Бауманом. Метод основан на использовании ионного обмена для разделения ионов, находящихся в анализируемом растворе, с их последующим автоматическим (с применением ионного хроматографа) кондуктометрическим детектированием. Метод обладает высокой чувствительностью и быстротой проведения анализа.

Ион-парная хроматография основана на использовании сорбентов, способных сорбировать ионные пары из раствора. В качестве основы сорбентов применяют частицы силикагеля с привитыми на их поверхности *гидрофобными* алкильными группами. В жидкую ПФ, содержащую разделяемые компоненты, вводят ион-парный реагент, способный сорбироваться на НФ — алкилированной поверхности силикагеля — и обмениваться противоионами с раствором ПФ. Таким образом, ионогенная группа в НФ возникает только при модифицировании поверхности сорбента за счет ион-парного реагента. Если при этом анион ион-парного реагента более прочно связывается в НФ, а катион может обмениваться, то модифицированный таким путем сорбент играет роль катионита. Если же в НФ более прочно удерживаются катионы ион-парного реагента, а анионы — могут обмениваться, то такой модифицированный сорбент становится анионитом.

В качестве растворителя — элюента применяют водно-спиртовые, водно-ацетонитрильные смеси.

Ион-парная хроматография используется для разделения органических соединений в виде их солей, а также для разделения кислот и оснований, катионов металлов в форме их анионных комплексов и др.

Лигандообменная хроматография основана на использовании сорбентов, на поверхности которых могут связываться комплексы металлов, способные обмениваться лигандами с компонентами хроматографируемого раствора.

9.2. Газовая хроматография

А.Дж. Мартин и Р.Л. Синг впервые в 1941 г. предсказали возможность осуществления газожидкостной хроматографии. В 1949 г. Н.М. Туркельтауб описал хроматографическое разделение газов. Основы метода газовой хроматографии были разработаны в 1952 г. А. Джеймсом и А.Дж. Мартином.

9.2.1. Сущность метода

Газовая хроматография — процесс разделения компонентов смеси, основанный на различии в равновесном распределении компонентов ме-

жду двумя фазами — газом-носителем (подвижная фаза) и либо твердой фазой, либо жидкостью, нанесенной в виде тонкой пленки на поверхность твердого носителя или стенки хроматографической колонки (жидкая неподвижная, жидкая стационарная фаза). В первом случае метод называется газоадсорбционной хроматографией, во втором — газожидкостной (распределительной) хроматографией. Из этих двух вариантов газовой хроматографии наиболее распространена распределительная газожидкостная хроматография — ГЖХ, которая и рассматривается далее.

Сущность метода ГЖХ состоит в следующем. Анализируемая смесь (обычно — раствор) летучих компонентов переводится в парообразное состояние и смешивается с потоком инертного газа-носителя, образуя с ним подвижную фазу — ПФ. Эта смесь проталкивается далее новой порцией непрерывно подаваемого газа-носителя и попадает в хроматографическую колонку, заполненную неподвижной (стационарной) жидкой фазой — НФ. Разделяемые компоненты распределяются между ПФ и НФ в соответствии с их коэффициентами распределения K , определяемыми формулой (9.6)

$$K = c(\text{НФ})/c(\text{ПФ}), \quad (9.6)$$

где $c(\text{НФ})$ и $c(\text{ПФ})$ — соответственно содержание (в г/мл) данного компонента в неподвижной и подвижной фазах, находящихся в динамическом равновесии. Равновесный обмен хроматографируемого вещества между НФ и ПФ осуществляется в результате многократного повторения актов *сорбция* $\rightleftharpoons$ *десорбция* по мере движения ПФ вдоль НФ внутри хроматографической колонки.

Поток газа-носителя увлекает с собой разделяемую парообразную смесь вдоль хроматографической колонки, так что процессы *сорбция* $\rightleftharpoons$ *десорбция* разделяемых компонентов повторяется многократно, причем каждый раз в системе устанавливается динамическое равновесие разделяемых веществ между ПФ и НФ. Эти многократные переходы разделяемых веществ из ПФ в НФ и обратно совершаются по всей длине хроматографической колонки до тех пор, пока пары разделяемых веществ не покинут колонку вместе с газом-носителем.

Поскольку сродство различных разделяемых веществ к НФ различно, то в процессе сорбционных — десорбционных переходов они задерживаются в НФ неодинаковое время. Чем выше температура кипения и относительная растворимость вещества в НФ, т.е. чем больше его коэффициент распределения, тем дольше оно находится в НФ, тем позже покидает хроматографическую колонку. В конце концов из хроматографической колонки вместе с газом-носителем выходят зоны (объемы) парообразных хроматографируемых веществ, разделенных полностью или частично.

Если для двух компонентов смеси коэффициенты распределения (9.6) одинаковы, то они не разделяются. Если же их коэффициенты рас-

пределения (9.6) различны, то разделение происходит, причем первым покидает колонку тот компонент, у которого коэффициент распределения наименьший.

Пары разделенных компонентов вместе с газом-носителем поступают в детектор хроматографа, генерирующий электрический сигнал — тем больший, чем выше концентрация компонента в парогазовой смеси. Электрический сигнал усиливается и фиксируется регистратором хроматографа в виде *хроматограммы*, записываемой на диаграммной ленте или на мониторе компьютера (если таковым снабжен хроматограф). Эти хроматограммы и используются для качественной и количественной обработки результатов анализа разделяемой смеси компонентов.

9.2.2. Понятие о теории метода

Параметры удерживания. Хроматограмма — это зарегистрированная во времени последовательность показаний регистратора. Каждому разделенному компоненту смеси соответствует свой пик на хроматограмме. По оси абсцисс откладывается время (или расстояние), по оси ординат — величина аналитического сигнала, которая тем больше, чем выше содержание данного компонента в разделяемой смеси.

На рис. 9.2 схематически показан общий вид хроматограммы в случае разделения трехкомпонентной смеси, состоящей из компонента 1 и

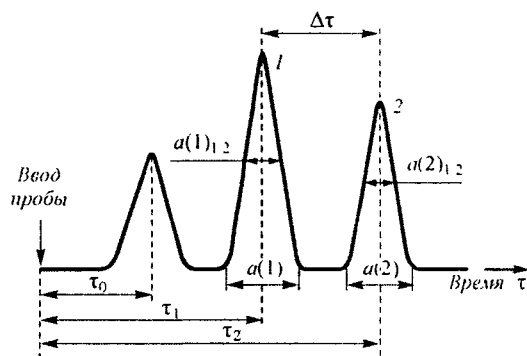


Рис. 9.2. Схематическое изображение хроматограммы в случае разделения трехкомпонентной смеси: τ_0 — время выхода несорбируемого компонента; τ_1 — время удерживания компонента 1; τ_2 — время удерживания компонента 2; $a(1)$ и $a(2)$ — ширина пиков компонентов 1 и 2; $a(1)_{1/2}$ и $a(2)_{1/2}$ — полуширина пиков компонентов 1 и 2; $\Delta\tau$ — разделение пиков

компонента 2, сорбируемых в колонке, и компонента, не сорбируемого в колонке. Каждому из трех компонентов на хроматограмме отвечает свой пик. В данном случае по оси абсцисс отложено время. Вертикальной стрелкой отмечен момент ввода пробы, от которого отсчитывается время τ . Величина τ_1 — *время удерживания* компонента 1, величина τ_2 — *время удерживания* компонента 2, величина τ_0 — *время выхода* несорбируемого компонента. В данном случае оба компонента 1

и 2 разделяются полностью, поэтому их пики на хроматограмме не накладываются друг на друга.

Время удерживания — качественная характеристика каждого компонента; измеряется от момента ввода пробы до момента выхода максимума (вершины) пика. Оно зависит от природы хроматографируемого вещества и газа-носителя, скорости прохождения ПФ через хроматографическую колонку, от природы и массы НФ, температуры, длины колонки. Чем выше коэффициент распределения (9.6) хроматографируемого вещества, тем больше и его время удерживания.

Время выхода τ_0 несорбируемого компонента (например, растворителя) определяется соотношением

$$\tau = L / v,$$

где L — длина хроматографической колонки, v — линейная скорость движения потока газа-носителя.

Исправленное время удерживания τ'_1 , τ'_2 соответственно компонентов 1 и 2, равное

$$\tau'_1 = \tau_1 - \tau_0, \quad \tau'_2 = \tau_2 - \tau_0,$$

— это время, в течение которого данный компонент находится в НФ. Исправленное время удерживания пропорционально коэффициенту распределения (9.6) данного компонента разделяемой смеси.

Относительное время удерживания τ'_r и *относительное исправленное время удерживания* τ_r определяется формулами (9.7)

$$\tau'_r = \frac{\tau}{\tau_1}, \quad \tau_r = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_1 - \tau_0}, \quad (9.7)$$

где τ — время удерживания данного вещества, τ_1 — время удерживания стандартного вещества (стандарта), τ_0 — время выхода несорбируемого компонента при хроматографировании веществ в одних и тех же условиях. Относительное время удерживания меньше зависит от внешних условий, чем время удерживания.

На рис. 9.2 указаны также ширина пиков $\alpha(1)$ и $\alpha(2)$ у их основания и полуширина пиков $\alpha(1)_{1/2}$ и $\alpha(2)_{1/2}$, т.е. ширина пиков на середине их высоты.

На практике часто измеряют не время удерживания, а *расстояние удерживания* l , пропорциональное времени удерживания, т.е. расстояние (например, в мм) на хроматограмме от точки, соответствующей моменту ввода пробы, до абсциссы, отвечающей положению максимума (вершины) пика.

Кроме времени удерживания иногда используют такой параметр, как *объем удерживания* (*удерживаемый объем*), равный объему ПФ, кото-

рый выносит из колонки все данное вещество. Объем удерживания V зависит от скорости v движения ПФ и равен произведению времени удерживания τ на эту скорость:

$$V = \tau v.$$

Коэффициент удерживания (замедления) R — это отношение скорости перемещения w данного компонента вдоль хроматографической колонки к скорости v движения потока газа-носителя:

$$R = w/v.$$

Поскольку $W = L/\tau$ и $v = L/\tau_0$, где L — длина колонки, τ — время удерживания данного компонента, τ_0 — время выхода несорбируемого компонента, то

$$R = \tau_0/\tau.$$

Коэффициент емкости k равен отношению исправленного времени удерживания $\tau' = \tau - \tau_0$ данного компонента к τ_0 :

$$k = (\tau - \tau_0)/\tau_0.$$

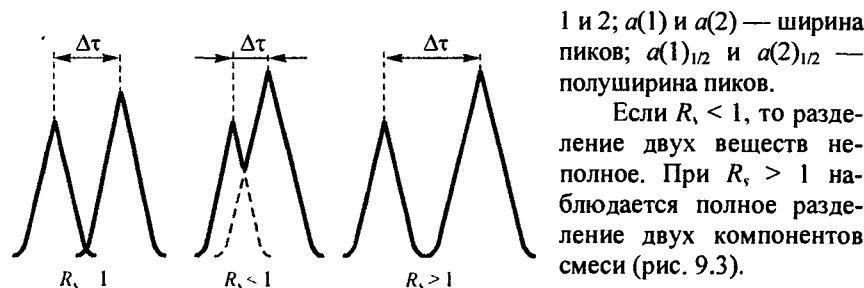
Чем выше k , тем большее время находится в НФ данный компонент.

Параметры разделения. Эффективность колонки. К параметрам разделения двух веществ относятся степень и коэффициент разделения. Эффективность хроматографической колонки характеризуется числом теоретических тарелок и величиной, эквивалентной теоретической тарелке.

Степень разделения R_s (разрешение пиков) количественно характеризует разделение двух пиков на хроматограмме и рассчитывается по формуле (9.8):

$$R_s = \frac{2\Delta\tau}{a(1) + a(2)} = \frac{\Delta\tau}{a(1)_{1/2} + a(2)_{1/2}}, \quad (9.8)$$

где $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ — разность времен удерживания разделяемых компонентов



Если $R_s < 1$, то разделение двух веществ неполное. При $R_s > 1$ наблюдается полное разделение двух компонентов смеси (рис. 9.3).

Разделение пиков $\Delta\tau$ прямо пропорционально длине L хроматографиче-

Рис. 9.3. Разделение $\Delta\tau$ пиков на хроматограмме при различных значениях R_s (схема)

ской колонки, тогда как сумма полуширин пиков прямо пропорциональна корню квадратному из длины L колонки:

$$[a(1)_{1/2} + a(2)_{1/2}] \sim \sqrt{L},$$

поэтому с ростом длины колонки L степень разделения R_s увеличивается; однако одновременно возрастает и продолжительность анализа.

Степень разделения в ГЖХ зависит от таких хроматографических параметров, как коэффициент разделения α и число теоретических тарелок n .

Коэффициент разделения α рассчитывается по формуле (9.9)

$$\alpha = \frac{\tau_2 - \tau_0}{\tau_1 - \tau_0} = \frac{K_2}{K_1}, \quad (9.9)$$

где τ_1 и τ_2 — соответственно время удерживания компонентов 1 и 2; τ_0 — время выхода несорбируемого компонента; K_1 и K_2 — коэффициенты распределения (9.6) компонентов 1 и 2 соответственно.

Коэффициент разделения характеризует селективность НФ по отношению к двум данным компонентам и относительное расположение разделяемых пиков на хроматограмме. Коэффициент разделения α и степень разделения R_s связаны соотношением (9.10)

$$R_s = \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{n^{1/2}}{4}, \quad (9.10)$$

где n — так называемое число теоретических тарелок.

Если $\alpha = 1$, то $R_s = 0$, т.е. два хроматографируемые вещества не разделяются.

Чем больше величина α , тем лучше разделение пиков на хроматограмме, тем НФ более селективна по отношению к двум данным разделяемым веществам.

Число теоретических тарелок n . При хроматографическом разделении компонентов смеси осуществляется перенос вещества через границу раздела двух фаз — ПФ и НФ. Чем больше число таких переходов, тем более полно разделяются компоненты смеси. Количество подобных переходов характеризует эффективность хроматографической колонки.

Участок зоны внутри колонки, на котором устанавливается равновесное распределение данного вещества между ПФ и НФ (сорбция $\rightleftharpoons$ десорбция), называют теоретической тарелкой (по аналогии с терминологией, принятой в теории ректификации для ректификационных колонок, в которых осуществляются многократно повторяющиеся акты испарение — конденсация). Разделяемое вещество как бы распределяется по этим тарелкам.

Число теоретических тарелок n рассчитывается по формуле (9.11)

$$n = 5,545(\tau / a_{1/2})^2, \quad (9.11)$$

где τ — время (или расстояние) удерживания данного компонента смеси, $a_{1/2}$ — полуширина пика, выраженная в тех же единицах, что и τ .

Чем больше число теоретических тарелок n , тем эффективнее работа хроматографической колонки.

Число теоретических тарелок может составлять от нескольких сотен до нескольких тысяч.

Если длина хроматографической колонки составляет L , а число теоретических тарелок равно n , то величина H , рассчитываемая по формуле (9.12)

$$H = L/n, \quad (9.12)$$

называется *высота, эквивалентная теоретической тарелке* — ВЭТТ. Чем меньше величина ВЭТТ, тем менее размыта зона (полоса) отделяемого компонента при его выходе из колонки.

Как уже отмечалось ранее, параметры H и n характеризуют эффективность хроматографической колонки при разделении компонентов смеси. Чем больше n и меньше H , тем полнее отделение зоны (полосы) данного компонента от зон остальных компонентов при их разделении.

Величина ВЭТТ в оптимальном случае часто не превышает $\sim 1,5$ мм, хотя может быть и несколько большей.

Разработаны теоретические подходы, позволяющие в определенной мере наметить пути достижения максимальной эффективности ГЖХ-разделения — уменьшить степень размывания зоны разделяемого компонента. При этом учитывается роль вихревой и молекулярной диффузии, сопротивление системы массопереносу веществ и другие факторы. На основе разработанных подходов для определенных условий можно рассчитать величину ВЭТТ по уравнению Ван-Деемтера (9.13):

$$\text{ВЭТТ} = H = A + B/v + Cv, \quad (9.13)$$

где A , B , C — коэффициенты, учитывающие соответственно вклад вихревой диффузии, молекулярной диффузии и сопротивления массопереносу в размывание зоны хроматографируемого компонента; v — линейная скорость потока газа-носителя.

Уравнение (9.13) Ван-Деемтера характеризует зависимость эффективности хроматографического процесса от скорости потока газа-носителя.

Влияние температуры на разделение компонентов смеси. Температура очень сильно влияет на процессы хроматографического разделения. С ростом температуры увеличивается средняя скорость движения молекул в парогазовой ПФ, в результате чего уменьшается разность скоростей между «убегающими» и «отстающими» частицами одного и того же компонента. Зоны разделяемых веществ (пики на хроматограммах) становятся более узкими, менее размытыми. В целом эффективность процесса разделения возрастает. Правда, с ростом температуры несколько снижается селективность хроматографической колонки.

При сравнительно низких температурах (до $\sim 200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$) разделяют и определяют относительно легколетучие вещества: некоторые углеводороды, спирты, эфирные масла. При более высоких температурах ($\sim 250\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$) разделяют и определяют фенолы, высокомолекулярные спирты, жирные кислоты.

Иногда процессы разделения проводят с программированием температуры, постепенно повышая температуру хроматографической колонки. При этом вначале отделяются более летучие, а затем — менее летучие компоненты смеси.

9.2.3. Практика метода

Метод ГЖХ используют для разделения и определения летучих (испаряющихся при сравнительно невысоких температурах) веществ либо таких соединений, которые в результате тех или иных превращений могут быть переведены в летучие продукты.

Хроматографирование проводят на газовых (газожидкостных) хроматографах различной конструкции. На рис. 9.4 показана принципиальная блок-схема газового хроматографа.

Газ-носитель (азот, гелий, аргон, водород) из баллона 1 через редуктор поступает под некоторым давлением в блок подготовки газов 2, с помощью которого измеряются давление и скорость потока газа-носителя. В испаритель 3, температура которого поддерживается достаточной для быстрого испарения смеси, с помощью микрошприца вводится анализируемая проба, которая испаряется и потоком газа-носителя увлекается в хроматографическую колонку 5, находящуюся в термостате 4, температура которого обычно несколько ниже, чем температура испарителя. После разделения смеси на зоны компонентов последние поступают в детектор 6, в котором генерируется электрический сигнал (тем больший, чем выше масса хроматографируемого компонента), усиливаемый усилителем 7 и преобразуемый регистратором 8 в виде записи хроматограммы на бумаге самописца.

Анализируемая проба вводится в испаритель с помощью микрошприца, иглой которого прокалывается мембрана из термостойкой резины. В некоторых хроматографах предусмотрены дозаторы для ввода пробы. Объем вводимой пробы

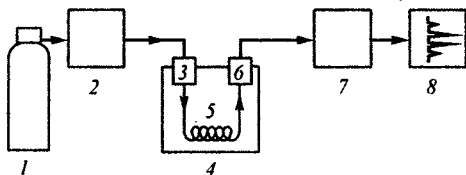


Рис. 9.4. Принципиальная блок-схема газового хроматографа:

1 — баллон с газом-носителем, 2 — блок подготовки газов, 3 — испаритель, 4 — термостат, 5 — хроматографическая колонка, 6 — детектор, 7 — усилитель, 8 — регистратор

зависит от специфики используемой методики и для жидких проб составляет 0,1—1 мкл, для газообразных — 0,5—5 мл. При большем объеме пробы обычно понижается эффективность хроматографической колонки.

Газохроматографические колонки представляют собой металлические или стеклянные трубки (прямые, изогнутые, спиральные) с внутренним диаметром 0,1—5 мм и длиной до нескольких метров. Они бывают двух типов — *наполненные (насадочные)* и *капиллярные*.

Наполненные колонки — металлические (часто — из нержавеющей стали) или стеклянные трубки длиной 1—5 м, с внутренним диаметром 1,5—5 мм, обычно изогнутые в виде спирали. Эти трубки заполняются насадкой — частицами твердой основы с нанесенным на их поверхность тонким слоем жидкой НФ.

Капиллярные колонки обычно представляют собой стеклянные (из кварцевого стекла) трубки, внутренняя поверхность которых покрыта тонким слоем жидкой НФ. Роль твердого носителя здесь играет внутренняя поверхность самой колонки. Длина капиллярных колонок может составлять от нескольких десятков до нескольких сотен метров, внутренний диаметр — от 0,1 до 0,6 мм. Капиллярные колонки обеспечивают более высокую эффективность разделения многокомпонентных смесей.

Твердый носитель должен обладать высокой механической прочностью, химической инертностью, малой адсорбционной активностью. Растворение хроматографируемого вещества в жидкой НФ, покрывающей поверхность твердого носителя, не должно осложняться его адсорбцией на носителе.

Оптимальный размер зерен носителя чаще всего колеблется в пределах 0,1—0,5 мм, его удельная поверхность может составлять 100—1000 м²/г. В качестве материалов для твердого носителя используют оксид кремния (в форме диатомита, кизельгура — это сферохромы, хроматоны, хезосорбы, целиты), оксид алюминия, фторуглероды (тефлон, полихром), полистирол, сополимеры стирола и дивинилбензола (полисорбы), а также стеклянные шарики, плавленый кварц, песок, графитированную сажу (карбохром), кристаллы хлорида натрия и т.д.

НФ представляет собой обычно нелетучую, высококипящую, с низкой вязкостью жидкость различной полярности и химической природы — углеводороды (индивидуальные или смеси) с числом углеродных атомов в цепи от 10 до 30, полисилоксаны (силиконы), полигликоли (например, полиэтиленгликольадипинат), полиэфиры, амиды, амины, жирные кислоты и др. Предложены многие десятки и даже сотни вариантов жидких ПФ.

Масса жидкой НФ обычно составляет от 1 до 20% от массы твердого носителя (чаще всего — от 5 до 10%). НФ наносится на поверхность твердого носителя из раствора в соответствующем растворителе при упаривании растворителя.

Так, например, для нанесения полиэтиленгликольадипината, применяемого в качестве жидкой НФ, на твердые носители хромосорб, целит, хроматон с размером частиц 0,15—0,25 мм растворяют полиэтиленгликольадипинат (в количестве ~15% от массы твердого носителя) в ацетоне и прибавляют в раствор частицы твердого носителя. Выпаривают смесь на водяной бане, массу полученного носителя с НФ сушат при ~80—100 °С для удаления следов растворителя (до исчезновения запаха ацетона), после чего она готова в качестве насадки для хроматографической колонки.

После заполнения новой колонки приготовленным сорбентом колонки кондиционируют нагреванием в течение нескольких часов в потоке газа-носителя при температуре, превышающей на ~10—30 °С рабочую температуру колонки.

Температура термостата колонки не должна превышать температурный предел использования данной НФ.

Детектор представляет собой устройство, регистрирующее во времени содержание хроматографируемого компонента в ПФ на выходе из колонки.

В газовых хроматографах используют детекторы различных типов: *неселективные* — термокондуктометрические (детекторы по теплопроводности) — катарометры, пламенно-ионизационные, электрохимические (электрокондуктометрические); *селективные* — термоионные, электронозахватные, пламенно-фотометрические и некоторые другие. В неселективных детекторах генерируемый сигнал не зависит от химической природы разделяемых компонентов, в селективных — зависит.

На практике часто используют неселективные детекторы — катарометры и пламенно-ионизационные.

В катарометре имеются две отделенные друг от друга одинаковые вольфрамовые или платиновые нити, через которые пропускается электрический ток. Одна нить находится в потоке чистого газа-носителя, вторая — в потоке ПФ, выходящем из хроматографической колонки. Если состав обоих газовых потоков неодинаков (поток ПФ кроме газа-носителя содержит отделенный компонент разделяемой смеси), то нити охлаждаются газовыми потоками по-разному, их электрическое сопротивление, зависящее от температуры, становится различным, причем это различие пропорционально содержанию компонента анализируемой смеси. Возникшая разность потенциалов усиливается и фиксируется на ленте самописца регистратора в виде хроматограммы.

Чувствительность детекторов по теплопроводности (катарометров) зависит от природы газа-носителя: для азота, аргона, диоксида углерода она составляет около 10^{-5} г определяемого вещества, для водорода и гелия — около 10^{-6} — 10^{-7} г.

Пламенно-ионизационные детекторы более чувствительны, чем детекторы по теплопроводности. Принцип их действия состоит в следую-

шем. ПФ после разделения компонентов смеси поступает из хроматографической колонки в пламя водородной лампы, находящееся между электродами. Органические вещества ПФ сгорают в пламени с образованием ионизированных продуктов, вследствие чего возрастает электрический ток между электродами. Увеличение электрической проводимости усиливается и фиксируется в виде записи хроматограммы на самописце регистратора.

Чувствительность пламенно-ионизационных детекторов составляет 10^{-9} — 10^{-10} г. Такие детекторы, однако, нечувствительны к присутствию веществ, которые не подвергаются ионизации в водородном пламени.

Принцип действия электрохимического (электрокондуктометрического) детектора состоит в том, что ПФ после выхода из хроматографической колонки попадает в зону печи, нагретой до ~ 700 — 800 °С, в которой находится оксид меди CuO . Органическое вещество ПФ сгорает. Продукты сгорания — CO_2 , SO_2 поглощаются водой, электрическая проводимость которой вследствие этого возрастает. Изменение электрического тока усиливается и фиксируется самописцем регистратора в виде хроматограммы.

Селективные детекторы могут быть более чувствительными. Так, чувствительность термоионного детектора, реагирующего на присутствие соединений с атомами азота и фосфора, составляет 10^{-12} — 10^{-14} г определяемого вещества.

Чувствительность электрозахватного детектора, с помощью которого определяют галогенсодержащие, металлоорганические, полиядерные ароматические соединения, также равна 10^{-12} — 10^{-14} г.

Пламенно-фотометрические детекторы, принцип действия которых основан на измерении интенсивности излучения продуктов атомизации компонентов ПФ в водородном пламени, позволяют определять серусодержащие (светопоглощение при 394 ± 10 нм) или фосфорсодержащие (светопоглощение при 526 ± 10 нм) соединения с чувствительностью около 10^{-12} — 10^{-13} г.

Как уже говорилось выше, усиленные сигналы от детекторов затем преобразуются и записываются самописцем регистратора в виде хроматограммы на бумаге. Современные хроматографы имеют компьютеры с базой данных, используемых при обработке хроматограмм, которые могут демонстрироваться на экране монитора.

При представлении данных, полученных при проведении анализа методами ГЖХ, обычно указывают следующие характеристики: тип хроматографа и детектора; материал, из которого сделана хроматографическая колонка, ее длина и внутренний диаметр; природа ПФ и твердого носителя; газ-носитель и скорость его потока; температура испарителя и термостата, который поддерживает постоянную температуру колонки; продолжительность анализа; способ обработки хроматограмм.

Обязательным условием является предварительная проверка пригодности хроматографической системы для разделения данной смеси: достижение оптимальных параметров эффективности колонки и разделения компонентов.

При представлении результатов количественного анализа необходима их статистическая обработка.

Высокоэффективная селективная газожидкостная хроматография. Для повышения эффективности и селективности ГЖХ иногда используют метод парофазной хроматографии — ПФХ, когда инертный газ-носитель в ПФ заменяют на водяной пар или смесь водяного пара с инертным газом-носителем. В качестве НФ применяют жидкости, обладающие высокой селективностью по отношению к компонентам разделяемых смесей, например, водно-органические или водные растворы солей, кислот, оснований. Таким образом, обе фазы — НФ и ПФ — содержат воду, причем вода переходит из ПФ в НФ в процессе перемещения потока водяного пара по хроматографической колонке и образует пленку водного раствора с веществом поверхности носителя.

9.2.4. Методы обработки хроматограмм

Идентификация разделяемых компонентов проводится преимущественно двумя методами: с использованием веществ-свидетелей и времени удерживания.

Метод использования веществ-свидетелей. В тех же условиях, в которых получают хроматограмму разделяемой смеси, записывают хроматограммы веществ-свидетелей, наличие которых предполагается в анализируемой смеси. Фиксируют время удерживания веществ-свидетелей и сравнивают их с временем удерживания компонентов разделяемой смеси. Совпадение времени удерживания вещества-свидетеля с временем удерживания того или иного компонента на хроматограмме разделяемой смеси может свидетельствовать о том, что данный компонент смеси и вещество-свидетель — идентичны.

Иногда вещество-свидетель вносят непосредственно в пробу анализируемой смеси (*метод метки*). Записывают в одинаковых условиях хроматограммы такой пробы и пробы анализируемой смеси, не содержащей вещества-свидетеля. Если число пиков остается одним и тем же, а интенсивность (высота) пика того или иного компонента на хроматограмме возрастает при внесении вещества-свидетеля в пробу, то это означает, что данный компонент и вещество-свидетель — идентичны.

Некоторые родственные вещества могут иметь практически одинаковые времена удерживания при использовании данной хроматографической колонки с определенной НФ. Поэтому для более надежной иденти-

фикации определяемых веществ следует проводить хроматографирование с использованием двух или нескольких НФ различной полярности.

Метод относительных удерживаний. К анализируемой пробе прибавляют *вещество сравнения* и хроматографируют смесь строго в тех условиях, которые указаны в методике анализа. Определяют относительное удерживание (относительное время удерживания) согласно формуле (9.7):

$$\tau_r = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_s - \tau_0},$$

где τ , τ_s , τ_0 — время удерживания соответственно определяемого компонента, вещества сравнения и несорбируемого компонента смеси. Сравнивают найденное относительное удерживание с указанным в методике.

Обычно в таких условиях, когда описанные выше два метода применить невозможно, для идентификации компонентов разделяемой смеси используют так называемые *индексы удерживания Ковача* — расчетные величины, определяемые на основании сравнения параметров удерживания близких по составу и строению веществ в предположении аддитивности изменения свойств в данном ряду родственных соединений. Такой способ был успешно использован для идентификации целого ряда примесей в промышленных образцах витамина Е.

Расчет содержания определяемого вещества. На практике применяют преимущественно следующие методы расчета содержания определяемых компонентов в хроматографируемых смесях: абсолютной градуировки (калибровки), внутренней нормализации и внутреннего стандарта. Все методы основаны на измерении параметров пиков на хроматограмме: их площади или высоты. Чаще измеряют площади пиков.

Использование площадей пиков при количественном определении содержания компонентов смеси основано на существовании прямой пропорциональной зависимости между площадью пика данного компонента смеси и его содержанием в хроматографируемой пробе:

$$S = km, \quad (9.14)$$

где S — площадь пика на хроматограмме, m — масса данного компонента в пробе, k — коэффициент пропорциональности.

Площади пиков на хроматограмме измеряют интегратором хроматографа. Это — наиболее точный метод; ошибка измерения площади пика — меньше 1%. При отсутствии интегратора площадь пиков рассчитывают, измеряя их высоту и ширину или полуширину. В этом случае погрешности определения площади пиков достигают нескольких процентов.

Принимая приближенно пик на хроматограмме за равнобедренный треугольник, можно рассчитать его площадь S :

$$S = 1/2ha = ha_{1/2},$$

где h — высота пика, a — ширина пика у его основания, $a_{1/2}$ — полуширина пика. Однако основание пика на хроматограмме обычно несколько размыто (рис. 9.5), поэтому на практике измеряют не ширину пика a , а его полуширину $a_{1/2}$. При таком способе рассчитанная площадь пика меньше его действительной площади на несколько процентов. К тому же пики на хроматограмме в той или иной мере несимметричны. Симметричность пиков, оцениваемая, например, на высоте, равной 0,1 высоты пика, может учитываться при расчете их площади.

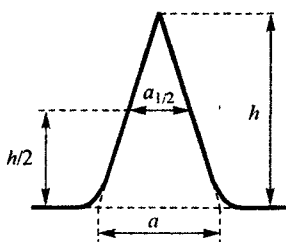


Рис. 9.5. К определению площади пика на хроматограмме

Иногда (сравнительно редко) относительные площади пиков определяют методом взвешивания, вырезая их из бумажных хроматограмм и взвешивая на аналитических весах.

Метод абсолютной градуировки (калибровки). Пусть требуется найти содержание определяемого вещества в анализируемом растворе с использованием площади пика этого вещества на хроматограмме.

Готовят серию i -эталонных растворов с точно известной концентрацией c_i определяемого вещества в каждом растворе. Записывают хроматограммы каждого раствора в одинаковых условиях и измеряют площадь S_i пика определяемого вещества на каждой хроматограмме. По полученным данным строят градуировочный (калибровочный) график в координатах S_i — c_i . Затем строго в тех же условиях хроматографируют пробу анализируемого раствора с неизвестной концентрацией c_x и измеряют площадь S_x пика определяемого вещества.

По градуировочному графику находят концентрацию c_x определяемого вещества в анализируемом растворе.

Метод предусматривает определение площади только одного пика определяемого вещества. Площади всех остальных пиков (а их на хроматограмме может быть много) не измеряются. Вместе с тем метод требует получения хроматограмм нескольких проб (эталонных и анализируемой) в строго одинаковых условиях.

Метод внутренней нормализации. На одной и той же хроматограмме измеряют площади S_i всех пиков и определяют их сумму $\sum S_i$, считая, что элюируются (выходят из колонки) все компоненты анализируемой пробы, так что ни один из компонентов не остается прочно связанным в хроматографической колонке. Поскольку согласно (9.14) площадь пика любого компонента прямо пропорциональна массе этого компонента в разделяемой смеси, то рассчитывают массовую долю W_x в процентах (хроматографический процент) данного компонента X по формуле (9.15):

$$W_x = \frac{S_x}{\sum S_i} \cdot 100\%. \quad (9.15)$$

Метод является одним из самых распространенных. Пики всех разделяемых компонентов получаются на одной и той же хроматограмме, т.е. в идентичных условиях.

Однако необходима полная уверенность в том, что с потоком газаносителя элюируются все без исключения компоненты пиков, так чтобы сумма площадей всех пиков соответствовала бы 100%-ному содержанию всех веществ смеси.

Метод внутреннего стандарта. Готовят несколько (часто — пять) эталонных смесей, каждая из которых включает точно известную массу m , определяемого компонента и массу $m_{\text{ст}}$ стандарта. В строго одинаковых условиях хроматографируют каждую смесь и на полученных хроматограммах измеряют площади S_i пиков определяемого вещества и площадь $S_{\text{ст}}$ стандарта.

Согласно (9.14) площадь пика на хроматограмме прямо пропорциональна массе данного вещества:

$$S_i = k_1 m_i, \quad S_{\text{ст}} = k_2 m_{\text{ст}}.$$

Поэтому

$$\frac{S_i}{S_{\text{ст}}} = \frac{k_1}{k_2} \frac{m_i}{m_{\text{ст}}} = k \frac{m_i}{m_{\text{ст}}}, \quad (9.16)$$

где коэффициент пропорциональности $k = k_1/k_2$ или обратную ему величину $1/k$ называют *поправочным коэффициентом*.

Затем к анализируемому раствору, содержащему неизвестную массу m_x определяемого вещества, прибавляют точно известную массу стандарта $m_{\text{ст}}$ и хроматографируют полученный раствор в тех же условиях, что и эталонные растворы, после чего измеряют площади S_x и $S_{\text{ст}}$ обоих пиков.

Иногда, наоборот, к раствору стандарта прибавляют определенное количество определяемого вещества.

По полученным данным вычисляют отношение $S_x/S_{\text{ст}}$.

Окончательную обработку результатов можно проводить либо методом градуировочного графика, либо расчетным путем.

В первом случае строят градуировочный график в координатах $S_x/S_{\text{ст}}—m_i/m_{\text{ст}}$ и затем, зная измеренную величину $S_x/S_{\text{ст}}$, находят по графику отношение $m_i/m_{\text{ст}}$ и массу m_x определяемого вещества.

Во втором случае с использованием найденного поправочного коэффициента по формуле (9.16) рассчитывают отношение $m_x/m_{\text{ст}}$

$$\frac{m_x}{m_{\text{ст}}} = \frac{1}{k} \frac{S_x}{S_{\text{ст}}}$$

и затем, зная $m_{\text{ст}}$, вычисляют массу m_x определяемого вещества.

В качестве стандарта используют вещества, родственные определяемому. Чем меньше различаются площади S_x и $S_{ст}$, тем меньше ошибка определения, поэтому анализ обычно проводят в таких условиях, когда площади S_x и $S_{ст}$ — соизмеримы. Пики стандарта и определяемого вещества не должны перекрываться.

9.2.5. Комбинированные методы анализа.

Понятие о хромато-масс-спектрометрии

Понятие о комбинированных методах анализа. ГЖХ применяется в сочетании с различными методами анализа с целью идентификации, выяснения химического строения молекул разделяемых компонентов смеси — с ИК спектроскопией, с хромато-масс-спектрометрией и т.д.

При использовании методов ИК спектроскопии для идентификации или определения компонентов разделяемой в хроматографе смеси поток ПФ при выходе из колонки не направляется в детектор, а улавливается: отделенный компонент конденсируется в кювете (либо конденсируется и переносится в кювету) для записи ИК спектра поглощения образовавшейся жидкости. Можно из колонки пропускать ПФ непосредственно в газовую кювету и записывать ИК спектр поглощения паровой фазы. Правда, масса отделенного компонента на выходе из хроматографа обычно недостаточна для получения ИК спектра поглощения рутинными методами. Эта трудность отпадает при использовании микрокювет, требующих очень небольшого количества вещества для получения ИК спектра поглощения.

Понятие о хромато-масс-спектрометрии. Капиллярную ГЖХ, обладающую высокой разделяющей эффективностью и селективностью, можно объединить с масс-спектрометрическим анализом, позволяющим получать детальную информацию о строении молекул и воспроизвести структурную формулу исследуемого вещества.

Сущность данного комбинированного метода состоит в следующем. Анализируемая газообразная проба, попадая из газового хроматографа (минуя детектор) в масс-спектрометр, ионизируется: из молекул под действием электронного удара выбиваются электроны. При этом происходит фрагментация молекулы — ее распад на отдельные положительно заряженные части («осколки») с различной массой. Эти положительно заряженные частицы ускоряются электрическим полем масс-спектрометра и затем попадают в магнитное поле, под действием которого они отклоняются по-разному, в зависимости от их массы, и разделяются на пучки, каждый из которых включает только частицы одинаковой массы. Детектор масс-спектрометра регистрирует эти пучки в виде масс-спектра.

Процессы в масс-спектрометре протекают в глубоком вакууме ($\sim 10^{-5}$ — 10^{-7} мм рт. ст.), поэтому газ-носитель откачивается до поступления элюата в масс-спектрометр.

Ионизация молекул отделенного компонента осуществляется электронным пучком; эмиссия электронов генерируется в секции ионизации. Энергия электронов может регулироваться в пределах 10—100 электрон-вольт, хотя в большинстве случаев требуется меньшая энергия ионизирующих электронов. Пучок электронов, сталкиваясь с молекулами, выбивает из них валентные электроны; молекулы распадаются на фрагменты с различной массой. При определенных (воспроизводимых) условиях молекулы каждого вещества распадаются на вполне определенные фрагменты, набор которых индивидуален и характерен именно для данного вещества подобно тому, как для каждого вещества характерен его ИК спектр поглощения.

Образовавшиеся положительные ионы фокусируются в ионный пучок и ускоряются, проходя между пластинами с высокой разностью потенциалов, вследствие чего ионы с различной массой получают разную скорость.

Затем ионы попадают в магнитное поле, в котором траектории ионов с различной массой приобретают неодинаковую кривизну (отклоняются магнитным полем по-разному). Изменяя напряженность магнитного поля, можно последовательно направлять в детектор все пучки ионов и таким образом получить полный масс-спектр данного вещества.

Масс-спектр — это зависимость величины сигнала («распространенности») фрагмента от его массы. Он представляет собой фундаментальную характеристику данного вещества. Не существует двух различных соединений, которые имели бы одинаковый масс-спектр. Изомерные формы вещества также имеют разные масс-спектры.

Разработаны различные конструкции хромато-масс-спектрометров с масс-селективными детекторами.

Имеются атласы масс-спектров, позволяющие отождествлять полученный масс-спектр с масс-спектром того или иного вещества.

Метод обладает чувствительностью $\sim 10^{-3}$ — 10^{-12} г/с; ошибка определения обычно не превышает $\pm 3\%$.

Однако если в смеси имеются более двух веществ, то результирующий суммарный масс-спектр становится настолько сложным, что его трудно однозначно интерпретировать.

На рис. 9.6 представлены в качестве примеров масс-спектры некоторых соединений.

Хромато-масс-спектрометрия широко применяется для идентификации компонентов в различных анализируемых объектах, например, примесей в технологических и в товарных препаратах витамина Е.

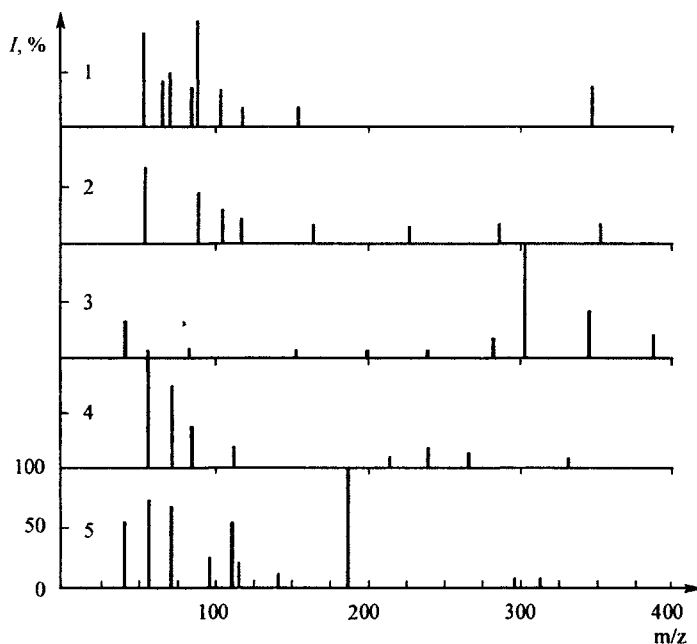


Рис. 9.6. Масс-спектры некоторых примесей технического витамина *E* (m/z — отношение массы m к заряду z ; $z = 1$); I — относительная интенсивность.

1 — изофитол, 2 — дигидроизофитол, 3 — диацетат димера триметилгидрохинона $C_{22}H_{26}O_6$, 4 — 2,6,10,13,16,20-гексаметилтриэйкозан, 5 — 3,7,11,15-тетраметилгексадекандиол-1,3

9.2.6. Применение газожидкостной хроматографии

Методы ГЖХ используются для разделения различных смесей, в том числе оптических изомеров, идентификации веществ, их количественного определения.

В фармакопейном анализе ГЖХ используют при контроле качества субстанций и лекарственных форм — чаще всего для идентификации и определения остаточных летучих растворителей, следы которых сохраняются в препаратах при их получении. Так, например, определяют ацетон и метанол в пилокарпина и сотанола гидрохлоридах, в спиробромине, метанол — в пирацетаме, этанол — в калгеле и мелоксикаме, изопропанол — в амиодароне, флуконазоле, примеси в камфоре, бромкамфоре, этиловом эфире α -бромизовалериановой кислоты, в препаратах витамина *E* и во многих других лекарственных субстанциях и формах.

Методами высокoeffективной капиллярной ГЖХ определяют *метаболические профили* биологических сред — крови, мочи, слюны. Хро-

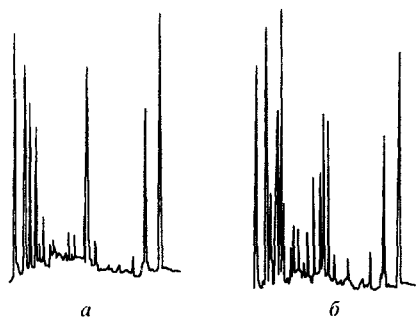


Рис. 9.7. Хроматографический стероидный профиль мочи здорового (а) и больного (б) человека

интенсивности и форме пиков, воспринимаемая как единый образ, характеризующий природу, происхождение и особенности состава анализируемой многокомпонентной смеси. Профиль хроматограммы получают при проведении только одного анализа, все вещества хроматографируются в идентичных условиях, что позволяет оценить содержание каждого компонента.

В качестве примера на рис. 9.7 приведены хроматографические стероидные профили мочи здорового (а) и больного (б) человека. Эти профили различны.

По характеру профиля можно судить об особенностях и эффективности лечения того или иного заболевания.

Хроматографические профили могут быть использованы для заключений о специфике или аналогии различных объектов, содержащих большое число составных компонентов.

матогаммы таких сложных объектов имеют многие десятки пиков компонентов, причем не всегда известно, к какому веществу относится тот или иной пик. Поэтому для характеристики состояния среды используют всю хроматограмму в целом — ее профиль — хроматографический метаболический профиль, характерный для определенного состояния биологической среды.

Профиль хроматограмм — совокупность данных о числе, относительном расположении, интенсивности и форме пиков,

9.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Несмотря на большие достоинства методов ГЖХ, они неприменимы для разделения и определения веществ с высокой молярной массой (больше ~300), нелетучих, термически нестойких, ионогенных соединений. Эти недостатки отсутствуют в методе высокоэффективной жидкостной хроматографии — ВЭЖХ.

Высокоэффективная жидкостная хроматография, или жидкостная хроматография высокого давления, основана на тех же принципах, что и ГЖХ, только вместо газа-носителя в качестве ПФ применяется поток жидкости, не смешивающейся с жидкой НФ хроматографической колонки. Таким образом, в ВЭЖХ обе контактирующие фазы — НФ и ПФ —

жидкости. Разделение компонентов основано на различии их коэффициентов распределения между НФ и ПФ.

Температура хроматографической колонки может быть комнатной, что позволяет хроматографировать белки, аминокислоты и другие термически нестойкие соединения. Молярная масса разделяемых веществ может достигать ~2000. На рис. 9.8 показана принципиальная блок-схема жидкостного хроматографа.

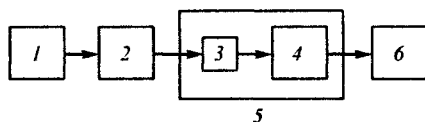


Рис. 9.8. Принципиальная блок-схема жидкостного хроматографа:

1 — резервуар с растворителем, 2 — насос высокого давления для подачи жидкости, 3 — устройство для ввода пробы, 4 — хроматографическая колонка, 5 — термостат, 6 — система детектора, усилителя, регистратора

Резервуар 1 для растворителя из нержавеющей стали или другого материала может иметь в аналитическом варианте объем около 1 л. Насос 2 служит для подачи жидкой фазы из резервуара 1 под повышенным давлением. Он обеспечивает подачу жидкости со скоростью до 10 мл/мин при высоком давлении на входе в колонку — до 100—500 атм. Между насосом и колонкой устанавливается фильтр с диаметром пор около ~10 мкм.

В микроколоночных жидкостных хроматографах применяют насос низкого давления — до 10—20 атм.

Для ввода анализируемой пробы служит устройство 3. При давлении жидкости, превышающем ~120 атм, ввод пробы шприцем затруднителен, поэтому используют специальные многоходовые краны. Объем вводимой пробы может составлять 0,05—50 мкг.

Аналитическую хроматографическую колонку 4 обычно делают из нержавеющей стали или стекла толстостенной, длиной ~10—25 см (может быть и больше), с внутренним диаметром 3—8 мм. Предпочтительны прямые колонки.

В микроколоночных жидкостных хроматографах применяют колонки меньшей длины с внутренним диаметром 1—2 мм и даже меньше.

Устройство для ввода пробы и хроматографическая колонка находятся в воздушном или водяном термостате 5, который поддерживает заданную температуру с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Рабочая температура термостатирования лежит между температурами замерзания и кипения жидкой ПФ, чаще всего — в диапазоне от 20 до 50 $^\circ\text{C}$.

Система 6 включает детектор специального типа. Применяют спектрофотометрические (с постоянной или переменной длиной волны), рефрактометрические, адсорбционно-термометрические, флуориметрические детекторы и некоторые другие.

Детекторы бывают двух типов. Детекторы первого типа реагируют на изменение свойств растворителя (например, показателя преломления). Детекторы второго типа реагируют на свойства растворенного вещества,

например, спектрофотометрические детекторы, обладающие высокой чувствительностью и селективностью.

Сигнал от детектора преобразуется, усиливается и регистрируется самописцем на бумаге в виде хроматограммы, аналогичной хроматограмме в ГЖХ.

Используют наполненные хроматографические колонки, которые заполняют частицами твердого носителя с нанесенной на их поверхность тонкой пленкой жидкой ПФ. Размер зерен твердого носителя составляет 5—10 мкм. Твердый носитель готовят из поверхностно-пористых материалов — силикагеля с гидроксильной поверхностью или с привитыми на поверхности различными функциональными группами; алюмогель, пористые стекла, полимерные сорбенты.

Заполнение колонок проводится под высоким давлением, поэтому упаковка частиц внутри колонки получается плотной, что способствует высокоэффективному разделению компонентов смеси.

Жидкая НФ, наносимая на поверхность частиц твердого носителя, составляет 0,75—1,5% от массы твердого носителя.

Обычно для разделения полярных веществ используют полярные же НФ и относительно неполярные ПФ. Неполярные вещества разделяют на неполярных же НФ — применением полярных ПФ.

В качестве жидких НФ используют различные вещества, например:

β,β'-оксипропионитрил — для разделения фенолов, пероксидов, ароматических аминов, спиртов, а также углеводов, алкалоидов, стероидов; ПФ — циклопентан, гексан, гептан, хлороформ;

триэтиленгликоль — селективен по отношению к разделению спиртов, пероксидов, соединений с ОН-группами; ПФ — та же;

цианоэтилсиликон — для разделения сульфамидных производных, замещенных аминов и др.; ПФ — тетрагидрофуран, изопропанол.

Жидкие НФ несколько, хотя и незначительно, растворяются в ПФ и частично уносятся с ней. При повышенных скоростях движения ПФ механический унос жидкой НФ может стать заметным. Поэтому применяют ПФ, химически связанные с поверхностью частиц твердого носителя, например, твердые носители с химически связанными кремнийорганическими полимерами.

В ВЭЖХ используют как *нормально-фазовый*, так и *обращенно-фазовый* варианты. В первом случае полярность НФ больше полярности ПФ, во втором, наоборот, полярность НФ меньше полярности ПФ.

В обращенно-фазовом варианте применяют твердый носитель из силикагеля с привитыми гидрофобными группами. В этих случаях в качестве ПФ используют смесь воды с низкомолекулярными спиртами или с ацетонитрилом.

ВЭЖХ очень широко применяется для идентификации, разделения и определения самых различных веществ: оптически активных соединений,

белков, нуклеиновых и аминокислот, полисахаридов, красителей, взрывчатых веществ, биологических сред, лекарственных препаратов и т.д. Метод используют для проведения профильного хроматографического анализа медицинско-биологических объектов в случаях патологических отклонений от нормы — так называемый «метод распознавания образов».

При технологическом и фармакопейном контроле качества лекарственных субстанций и лекарственных форм ВЭЖХ стала одним из основных методов определения как самих фармакологически активных веществ, так и вспомогательных компонентов и посторонних примесей.

Так, например, методом ВЭЖХ анализируют лекарственные препараты альдактон, амизол, вальпроат натрия, глиборал, диклофенак натрия, козаар, кофеин, лидокаина гидрохлорид, мелоксикам, месалазин, парацетамол, пилокарпина гидрохлорид, пираретам, соталола и цетилпиридина гидрохлориды, флуконазол и многие другие.

9.4. Примеры и задачи к гл. 9

9.4.1. Примеры

1. *Разделение меди(II) и железа(III) методом ионообменной хроматографии с последующим титриметрическим определением меди и фотометрическим определением железа.* Медь(II) и железо(III), совместно присутствующие в водном растворе, можно разделить на катионообменнике (например, на катионите КУ-2). Предварительно катионит, которым заполнена хроматографическая колонка, переводят в Н-форму, пропуская через колонку раствор 1 моль/л HCl. При этом все катионы, которые могли присутствовать в сорбенте, обмениваются на ионы H^+ , переходят в раствор и уносятся с ним из колонки. После этого через колонку пропускают дистиллированную воду.

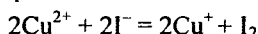
Для разделения меди(II) и железа(III) их переводят в комплексные соединения с противоположными знаками зарядов, прибавляя в анализируемый раствор сульфосалициловую кислоту и аммиак. В этих условиях медь(II) образует положительно заряженный комплекс $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, а железо(III) — отрицательно заряженный сульфосалицилатный комплекс, состав и заряд которого зависят от концентрации прибавленной сульфосалициловой кислоты и pH среды. Обычно считается, что в условиях проведения анализа образуется трисульфосалицилатный (три аниона сульфосалициловой кислоты связаны с одним атомом железа(III)) аннонный комплекс железа(III) желтого цвета с максимумом в спектре поглощения около 416 нм.

При пропускании полученного раствора через колонку с катионитом в Н-форме катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ сорбируются на катионите, тогда как отрицательно заряженные сульфосалицилатные комплексы железа(III) на катионите не сорбируются и уносятся с ПФ, которую собирают в мерной колбе. После этого через колонку несколько раз пропускают смесь растворов сульфосалициловой кислоты и аммиака, собирают элюат в ту же мерную колбу, которую затем доводят до метки дистиллированной водой, и получают раствор желтого цвета, содержащий все исходное железо(III).

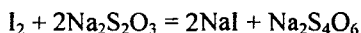
Медь(II) затем элюируют из колонки раствором HCl, собирая элюат в другую мерную колбу. Для этого через колонку с катионитом, содержащим медь(II), пропускают 4 моль/л раствор HCl, после чего колонку несколько раз промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на медь(II). Аммиачный комплекс меди(II) разрушается, и медь(II) элюируется уже в форме хлоридных комплексов.

Элюат и промывные воды, собранные в мерной колбе, доводят дистиллированной водой до метки и получают раствор, содержащий всю отделенную медь(II).

Содержание меди(II) в растворе определяют иодометрическим титрованием. Для этого к аликвотной части раствора, содержащего медь(II), прибавляют избыток 10%-ного раствора KI и оставляют смесь на несколько минут. Протекает реакция



Образовавшийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора — крахмала до исчезновения синей окраски титруемого раствора:



Определение железа(III) можно провести фотометрически, например, на фотоэлектроколориметре с использованием светофильтра с максимумом поглощения около 400 нм, измеряя оптическую плотность анализируемого раствора относительно раствора сравнения — дистиллированной воды.

Методика проведения анализа. 1) *Подготовка хроматографической колонки.* Колонку (стеклянную бюретку с краном или затвором внизу) заполняют катионитом КУ-2 в Н-форме. Через колонку пропускают 20 мл 1 моль/л раствора HCl со скоростью вытекания элюата 1—2 мл в минуту. Затем через колонку пропускают с той же скоростью не менее 20 мл дистиллированной воды. Необходимо следить за тем, чтобы над катионитом всегда был слой жидкости высотой 1—2 см.

2) *Разделение меди(II) и железа(III).* К анализируемому раствору объемом несколько мл (до 10—15 мл) в химическом стакане, содержащем медь(II) и железо(III), прибавляют из бюреток 5 мл раствора 10%-ной сульфосалициловой кислоты, 10 мл 10%-ного раствора аммиака. Рас-

твор окрашивается в темно-зеленый цвет. Полученный раствор *количественно* пропускают через колонку со скоростью вытекания элюата 1—2 капли в секунду. Первые ~10 мл элюата, не содержащего железа(III), собирают в градуированную пробирку и отбрасывают. Далее весь элюат собирают в мерную колбу на 50 мл. Для того чтобы весь анализируемый раствор был перенесен в колонку, стакан дважды обмывают смесью, состоящей из 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 2 мл раствора аммиака, каждый раз количественно сливая раствор в колонку.

Затем колонку трижды последовательно промывают элюэнтами, состоящими из следующих смесей:

- а) 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 5 мл раствора аммиака;
- б) 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 3 мл раствора аммиака и 2 мл воды;
- в) 1 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 1 мл раствора аммиака и 6 мл воды.

При промывании колонки этими растворами поддерживают постоянную скорость вытекания элюата — 1—2 капли в секунду. Объем раствора, собранного в мерной колбе на 50 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Медь(II) из катионита элюируют раствором HCl и собирают элюат в другую мерную колбу на 50 мл. Для этого через колонку дважды пропускают по 10 мл 4 моль/л раствора HCl со скоростью вытекания элюата 1—2 капли в секунду. Затем через колонку пропускают дистиллированную воду порциями по 10 мл, собирая элюат в ту же мерную колбу, до отрицательной реакции элюата на присутствие в нем меди(II). Каплю элюата помещают на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. Красно-бурое окрашивание, характерное для ферроцианида меди, должно отсутствовать. В противном случае промывание продолжают.

Раствор, собранный в мерной колбе и содержащий всю элюированную медь(II), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

3) *Определение меди(II)*. В колбу для титрования отбирают пипеткой 2 мл раствора из мерной колбы, содержащей медь(II), прибавляют 2 мл 10%-ного раствора иодида калия KI, накрывают колбу стеклом и оставляют в темном месте на ~10 минут. Выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски титруемого раствора, после чего прибавляют 0,5 мл свежеприготовленного раствора крахмала (титруемый раствор сразу синее) и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Проводят 3—5 параллельных определений и рассчитывают массу меди(II) $m(Cu)$ в исходном анализируемом растворе:

$$n(Cu) = n(I_2) = n(Na_2S_2O_3), \\ c(Cu)V(Cu) = c(Na_2S_2O_3)V(Na_2S_2O_3),$$

$$c(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{Cu})},$$

$$m(\text{Cu}) = c(\text{Cu})M(\text{Cu})V_k,$$

где $n(\text{Cu})$, $n(1/2\text{I}_2)$ и $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — количество эквивалентов меди, иода и тиосульфата натрия соответственно; $c(\text{Cu})$ и $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — молярная концентрация меди в мерной колбе на 50 мл и стандартного раствора тиосульфата натрия соответственно; $V(\text{Cu}) = 2$ мл = 0,002 л; $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — объем стандартного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование; $M(\text{Cu}) = 63,546$ — молярная масса меди, $V_k = 50$ мл = 0,050 л.

Массу меди рассчитывают в граммах с точностью до трех значащих цифр.

4) *Определение железа(III)* Собранный в мерной колбе на 50 мл раствор сульфосалицилатных комплексов железа(III) фотометрируют на фотоэлектроколориметре, например, на КФК-2, при светофильтре 400 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно дистиллированной воды (раствор сравнения).

Определение проводят по методу одного стандарта. Стандартный раствор сульфосалицилатных комплексов железа(III) готовят в мерной колбе на 50 мл. Для этого пипеткой вносят в колбу 2 мл раствора соли железа(III), содержащего 0,10 мг/мл железа(III), прибавляют 10 мл дистиллированной воды, 5 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10%-ного водного аммиака, доводят объем колбы до метки дистиллированной водой и перемешивают. Измеряют последовательно оптическую плотность анализируемого и стандартного растворов в одной и той же кювете в одинаковых условиях. По полученным данным рассчитывают массу $m(\text{Fe})$ железа(III) в исходном анализируемом растворе:

$$m(\text{Fe}) = m_s \frac{A}{A_s}, \text{ мг},$$

где $m_s = 0,20$ мг — масса железа(III) в стандартном растворе объемом 50 мл; A и A_s — оптическая плотность измеряемого и стандартного растворов соответственно. Массу железа рассчитывают в мг с точностью до двух значащих цифр.

2. *Расчеты результатов ГЖХ-анализа с использованием метода внутренней нормализации.* Лекарственный препарат, состоящий из d,l-ментола и изо-d,l-ментола с незначительной примесью нео-d,l-ментола, проанализировали методом ГЖХ на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором при следующих условиях хроматографирования: колонка из нержавеющей стали длиной $L = 3000$ мм с внутренним диаметром 3 мм; неподвижная жидкая фаза — полиэтиленгликольадипинат, нанесенный на твердый носитель из хромосорба; газ-носитель — гелий, скорость потока газа-носителя 60 мл/мин; температура испарителя

220 ± 5 °С, колонки — 125 ± 5 °С; объем вводимой пробы (раствор смеси в 95%-ном этаноле в соотношении 1:1) от 0,5 до 1 мкл; продолжительность анализа — до 30 мин.

На хроматограмме (рис. 9.9), полученной в указанных условиях, имеются 3 пика разделенных компонентов смеси со следующими характеристиками (l , $a_{1/2}$ и h — соответственно расстояние удерживания, полуширина пика и его высота, измеренные в мм), представленными во 2—4 столбцах нижеследующей таблицы:

Компонент смеси	l , мм	$a_{1/2}$, мм	h , мм	n	H , мм	R_s	W , %
нео-d,l-ментол	81	3	2	4042	0,742	2,36	0,59
d,l-ментол	97,5	4	198	3295	0,910		78,26
изо-d,l-ментол	107	4	53,5	3968	0,756	1,19	21,15

Требуется рассчитать параметры, характеризующие эффективность колонки, — число теоретических тарелок n ; высоту, эквивалентную теоретической тарелке, — H ; степень разделения R_s , а также массовую долю W каждого компонента смеси в процентах (методом внутренней нормализации).

Решение. 1) По данным, полученным для пика каждого компонента, рассчитаем параметры, характеризующие эффективность хроматографической колонки, и сведем их в вышеприведенную таблицу (5—7 столбцы).

а) Степень разделения R_1 и R_2 двух пар — нео-d,l-ментола и d,l-ментола рассчитаем по формуле (9.8), заменив время удерживания τ на расстояние удерживания l , мм:

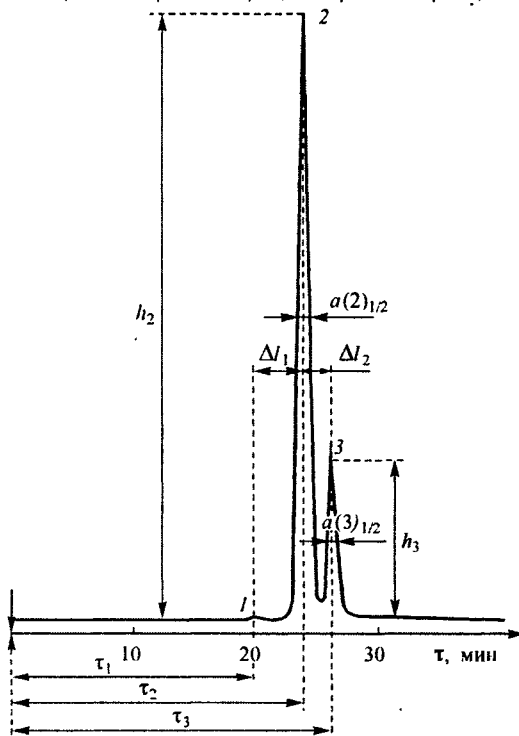


Рис. 9.9. ГЖ-хроматограмма смеси нео-dl-ментола (1), d,l-ментола (2) и изо-d,l-ментола (3). Пик растворителя (этанола), а также высота и полуширина пика 1 не указаны

$$R_1 = \frac{\Delta l_1}{a(1)_{1/2} + a(2)_{1/2}} = \frac{97,5 - 81}{3 + 4} = 2,36,$$

$$R_2 = \frac{\Delta l_2}{a(2)_{1/2} + a(3)_{1/2}} = \frac{107 - 97,5}{4 + 4} = 1,19,$$

где Δl_1 и Δl_2 — разность расстояний удерживания для первой и второй пары компонентов соответственно; $a(1)_{1/2}$ и $a(2)_{1/2}$ и $a(3)_{1/2}$ — полуширины пиков нео-d,l-ментола, d,l-ментола и изо-d,l-ментола соответственно. Полученные значения степени разделения больше единицы; следовательно, пики всех трех компонентов разделяются.

б) Число теоретических тарелок n вычислим по формуле (9.11), а высоту, эквивалентную теоретической тарелке, H — по формуле (9.12) для каждого компонента смеси, заменив время удерживания τ на расстояние удерживания l , мм.

Для нео-d,l-ментола:

$$n = 5,545 \left(\frac{8,1}{3} \right)^2 = 4042, \quad H = \frac{3000}{4042} = 0,742 \text{ мм.}$$

Для d,l-ментола:

$$n = 5,545 \left(\frac{97,5}{4} \right)^2 = 3295, \quad H = \frac{3000}{3295} = 0,910 \text{ мм.}$$

Для изо-d,l-ментола:

$$n = 5,545 \left(\frac{107}{4} \right)^2 = 3968, \quad H = \frac{3000}{3968} = 0,756 \text{ мм.}$$

2) Массовую долю W каждого компонента в процентах рассчитаем по формуле (9.15), воспользовавшись методом внутренней нормализации. Для этого вначале вычислим площадь каждого пика, приближенно считая пики равнобедренными треугольниками.

Для нео-d,l-ментола:

$$S_1 = a(1)_{1/2} h_1 = 3 \cdot 2 = 6 \text{ мм}^2.$$

Для d,l-ментола:

$$S_2 = a(2)_{1/2} h_2 = 4 \cdot 198 = 792 \text{ мм}^2.$$

Для изо-d,l-ментола:

$$S_3 = a(3)_{1/2} h_3 = 4 \cdot 53,5 = 214 \text{ мм}^2.$$

Сумма площадей всех трех пиков равна:

$$\Sigma S_i = 6 + 792 + 214 = 1012 \text{ мм}^2.$$

Массовая доля в процентах равна:

для нео-d,l-ментола

$$W_1 = \frac{S_1}{\sum S_i} \cdot 100\% = \frac{6}{1012} \cdot 100\% = 0,59\%;$$

для d,l-ментола

$$W_2 = \frac{S_2}{\sum S_i} \cdot 100\% = \frac{792}{1012} \cdot 100\% = 78,26\%;$$

для изо-d,l-ментола

$$W_3 = \frac{S_3}{\sum S_i} \cdot 100\% = \frac{214}{1012} \cdot 100\% = 21,15\%.$$

Полученные данные представлены в вышеприведенной таблице (последний столбец).

3. Расчет содержания вещества по результатам ГЖХ-анализа с использованием внутреннего стандарта. Примеси остаточного растворителя — изопропанола — в лекарственном препарате амиодарон определяют методом ГЖХ с использованием внутреннего стандарта — *n*-пропанола. Для расчетов используют формулу

$$\frac{S_{\text{ст}}}{S_x} = k \frac{m_{\text{ст}}}{m_x},$$

где $S_{\text{ст}}$ и S_x — площади пиков на хроматограмме, относящихся к стандарту (*n*-пропанолу) и определяемому веществу (изопропанолу); $m_{\text{ст}}$ и m_x — масса стандарта и определяемого вещества в анализируемой пробе; k — поправочный коэффициент.

Для нахождения поправочного коэффициента провели хроматографирование 5 эталонных смесей с точно известным содержанием *n*-пропанола и изопропанола, измерили площади их пиков и по вышеприведенной формуле рассчитали среднее значение поправочного коэффициента, оказавшееся равным $k = 2,56$.

Для определения содержания изопропанола в анализируемом препарате амиодарона навеску 0,3000 г препарата растворили в 3 мл раствора внутреннего стандарта — *n*-пропанола в ледяной уксусной кислоте с содержанием *n*-пропанола 0,0002 г/мл и получили испытуемый раствор. Отбрали микрошприцем 3 мкл испытуемого раствора, ввели в испаритель хроматографа и провели хроматографирование. По хроматограмме измерили площади пиков $S_{\text{ст}} = 24$, $S_x = 21$ (в одинаковых единицах измерения).

Требуется определить содержание примеси изопропанола в амиодароне в процентах. Регламентируемое содержание данной примеси в препарате — не более 0,5%.

Решение. Найдем массу m_x изопропанола в испытуемой пробе объемом 3 мкл, воспользовавшись вышеприведенной формулой:

$$m_x = km_{\text{ст}} \frac{S_x}{S_{\text{ст}}} = 2,56m_{\text{ст}} \frac{21}{24} = 2,24m_{\text{ст}}.$$

Масса стандарта в пробе объемом 3 мкл равна:

$$m_{\text{ст}} = 3 \cdot 0,0002 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ г.}$$

Тогда:

$$m_x = 2,24 \cdot 6 \cdot 10^{-7} = 1,344 \cdot 10^{-6} \text{ г.}$$

Масса изопропанола m в испытуемом растворе (т.е. в навеске препарата 0,3000 г) объемом 3 мл, очевидно, в 1000 раз больше (1 мл = 1000 мкл):

$$m = 1000m_x = 1,344 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Теперь рассчитаем содержание W в процентах примеси изопропанола в навеске препарата массой 0,3000 г:

$$W = \frac{m}{0,3000} \cdot 100 = \frac{1,344 \cdot 10^{-3}}{0,3000} \cdot 100 = 0,45\%,$$

что укладывается в рамки регламентируемого содержания изопропанола в препарате амиодарона.

9.4.2. Задачи

1. Провели разделение смеси, включающей α -токоферилацетат и изофитол, на капиллярной хроматографической колонке длиной $L = 20$ м. Полученные пики α -токоферилацетата и изофитола на хроматограмме характеризуются следующими параметрами (l — расстояние удерживания, $a_{1/2}$ — полуширина пика, выраженные в одинаковых единицах измерения): α -токоферилацетат: $l = 153$, $a_{1/2} = 2,5$; изофитол: $l = 61$; $a_{1/2} = 1$. Охарактеризуйте эффективность капиллярной колонки, рассчитав число теоретических тарелок n и величину, эквивалентную теоретической тарелке, — ВЭТТ. *Ответ:* по α -токоферилацетату $n = 20768$, ВЭТТ = 0,96 мм; по изофитолу $n = 20633$, ВЭТТ = 0,97 мм.

2. При анализе методом паровфазной ГЖХ лекарственного препарата каметон, включающего камфору и ментол, в колонках с двумя различными жидкими НФ — полярной органической фазой ПЭГ-20 М и водным раствором NaCl — получили хроматограммы, на которых пики камфоры и ментола характеризуются такими параметрами, выраженными в одних и тех же единицах измерения:

НФ	Ментол		Камфора	
	l	$a_{1/2}$	l	$a_{1/2}$
ПЭГ-20 М	12	1,5	10	0,75
Вода — NaCl	31	10	8	2

Рассчитайте степень разделения R , ментола и камфоры на обоих НФ. Сделайте вывод о том, на какой НФ компоненты смеси разделяются полностью. *Ответ:* для ПЭГ-20 М $R_s = 0,75$; для водно-солевой фазы $R_s = 1,92$.

3. Рассчитайте число теоретических тарелок n , величину ВЭТТ, степень разделения R , и массовую долю W в процентах (методом внутренней нормализации) при ГЖХ-разделении смеси изопропанола и n -пропанола в наполненной колонке длиной 1000 мм, если на хроматограмме получены следующие характеристики пиков разделяемых компонентов (l — расстояние удерживания, h и $a_{1/2}$ — высота и полуширина пиков соответственно), выраженные в одних и тех же единицах измерения: для изопропанола $l = 17,5$, $h = 52,5$, $a_{1/2} = 2,5$; для n -пропанола $l = 32,5$, $h = 40$, $a_{1/2} = 3,75$. *Ответ:* для изопропанола $n = 272$, ВЭТТ = 3,68 мм, $W = 46,67\%$; для n -пропанола $n = 417$, ВЭТТ = 2,40 мм, $W = 53,33\%$; $R_s = 2,4$.

4. Провели ГЖХ-анализ смеси, состоящей из ацетона, бензола и гексана, с использованием наполненной колонки длиной $L = 1000$ мм, на полученной хроматограмме определили характеристики пиков всех трех компонентов — расстояние удерживания l , высоту h , полуширину $a_{1/2}$ пика и нашли:

Компонент	l , мм	h , мм	$a_{1/2}$
Ацетон	35	87	4
Гексан	48	104	4
Бензол	58	164	6

Рассчитайте параметры, характеризующие эффективность хроматографической колонки, — число теоретических тарелок n , величину ВЭТТ. Вычислите степень разделения R , двух пар компонентов: ацетон—гексан и гексан—бензол. Определите массовую долю W (в процентах) каждого компонента в смеси методом внутренней нормализации. *Ответ:* для ацетона $n = 425$, ВЭТТ = 2,35 мм, $W = 19,9\%$; для гексана $n = 3748$, ВЭТТ = 0,27 мм, $W = 23,8\%$; для бензола $n = 4143$, ВЭТТ = 0,24 мм, $W = 56,3\%$; степень разделения ацетон—гексан — 1,63, гексан—бензол — 1,0.

5. При хроматографировании (с целью выбора внутреннего стандарта для определения витамина E) методом капиллярной ГЖХ смеси витамина E , сквалана, себацината и цетилпальмитата с использованием стеклянной хроматографической колонки длиной $L = 20$ м получены следующие характеристики пиков на хроматограмме (l — расстояние удерживания, h и $a_{1/2}$ — высота и полуширина пика):

Компонент смеси	l , мм	h , мм	$a_{1/2}$, мм
Сквалан	19	177	1
Себацинат	26	179	1
Витамин E	62	185	1,8
Цетилпальмитат	93	160	2,4

Рассчитайте степень разделения R , сквалана, себацината и цетилпальмитата с витамином E и массовую долю W (в процентах) каждого компонента в смеси (методом внутренней нормализации). *Ответ:* сквалан: $R_s = 15,4$, $W = 16,50\%$; себацинат: $R_s = 12,9$, $W = 16,68\%$; цетилпальмитат: $R_s = 7,4$, $W = 35,19\%$; витамин E : $W = 31,03\%$.

6. Для определения содержания α -токоферилацетата в анализируемом растворе методом капиллярной ГЖХ с использованием внутреннего стандарта — сквалана вначале приготовили 5 модельных смесей — растворов с различным заданным отношением $m_{\text{ст}}/m$ масс сквалана $m_{\text{ст}}$ и α -токоферилацетата m , провели хроматографирование проб этих растворов, измерили отношение $S_{\text{ст}}/S$ площадей пиков сквалана $S_{\text{ст}}$ и α -токоферилацетата S и получили следующие результаты:

$m_{\text{ст}}/m$	0,172	0,232	0,262	0,301	0,326
$S_{\text{ст}}/S$	0,224	0,300	0,342	0,388	0,419

Затем в тех же условиях провели хроматографирование пробы анализируемого раствора, содержащего неизвестную массу m_x α -токоферилацетата и известную массу $m_{\text{ст}}$ сквалана, измерили отношение площадей пиков внутреннего стандарта и α -токоферилацетата $S_{\text{ст}}/S = 0,285$. Рассчитайте по данным, приведённым в таблице, среднее значение поправочного коэффициента k в уравнении

$$\frac{S_{\text{ст}}}{S} = k \frac{m_{\text{ст}}}{m},$$

стандартное отклонение S среднего (при объеме выборки $n = 5$ и доверительной вероятности $P = 0,95$) и массу m_x α -токоферилацетата в анализируемом растворе, если масса сквалана в анализируемом растворе, из которого отбиралась проба для анализа, составляла $m_{\text{ст}} = 10$ мг. *Ответ:* $k = 1,295$; $s = 0,0200$; $m_x = 45,44$ мг.

7. Анализируемый раствор содержит неизвестную массу m_x α -токоферилацетата и 10 мг внутреннего стандарта — себацината. Для определения массы α -токоферилацетата методом капиллярной ГЖХ приготовили 5 модельных растворов с заданным отношением массы $m_{\text{ст}}$ внутреннего стандарта и массы m α -токоферилацетата, провели хроматографирование проб этих модельных растворов, измерили на хроматограммах отношение площадей $S_{\text{ст}}/S$ пиков внутреннего стандарта и α -токоферилацетата и получили следующие результаты:

$m_{\text{ст}}/m$	0,248	0,307	0,354	0,378	0,503
$S_{\text{ст}}/S$	0,212	0,264	0,305	0,319	0,427

Из анализируемого раствора отобрали пробу, провели ее хроматографирование в тех же условиях, в которых записывали хроматограммы модельных растворов, измерили отношение $S_{\text{ст}}/S_x$ площадей пиков внутреннего стандарта и α -токоферилацетата и нашли $S_{\text{ст}}/S_x = 0,360$. По полученным данным постройте градуировочный график в координатах $S_{\text{ст}}/S$ — $m_{\text{ст}}/m$, найдите по графику отношение $m_{\text{ст}}/m_x$ и рассчитайте массу m_x . По тем же данным найдите среднее значение поправочного коэффициента k в уравнении $S_{\text{ст}}/S = km_{\text{ст}}/m$, стандартное отклонение s среднего (при объеме выборке, равном 5, и доверительной вероятности 0,95). С использованием поправочного коэффициента рассчитайте отношение $m_{\text{ст}}/m_x$ и массу m_x α -токоферилацетата в анализируемом растворе. *Ответ:* $k = 0,854$, $s = 0,0192$, $m_{\text{ст}}/m_x = 0,422$, $m_x = 23,7$ мг.

8. При ГЖХ-анализе препарата Аевит — 10%-ного масляного раствора смеси витаминов А и Е — на хроматограмме зафиксировали 6 пиков со следующими

характеристиками (высота пика h и его полуширина $a_{1/2}$ выражены в одинаковых единицах измерения):

№ /№ пика	1	2	3	4	5	6
h	78	4	5	10	3	137
$a_{1/2}$	2,5	4	2	2	2	2,5

Пики 1 и 6 относятся к витаминам A и E соответственно, пики 2—5 — к примесям. Рассчитайте методом внутренней нормализации массовую долю (в процентах) витаминов A и E , а также суммы примесей в препарате, если 90% массы препарата составляет масляная основа, а 10% массы — сумма обоих витаминов и примесей. *Ответ:* витамин A — 3,31%, витамин E — 5,81%, сумма примесей — 0,88%.

Высокие цели, хотя бы невыполненные,
дороже низких целей, хотя бы достигнутых.

*Иоганн Вольфганг Гете (1749—1832) —
великий немецкий поэт и мыслитель*

Глава 10

Электрохимические методы анализа

10.1. Общие понятия. Классификация электрохимических методов анализа

Электроаналитическая химия включает электрохимические методы анализа, основанные на электродных реакциях и на переносе электричества через растворы.

Применение электрохимических методов в количественном анализе базируется на использовании зависимостей величин измеряемых параметров электрохимических процессов (разность электрических потенциалов, ток, количество электричества) от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе, участвующего в данном электрохимическом процессе. Электрохимические процессы — такие процессы, которые сопровождаются одновременным протеканием химических реакций и изменением электрических свойств системы, которую в подобных случаях можно назвать *электрохимической системой*. В аналитической практике электрохимическая система обычно содержит *электрохимическую ячейку*, включающую сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

Классификация электрохимических методов анализа. Электрохимические методы анализа классифицируют по-разному.

Классификация, основанная на учете природы источника электрической энергии в системе. Различают две группы методов.

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

б) *Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала.* К таким методам относятся:

кондуктометрический анализ — основан на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации;

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

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

электрогравиметрический анализ — основан на измерении массы продукта электрохимической реакции.

Классификация по способу применения электрохимических методов. Различают прямые и косвенные методы.

а) Прямые методы. Измеряют электрохимический параметр как известную функцию концентрации раствора и по показанию соответствующего измерительного прибора находят содержание определяемого вещества в растворе.

б) Косвенные методы — это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы.

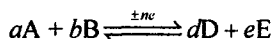
В соответствии с данной классификацией различают, например, *прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование, прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование* и т.д.

10.2. Потенциометрический анализ (потенциометрия)

10.2.1. Принцип метода

Потенциометрический анализ (потенциометрия) основан на измерении ЭДС и электродных потенциалов как функции концентрации анализируемого раствора.

Если в электрохимической системе — в гальваническом элементе — на электродах протекает реакция



с переносом n электронов, то уравнение Нернста для ЭДС E этой реакции имеет вид:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(D)^d a(E)^e}{a(A)^a a(B)^b}, \quad (10.1)$$

где, как обычно, E^0 — стандартная ЭДС реакции (разность стандартных электродных потенциалов), R — газовая постоянная, T — абсолютная

температура, при которой протекает реакция, F — число Фарадея; $a(A)$, $a(B)$, $a(D)$ и $a(E)$ — активности реагентов — участников реакции. Уравнение (10.1) справедливо для ЭДС обратимо работающего гальванического элемента.

Для комнатной температуры уравнение (10.1) можно представить в форме

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(D)^d a(E)^c}{a(A)^a a(B)^b}. \quad (10.2)$$

В условиях, когда активности реагентов приблизительно равны их концентрации, уравнение (10.1) переходит в уравнение (10.3):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(D)^d c(E)^c}{c(A)^a c(B)^b}, \quad (10.3)$$

где $c(A)$, $c(B)$, $c(E)$, $c(D)$ — концентрации реагентов. Для комнатной температуры это уравнение можно представить в виде (10.4):

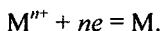
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(D)^d c(E)^c}{c(A)^a c(B)^b}, \quad (10.4)$$

При потенциометрических измерениях в электрохимической ячейке используют два электрода: *индикаторный электрод*, потенциал которого зависит от концентрации определяемого (потенциалопределяющего) вещества в анализируемом растворе, и *электрод сравнения*, потенциал которого в условиях проведения анализа остается постоянным. Поэтому величину ЭДС, определяемую уравнениями (10.1)–(10.4), можно считать как разность реальных потенциалов этих двух электродов.

В потенциометрии используют электроды следующих типов: электроды первого, второго рода, окислительно-восстановительные, мембранные электроды.

Электроды первого рода — это электроды, обратимые по катиону, общему с материалом электрода. Различают три разновидности электродов первого рода.

а) Металл M , погруженный в раствор соли того же металла. На поверхности таких электродов протекает обратимая реакция:



Реальный потенциал такого электрода первого рода зависит от активности $a(M^{n+})$ катионов металла и описывается уравнениями (10.5)–(10.8).

В общем случае для любой температуры:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+}). \quad (10.5)$$

Для комнатной температуры:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(M^{n+}). \quad (10.6)$$

При малых концентрациях $c(M^{n+})$, когда активность $a(M^{n+})$ катионов металла приблизительно равна их концентрации:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c(M^{n+}). \quad (10.7)$$

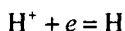
Для комнатной температуры:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c(M^{n+}). \quad (10.8)$$

б) Газовые электроды, например, водородный электрод, в том числе и стандартный водородный электрод. Потенциал обратимо работающего газового водородного электрода определяется активностью ионов водорода, т.е. величиной рН раствора, и при комнатной температуре равен:

$$E = E^0 + 0,059 \lg a(H_3O^+) = 0,059 \lg a(H_2O^+) = -0,059 \text{pH},$$

поскольку для водородного электрода стандартный потенциал принимается равным нулю ($E^0 = 0$), а в соответствии с электродной реакцией



число электронов, участвующих в этой реакции, равно единице: $n = 1$.

в) Амальгамные электроды, представляющие собой амальгаму металла, погруженную в раствор, содержащий катионы того же металла. Потенциал таких электродов первого рода зависит от активности $a(M^{n+})$ катионов металла в растворе и активности $a(M)$ металла в амальгаме:

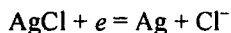
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(M^{n+})}{a(M)}.$$

Амальгамные электроды обладают высокой обратимостью.

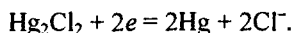
Электроды второго рода обратимы по аниону. Различают следующие виды электродов второго рода.

а) Металл, поверхность которого покрыта малорастворимой солью этого же металла, погруженный в раствор, содержащий анионы, входящие в состав этой малорастворимой соли. Примером могут служить хлорсеребряный электрод $Ag|AgCl, KCl$ или каломельный электрод $Hg|Hg_2Cl_2, KCl$.

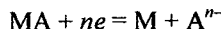
Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой малорастворимой в воде солью $AgCl$, погруженной в водный раствор хлорида калия. На хлорсеребряном электроде протекает обратимая реакция



Каломельный электрод состоит из металлической ртути, покрытой пастой малорастворимого хлорида ртути(II) Hg_2Cl_2 — каломели, контактирующей с водным раствором хлорида калия. На каломельном электроде протекает обратимая реакция



Реальный потенциал электродов второго рода зависит от активности анионов и для обратимо работающего электрода, на котором протекает реакция



описывается уравнениями Нернста (10.9)—(10.12).

В общем случае при любой приемлемой температуре T :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a(\text{A}^{n-}). \quad (10.9)$$

Для комнатной температуры:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg a(\text{A}^{n-}). \quad (10.10)$$

Для условий, в которых активность анионов приблизительно равна их концентрации $c(\text{A}^{n-})$:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln c(\text{A}^{n-}), \quad (10.11)$$

Для комнатной температуры:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg c(\text{A}^{n-}). \quad (10.12)$$

Так, например, реальные потенциалы E_1 и E_2 соответственно хлор-серебряного и каломельного электродов при комнатной температуре можно представить в виде:

$$E_1 = E_1^0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-),$$

$$E_2 = E_2^0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-).$$

В последнем случае в электродной реакции участвуют 2 электрона ($n = 2$) и образуются также 2 хлорид-иона, поэтому множитель при логарифме равен также 0,059.

Электроды второго рода рассмотренного вида обладают высокой обратимостью и стабильны в работе, поэтому их часто используют в качестве электродов сравнения, способных устойчиво поддерживать постоянное значение потенциала.

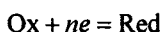
б) Газовые электроды второго рода, например, хлорный электрод $\text{Pt}, \text{Cl}_2 | \text{KCl}$. Газовые электроды второго рода в количественном потенциометрическом анализе применяются редко.

Окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного материала (платина, золото, вольфрам, титан, графит и др.), погруженного в раствор, содержащий окисленную Ox и восстановленную Red формы данного вещества. Существуют две разновидности окислительно-восстановительных электродов:

а) электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода, например, $\text{Pt} \mid \text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2, \text{Pt} \mid \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и т.д.;

б) электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода, например, хингидронный электрод.

На окислительно-восстановительном электроде, потенциал которого не зависит от активности ионов водорода, протекает обратимая реакция



Реальный потенциал такого окислительно-восстановительного электрода зависит от активности окисленной и восстановленной форм данного вещества и для обратимо работающего электрода описывается, в зависимости от условий (по аналогии с вышерассмотренными потенциалами), уравнениями Нернста (10.13)—(10.16):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \quad (10.13)$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \quad (10.14)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}, \quad (10.15)$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}, \quad (10.16)$$

где все обозначения — традиционные.

Если в электродной реакции участвуют ионы водорода, то их активность (концентрацию) учитывают в соответствующих уравнениях Нернста для каждого конкретного случая.

Мембранные, или ион-селективные, электроды — электроды, обратимые по тем или иным ионам (катионам или анионам), сорбируемым твердой или жидкой мембраной. Реальный потенциал таких электродов зависит от активности тех ионов в растворе, которые сорбируются мембраной.

Мембранные электроды с твердой мембраной содержат очень тонкую мембрану, по обе стороны которой находятся разные растворы, содержащие одни и те же определяемые ионы, но с неодинаковой концентрацией: раствор (стандартный) с точно известной концентрацией определяемых ионов и анализируемый раствор с неизвестной концентрацией определяемых ионов. Вследствие различной концентрации ионов в обоих

растворах ионы на разных сторонах мембраны сорбируются в неодинаковых количествах, неодинаков и возникающий при сорбции ионов электрический заряд на разных сторонах мембраны. Как результат возникает мембранная разность потенциалов.

Теория мембранных ион-селективных электродов разработана довольно подробно.

Определение ионов с применением мембранных ион-селективных электродов называют *ионометрией*.

Как уже говорилось выше, при потенциометрических измерениях электрохимическая ячейка включает два электрода — индикаторный электрод и электрод сравнения. Величина ЭДС, генерируемой в ячейке, равна разности потенциалов этих двух электродов. Поскольку потенциал электрода сравнения в условиях проведения потенциометрического определения остается постоянным, то ЭДС зависит только от потенциала индикаторного электрода, т.е. от активностей (концентраций) тех или иных ионов в растворе. На этом и основано потенциометрическое определение концентрации данного вещества в анализируемом растворе.

Для потенциометрического определения концентрации вещества в растворе применяют как прямую потенциометрию, так и потенциометрическое титрование, хотя второй способ используется намного чаще первого.

10.2.2. Прямая потенциометрия

Определение концентрации вещества в прямой потенциометрии проводят обычно методом градуировочного графика или методом добавок стандарта.

а) *Метод градуировочного графика*. Готовят серию из 5—7 эталонных растворов с известным содержанием определяемого вещества. Концентрация определяемого вещества и ионная сила в эталонных растворах не должны сильно отличаться от концентрации и ионной силы анализируемого раствора: в этих условиях уменьшаются ошибки определения. Ионную силу всех растворов поддерживают постоянной введением индифферентного электролита. Эталонные растворы последовательно вносят в электрохимическую (потенциометрическую) ячейку. Обычно эта ячейка представляет собой стеклянный химический стакан, в который помещают индикаторный электрод и электрод сравнения.

Измеряют ЭДС эталонных растворов, тщательно промывая дистиллированной водой электроды и стакан перед заполнением ячейки каждым эталонным раствором. По полученным данным строят градуировочный график в координатах ЭДС— $\lg c$, где c — концентрация определяемого вещества в эталонном растворе. Обычно такой график представляет собой прямую линию.

Затем в электрохимическую ячейку вносят (после промывания ячейки дистиллированной водой) анализируемый раствор и измеряют ЭДС ячейки. По градуировочному графику находят $\lg c(X)$, где $c(X)$ — концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе.

б) *Метод добавок стандарта*. В электрохимическую ячейку вносят известный объем $V(X)$ анализируемого раствора с концентрацией $c(X)$ и измеряют ЭДС ячейки. Затем в тот же раствор прибавляют точно измеренный *небольшой* объем стандартного раствора $V(ст)$ с известной, достаточно большой, концентрацией $c(ст)$ определяемого вещества и снова определяют ЭДС ячейки.

Рассчитывают концентрацию $c(X)$ определяемого вещества в анализируемом растворе по формуле (10.17):

$$c(X) = c(ст) \frac{V(ст)}{V(X) + V(ст)} \left[10^{n\Delta E / 0,059} - \frac{V(X)}{V(X) + V(ст)} \right]^{-1}, \quad (10.17)$$

где ΔE — разность двух измеренных значений ЭДС, n — число электронов, участвующих в электродной реакции.

Применение прямой потенциометрии. Метод применяется для определения концентрации ионов водорода (рН растворов), анионов, ионов металлов (ионометрия).

Большую роль при использовании прямой потенциометрии играют выбор подходящего индикаторного электрода и точное измерение равновесного потенциала.

При определении рН растворов в качестве индикаторных используют электроды, потенциал которых зависит от концентрации ионов водорода: стеклянный, водородный, хингидронный и некоторые другие. Чаше применяют мембранный стеклянный электрод, обратимый по ионам водорода. Потенциал такого стеклянного электрода определяется концентрацией ионов водорода, поэтому ЭДС цепи, включающей стеклянный электрод в качестве индикаторного, описывается при комнатной температуре уравнением

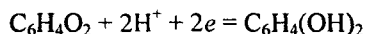
$$E = K + 0,059\text{pH},$$

где постоянная K зависит от материала мембраны, природы электрода сравнения. Стеклянный электрод позволяет определять рН в интервале рН = 0—10 (чаще — в диапазоне рН = 2—10) и обладает высокой обратимостью и стабильностью в работе.

Хингидронный электрод, часто применявшийся ранее, — это окислительно-восстановительный электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов водорода. Он представляет собой платиновую проволоку, погруженную в раствор кислоты (обычно HCl), насыщенный хингидроном — эквимолекулярным соединением хинона с гидрохиноном состава $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ (темно-зеленый порошок, малорастворимый в

воде). Схематическое обозначение хингидронного электрода: Pt | хингидрон, HCl.

На хингидронном электроде протекает окислительно-восстановительная реакция



Потенциал хингидронного электрода при комнатной температуре описывается формулой

$$E = E^0 - 0,059\text{pH}.$$

Хингидронный электрод позволяет измерять pH растворов в интервале pH = 0—8,5. При pH < 0 хингидрон гидролитически расщепляется: при pH > 8,5 гидрохинон, являющийся слабой кислотой, вступает в реакцию нейтрализации.

Хингидронный электрод нельзя применять в присутствии сильных окислителей и восстановителей.

Мембранные ион-селективные электроды используют, как уже отмечалось выше, в ионометрии в качестве индикаторных для определения различных катионов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} и др.) и анионов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.).

К достоинствам прямой потенциометрии относятся простота и быстрота проведения измерений, для измерений требуются небольшие объемы растворов.

10.2.3. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование — способ определения объема титранта, затраченного на титрование определяемого вещества в анализируемом растворе, путем измерения ЭДС (в процессе титрования) с помощью гальванической цепи, составленной из индикаторного электрода и электрода сравнения. При потенциометрическом титровании анализируемый раствор, находящийся в электрохимической ячейке, титруют подходящим титрантом, фиксируя конец титрования по резкому изменению ЭДС измеряемой цепи — потенциала индикаторного электрода, который зависит от концентрации соответствующих ионов и резко изменяется в точке эквивалентности.

Измеряют изменение потенциала индикаторного электрода в процессе титрования в зависимости от объема прибавленного титранта. По полученным данным строят кривую потенциометрического титрования и по этой кривой определяют объем израсходованного титранта в ТЭ.

При потенциометрическом титровании не требуется использование индикаторов, изменяющих окраску вблизи ТЭ.

Электродную пару (электрод сравнения и индикаторный электрод) составляют так, чтобы потенциал индикаторного электрода зависел от концентрации ионов, участвующих или образующихся в реакции, протекающей при титровании. Потенциал электрода сравнения во время титрования должен оставаться постоянным. Оба электрода устанавливают непосредственно в электрохимической ячейке или же помещают в отдельные сосуды с токопроводящими растворами (индикаторный электрод — в анализируемый раствор), которые соединяют электролитическим мостиком, заполненным индифферентным электролитом.

Титрант прибавляют равными порциями, каждый раз измеряя разность потенциалов. В конце титрования (вблизи ТЭ) титрант прибавляют по каплям, также измеряя разность потенциалов после прибавления очередной порции титранта.

Разность потенциалов между электродами измеряют, используя высокоомные потенциометры.

Кривые потенциометрического титрования. Кривая потенциометрического титрования — графическое изображение изменения ЭДС электрохимической ячейки в зависимости от объема прибавленного титранта.

Кривые потенциометрического титрования строят в различных координатах:

кривые титрования в координатах $E—V(T)$ (иногда такие кривые называют интегральными кривыми титрования);

дифференциальные кривые титрования — в координатах $dE/dV—V(T)$ и $d^2E/dV^2—V(T)$;

кривые титрования по методу Грана — в координатах $\Delta V/\Delta E—V(T)$, где E — ЭДС потенциометрической ячейки, V и $V(T)$ — объем прибавленного титранта, ΔE — изменение потенциала, соответствующее прибавлению ΔV титранта.

На рис. 10.1 приведены схематически различные типы кривых потенциометрического титрования.

По построенным кривым титрования определяют объем титранта $V(TЭ)$ в ТЭ, как это показано на рис. 10.1.

Объем титранта $V(TЭ)$, прибавленного в ТЭ, можно определить не только графически, но и расчетным путем по формуле (10.18):

$$V(TЭ) = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{A_1}{A_1 - A_2}, \quad (10.18)$$

где V_1 — объем прибавленного титранта, соответствующий последнему измерению до ТЭ, V_2 — объем прибавленного титранта, соответствующий первому измерению после ТЭ;

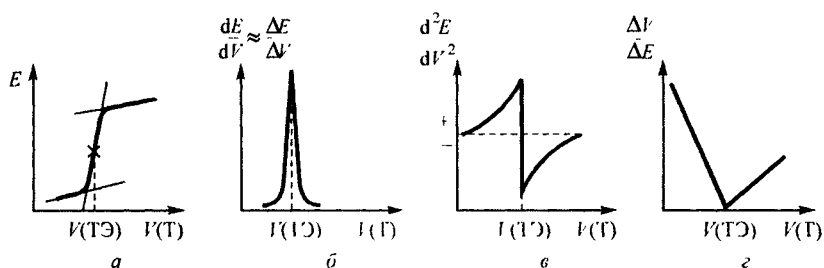


Рис. 10.1. Типы кривых потенциометрического титрования (E — измеряемая ЭДС, $V(T)$ — объем прибавленного титранта, $V(TЭ)$ — объем титранта, прибавленного в точке эквивалентности):

a — кривая титрования в координатах E — $V(T)$, $б, в$ — дифференциальные кривые титрования; $г$ — кривая титрования по методу Грана

$$A_1 = \Delta \left(\frac{\Delta E}{\Delta V_1} \right), \quad A_2 = \Delta \left(\frac{\Delta E}{\Delta V_2} \right).$$

В табл. 10.1 в качестве примера (фармакопейного) приведены результаты определений и расчетов при потенциометрическом титровании.

Таблица 10.1. Пример обработки результатов потенциометрического титрования

V , мл	ΔV , мл	E , мВ	ΔE , мВ	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta(\Delta E/\Delta V) = A$
5,00		250			
	0,10		13	130	
5,10		263			+ 150
	0,10		28	280	
5,20		291			+ 720
	0,10		100	1000	
5,30		391			—450
	0,10		55	550	
5,40		446			—330
	0,10		22	220	
5,50		468			—120
	0,10		10	100	
5,60		478			

Рассчитаем по формуле (10.18) величину $V(TЭ)$ с использованием данных табл. 10.1. Очевидно, что максимальное значение $\Delta E/\Delta V = 1000$. Следовательно, $V_1 = 5,20$ и $V_2 = 5,30$; $A_1 = 720$, $A_2 = -450$. Отсюда:

$$V(TЭ) = 5,20 + (5,30 - 5,20) \frac{720}{720 + 450} = 5,26 \text{ мл.}$$

Применение потенциометрического титрования. Метод универсальный, его можно применять для индикации конца титрования во всех типах титрования: кислотно-основном, окислительно-восстановительном, комплексиметрическом, осадительном, при титровании в неводных средах. В качестве индикаторных используют стеклянный, ртутный, ион-селективные, платиновый, серебряный электроды, а в качестве электродов сравнения — каломельный, хлорсеребряный, стеклянный.

Метод обладает высокой точностью, большой чувствительностью: позволяет проводить титрование в мутных, окрашенных, неводных средах, разделять компоненты смеси в одном анализируемом растворе, например, разделять хлорид- и иодид-ионы при argentометрическом титровании.

Методами потенциометрического титрования анализируют многие лекарственные вещества, например, аскорбиновую кислоту, сульфамидные препараты, барбитураты, алкалоиды и др.

10.3. Кондуктометрический анализ (кондуктометрия)

Основателем кондуктометрического анализа считается немецкий физик и физико-химик Ф.В.Г. Кольрауш (1840—1910), который впервые в 1885 г. предложил уравнение, устанавливающее связь между электропроводностью растворов сильных электролитов и их концентрацией. В середине 40-х гг. XX в. был разработан метод *высокочастотного* кондуктометрического титрования. С начала 60-х гг. XX в. стали использовать кондуктометрические детекторы в жидкостной хроматографии.

10.3.1. Принцип метода. Основные понятия

Кондуктометрический анализ (кондуктометрия) основан на использовании зависимости между электропроводностью (электрической проводимостью) растворов электролитов и их концентрацией.

Об электропроводности растворов электролитов — проводников второго рода — судят на основании измерения их электрического сопротивления в электрохимической ячейке, которая представляет собой стеклянный сосуд (стакан) с двумя впаянными в него электродами, между которыми и находится испытуемый раствор электролита. Через ячейку пропускают переменный электрический ток. Электроды чаще всего изготовляют из металлической платины, которую для увеличения поверхности электродов покрывают слоем губчатой платины путем электрохимического осаждения из растворов платиновых соединений (электроды из платинированной платины).

Во избежание осложнений, связанных с процессами электролиза и поляризации электродов, кондуктометрические измерения проводят в переменном электрическом поле.

Электрическое сопротивление R слоя раствора электролита между электродами, как и электрическое сопротивление проводников первого рода, прямо пропорционально длине (толщине) l этого слоя и обратно пропорционально площади S поверхности электродов:

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\kappa S}, \quad (10.19)$$

где коэффициент пропорциональности ρ называют удельным электрическим сопротивлением, а обратную величину $\kappa = 1/\rho$ — удельной электропроводностью (удельной электрической проводимостью). Так как электрическое сопротивление R измеряют в омах, а толщину l слоя раствора электролита — в см, площадь S поверхности электродов — в см², то удельную электропроводность κ измеряют в единицах Ом⁻¹ · см⁻¹, или, поскольку Ом⁻¹ — это сименс (См), то — в единицах См · см⁻¹.

По физическому смыслу удельная электропроводность — это электрическая проводимость слоя электролита, находящегося между сторонами куба с длиной сторон l см, численно равная току, проходящему через слой раствора электролита с площадью поперечного сечения l см² при градиенте приложенного электрического потенциала l В/см.

Удельная электропроводность зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации раствора, от температуры.

С увеличением концентрации раствора электролита его удельная электропроводность вначале возрастает, затем проходит через максимум, после чего уменьшается. Такой характер изменения удельной электропроводности обусловлен следующими причинами. Вначале с увеличением концентрации электролита возрастает число ионов — токпереносящих частиц — как для сильных, так и для слабых электролитов. Поэтому электропроводность раствора (проходящий через него электрический ток) повышается. Затем по мере роста концентрации раствора увеличиваются его вязкость (понижающая скорости движения ионов) и электростатические взаимодействия между ионами, что препятствует возрастанию электрического тока и при достаточно больших концентрациях способствует его уменьшению.

В растворах слабых электролитов с ростом концентрации понижается степень диссоциации молекул электролита, что приводит к уменьшению числа ионов — токпроводящих частиц — и к понижению удельной электропроводности. В растворах сильных электролитов при высоких концентрациях возможно образование ионных ассоциатов (ионных двойников, тройников и т.п.), что также благоприятствует падению электропроводности.

Суммарное действие вышеуказанных факторов и приводит к описанному изменению характера удельной электропроводности растворов электролитов.

Удельная электропроводность растворов электролитов увеличивается с ростом температуры вследствие понижения вязкости растворов, что приводит к повышению скорости движения ионов, а для слабых электролитов — также и к увеличению степени их ионизации (диссоциации на ионы). Поэтому количественные кондуктометрические измерения *необходимо проводить при постоянной температуре*, термостатируя кондуктометрическую ячейку.

Кроме удельной электропроводности в кондуктометрии используют *эквивалентную электропроводность λ и молярную электропроводность μ* .

По физическому смыслу эквивалентная электропроводность λ — это электрическая проводимость слоя раствора электролита толщиной 1 см, находящегося между одинаковыми электродами с такой площадью, чтобы объем раствора электролита, заключенного между ними, содержал 1 г-экв растворенного вещества. При этом за молярную массу эквивалента принимается молярная масса одинаковых частиц с единичным зарядовым числом («зарядом»), например, H^+ , Br^+ , $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$, $\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$ и т.д.

Таким образом, если удельная электропроводность характеризует электрическую проводимость единичного объема раствора электролита (1 см^3), в котором содержание электролита может быть различным, то эквивалентная электропроводность характеризует электрическую проводимость раствора, содержащего один эквивалент электролита, причем объем раствора может быть различным.

Эквивалентная электропроводность увеличивается с уменьшением концентрации раствора электролита. Максимальное значение эквивалентной электропроводности достигается при бесконечном разбавлении раствора. Эквивалентная электропроводность, как и удельная, возрастает с повышением температуры.

Эквивалентная электропроводность λ связана с удельной электропроводностью κ соотношением (10.20):

$$\lambda = \frac{1000\kappa}{c}, \quad (10.20)$$

где c — молярная концентрация эквивалента, и изменяется в единицах $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ (или $\text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$).

В соответствии с *законом независимого движения ионов* Кольрауша эквивалентная электропроводность раствора электролита *при бесконечном разбавлении* λ_∞ (или λ^0) равна сумме предельных подвижностей катиона λ_+^0 и аниона λ_-^0 , т.е. их подвижностей при бесконечном разбавлении раствора:

$$\lambda_x = \lambda_+^0 + \lambda_-^0. \quad (10.21)$$

Предельная подвижность иона в данном растворителе при заданной температуре — экстраполированная величина. Она является константой, характеризующей электрическую подвижность данного иона.

В табл. 10.2 приведены в качестве примера предельные подвижности некоторых ионов в водных растворах при 25 °С.

Таблица 10.2. Значения предельной подвижности λ^0 некоторых ионов в водных растворах при 25 °С

Катион	$\lambda^0, \text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$	Анион	$\lambda^0, \text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$
H ⁺	349.8	OH ⁻	198,3
Rb ⁺	77.5	$\frac{1}{4}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	111
Cs ⁺	77.2	$\frac{1}{3}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	99,1
NH ₄ ⁺	73.7	$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{2-}$	85
K ⁺	73.5	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	80,8
$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	70	Br ⁻	78,1
$\frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}$	68	I ⁻	76,8
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	63.6	Cl ⁻	76,4
Ag ⁺	62.2	NO ₃ ⁻	71,5
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	59.5	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	69,3
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}$	54	$\frac{1}{4}\text{PO}_4^{3-}$	69
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$	53,5	ClO ₄ ⁻	67,3
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	53	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,11	HCO ₃ ⁻	44,5
Li ⁺	38.68	CH ₃ COO ⁻	40,9

Данные табл. 10.3 иллюстрируют влияние температуры на предельную подвижность ионов в водных растворах, а данные табл. 10.4 — влияние природы растворителя.

Подвижности ионов λ в растворах с конечной концентрацией не являются постоянными и зависят от концентрации раствора (табл. 10.5): с ростом концентрации раствора подвижность ионов уменьшается.

Молярная электропроводность μ раствора электролита определяется аналогично его эквивалентной электропроводности:

$$\mu = \frac{100\kappa}{c}, \quad (10.22)$$

где c — молярная концентрация электролита в растворе. Она измеряется в тех же единицах, что и эквивалентная электропроводность.

Таблица 10.3. Значения предельной подвижности λ^0 некоторых ионов в водных растворах при разных температурах

Ион	λ^0 , См · моль ⁻¹ · см ² при температуре, °С				
	0	18	25	55	100
H ⁺	225	315	349,8	483,1	630
Li ⁺	19,4	32,8	38,5	68,7	115
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	86,8	145
K ⁺	40,7	63,9	73,5	119,2	195
Rb ⁺	43,9	66,5	77,8	124,2	—
Cs ⁺	44	67	77,2	123,6	200
Ag ⁺	33,1	53,5	62,2	—	175
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	31,2	50,7	59,5	—	180
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	34	54,6	63,6	—	195
OH ⁻	105	171	198,3	—	450
Cl ⁻	41	66	76,4	126,4	212
Br ⁻	42,6	68	78,1	127,8	—
I ⁻	41,4	66,5	76,8	125,4	—
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	41	68,4	80	—	260
CH ₃ COO ⁻	20,3	34	40,9	—	130

Таблица 10.4. Значения предельной подвижности λ^0 некоторых ионов в разных растворителях при 25 °С

Ион	λ^0 , См · моль ⁻¹ · см ²				
	Вода	Метанол	Этанол	Ацетон	Нитробензол
H ⁺	349,8	143	59,5	88	23
Na ⁺	50,11	45,2	18,7	80,0	17,2
K ⁺	73,5	52,4	22,0	82,0	19,2
Ag ⁺	62,2	50,3	17,5	88	18,6
Cl ⁻	76,4	52,9	24,3	111,0	17,3
Br ⁻	78,1	55,5	25,8	113,0	19,6

Таблица 10.5. Значения подвижностей ионов λ при различной концентрации растворов c

c , моль/л	λ , См · моль ⁻¹ · см ²						
	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	OH ⁻	Cl ⁻	F ⁻
0,001	314,2	32,5	42,3	63,1	171	65,0	45,5
0,01	307,0	30,1	40,0	60,4	167	61,5	43,2
0,1	294,4	27,5	35,4	55,4	157	55,8	38,0

Уравнения (10.20) и (10.22), связывающие электропроводность раствора электролита с его концентрацией, лежат в основе количественного кондуктометрического анализа.

В кондуктометрическом анализе применяют как прямую кондуктометрию, так и кондуктометрическое титрование.

10.3.2. Прямая кондуктометрия

В прямой кондуктометрии концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерений удельной электропроводности этого раствора. При обработке данных измерений используют два метода: расчетный метод и метод градуировочного графика.

Расчетный метод. В соответствии с уравнением (10.20) молярная концентрация эквивалента c электролита в растворе может быть рассчитана, если известны удельная электропроводность κ и эквивалентная электропроводность λ :

$$c = \frac{1000\kappa}{\lambda}. \quad (10.23)$$

Удельную электропроводность определяют экспериментально на основании измерения электрического сопротивления термостатированной кондуктометрической ячейки.

Эквивалентная электропроводность раствора λ равна сумме подвижностей катиона λ_+ и аниона λ_- :

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-.$$

Если подвижности катиона и аниона известны, то концентрацию c можно рассчитать по формуле (10.24):

$$c = \frac{1000\kappa}{\lambda_+ + \lambda_-}. \quad (10.24)$$

Так поступают при определении методом прямой кондуктометрии концентрации малорастворимого электролита в его насыщенном растворе (сульфаты кальция, бария; галогениды серебра и др.).

Рассмотрим, например, определение растворимости хлорида серебра AgCl в воде, т.е. молярной концентрации насыщенного раствора, методом прямой кондуктометрии при 25 °C.

Согласно формуле (10.24) имеем:

$$c = \frac{1000\kappa}{\lambda(\text{Ag}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}.$$

Удельная электропроводность κ хлорида серебра в водном растворе равна разности определяемых экспериментально удельной электропроводности κ_1 анализируемого раствора хлорида серебра и удельной электропроводности $\kappa(\text{H}_2\text{O})$ чистой воды:

$$\kappa = \kappa_1 - \kappa(\text{H}_2\text{O}).$$

Поскольку растворимость хлорида серебра в воде незначительна, то подвижности катиона серебра и хлорид-иона можно принять равными их предельным подвижностям, т.е. $\lambda(\text{Ag}^+) = \lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 62,2$, $\lambda(\text{Cl}^-) = \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76,4$ (см. табл. 10.2). Тогда

$$c = \frac{1000[\kappa_1 - \kappa(\text{H}_2\text{O})]}{62,2 + 76,4}. \quad (10.24')$$

Метод градуировочного графика. Готовят серию эталонных растворов, каждый из которых содержит точно известную концентрацию определяемого вещества, измеряют их удельную электропроводность при постоянной температуре в термостатируемой кондуктометрической ячейке. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию эталонных растворов, а по оси ординат — значения удельной электропроводности. В соответствии с уравнением (10.24) построенный график в относительно небольшом диапазоне изменения концентраций обычно представляет собой прямую линию.

В широком интервале изменения концентраций, когда подвижности катиона и аниона, входящие в уравнение (10.24), могут заметно изменяться, наблюдаются отклонения от линейной зависимости.

Затем строго в тех же условиях измеряют удельную электропроводность $\kappa(X)$ определяемого электролита в анализируемом растворе с известной концентрацией $c(X)$ и по графику находят искомую величину $c(X)$.

Так определяют, например, содержание бария в баритовой воде — насыщенном растворе гидроксида бария.

Применение прямой кондуктометрии. Методу прямой кондуктометрии присущи простота, высокая чувствительность (до $\sim 10^{-4}$ моль/л), сравнительно малая погрешность определения — до $\pm 2\%$. Однако метод малоселективен.

Прямая кондуктометрия имеет ограниченное применение в анализе. Она используется для определения растворимости малорастворимых электролитов, для контроля качества дистиллированной воды и жидких пищевых продуктов (молока, напитков и др.), для определения общего содержания солей в минеральной, морской, речной воде и в некоторых других случаях.

10.3.3. Кондуктометрическое титрование

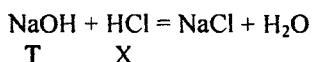
При кондуктометрическом титровании за ходом титрования следят по изменению электропроводности анализируемого раствора, находящегося в кондуктометрической ячейке между двумя инертными электродами (обычно из платинированной платины). По полученным данным вычерчивают кривую кондуктометрического титрования, отражающую зависимость электропроводности титруемого раствора от объема прибавленного титранта. Конечную точку титрования находят чаще всего экстраполяцией участков кривой титрования в области изменения ее наклона. При этом не требуется применение индикаторов, изменяющих окраску вблизи ТЭ.

В кондуктометрическом титровании используют различные типы реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, процессы комплексообразования.

В зависимости от того, какие ионы вступают в реакцию или образуются при протекании реакции, кривые кондуктометрического титрования могут быть различными.

На рис. 10.2 схематически показаны некоторые типы кривых кондуктометрического титрования.

Кривая на рис. 10.2, а соответствует титрованию сильной кислоты сильным основанием, например, хлороводородной кислоты гидроксидом натрия:



В ионном виде:

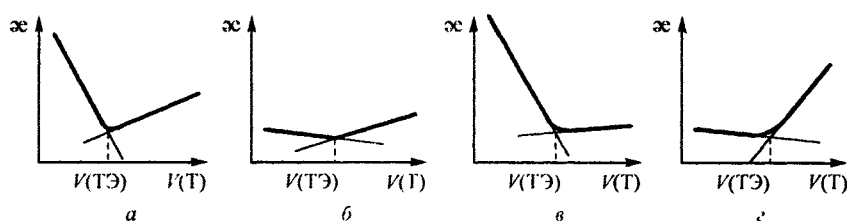
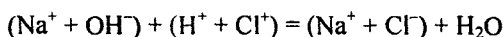


Рис. 10.2. Схематическое изображение некоторых типов кривых кондуктометрического титрования (κ — удельная электропроводность, $V(T)$ — объем прибавленного титранта):

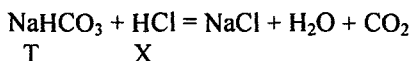
а — титрование раствора сильной кислоты раствором щелочи, б — титруемое вещество и титрант имеют ионы с низкой электрической подвижностью, в — титрование сильной кислоты раствором гидрокарбоната натрия, г — титруемое вещество имеет ионы с малой электрической подвижностью, титрант — с более высокой

По мере титрования кислоты электропроводность титруемого раствора сильно уменьшается, так как в реакции расходуются ионы водорода H^+ с высокой подвижностью. После ТЭ электропроводность титруемого раствора также существенно растет, поскольку подвижность гидроксильных групп, вводимых вместе с титрантом в титруемый раствор, также достаточно высока, хотя и меньше подвижности ионов водорода.

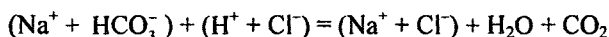
Если излом на кривой титрования получается нечетким, то объем титранта (ТЭ), прибавленного в ТЭ, находят по точке пересечения двух прямых, как показано на рис. 10.2.

Кривая на рис. 10.2, б отвечает такому случаю, когда титруемое вещество и титрант имеют ионы с низкой и близкой по величине подвижностью.

Кривая на рис. 10.2, в иллюстрирует ход титрования сильной кислоты титрантом, имеющим ионы с низкой подвижностью, например, титрование хлороводородной кислоты раствором гидрокарбоната натрия:

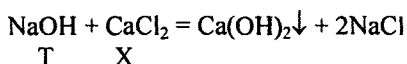


В ионном виде:

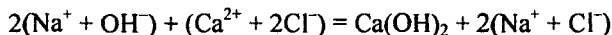


При титровании нейтрализуются ионы водорода с высокой подвижностью, поэтому электропроводность титруемого раствора до ТЭ резко уменьшается. После ТЭ электропроводность раствора несколько повышается за счет ионов прибавляемого избыточного титранта.

Кривая на рис. 10.2, г характерна для титрования веществ, имеющих ионы с малой подвижностью, титрантом, содержащим ионы с высокой подвижностью. Примером может служить титрование раствора хлорида кальция раствором щелочи:



В ионном виде:



При титровании до ТЭ электропроводность титруемого раствора меняется мало, поскольку в реакции расходуются катионы кальция, но в растворе появляются катионы натрия. После ТЭ электропроводность раствора увеличивается за счет гидроксид-ионов с высокой подвижностью, вводимых в титруемый раствор вместе с избыточным титрантом.

Применение кондуктометрического титрования. Метод кондуктометрического титрования обладает рядом достоинств. Титрование можно проводить в мутных, окрашенных, непрозрачных средах. Чувствительность

метода довольно высокая — до $\sim 10^{-4}$ моль/л; ошибка определения составляет от 0,1 до 2%. Анализ можно автоматизировать.

К недостаткам метода относится малая селективность.

Понятие о высокочастотном (радиочастотном) кондуктометрическом титровании. За ходом титрования следят с помощью модифицированной переменного-токовой кондуктометрической техники, в которой частота переменного тока может достигать порядка миллиона колебаний в секунду. Обычно электроды помещают (накладывают) на внешней стороне сосуда (кондуктометрической ячейки) для титрования, так что они не соприкасаются с титруемым раствором.

По результатам измерений вычерчивают кривую кондуктометрического титрования. Конечную точку титрования находят экстраполяцией участков кривой титрования в области изменения ее наклона.

10.4. Полярографический анализ (полярография, прямая вольтамперометрия)

10.4.1. Сущность метода

Полярографический анализ (полярография) основан на использовании следующих зависимостей между электрическими параметрами электрохимической (в данном случае — полярографической) ячейки, к которой прилагается внешний потенциал, и свойствами содержащегося в ней анализируемого раствора.

а) В качественном полярографическом анализе используют связь между величиной приложенного на микроэлектроде внешнего электрического потенциала, при котором наблюдается восстановление (или окисление) анализируемого вещества на микроэлектроде в данных условиях, и природой восстанавливающегося (или окисляющегося) вещества.

б) В количественном полярографическом анализе используют связь между величиной диффузионного электрического тока, устанавливающегося в полярографической ячейке после достижения определенного значения приложенного на микроэлектроде электрического потенциала, и концентрацией определяемого (восстанавливающегося или окисляющегося) вещества в анализируемом растворе.

Электрические параметры — величину приложенного электрического потенциала и величину диффузионного тока — определяют при анализе получаемых *поляризационных, или вольт-амперных, кривых*, отражающих графически зависимость электрического тока в полярографической ячейке от величины приложенного потенциала микроэлектрода. Поэтому полярографию иногда называют *прямой вольтамперометрией*.

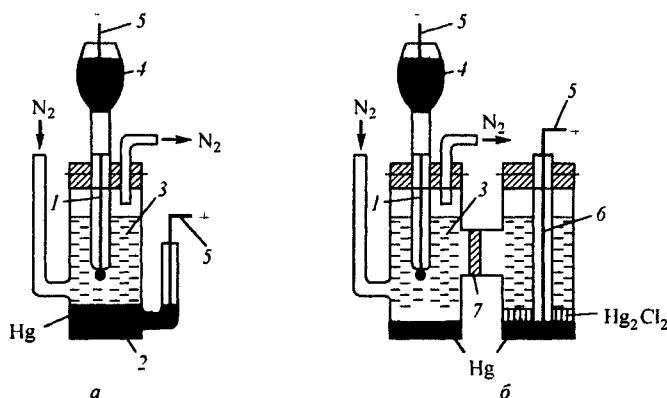


Рис. 10.3. Схема полярографической ячейки с ртутным капаящим электродом и с ртутным анодом (а) или с насыщенным каломельным электродом (б):

1 — ртутный капаящий электрод, 2 — ртутный анод, 3 — анализируемый раствор, 4 — резервуар с жидкой ртутью, 5 — проводники к внешнему источнику постоянного тока, 6 — насыщенный каломельный электрод, 7 — пробка из пористого стекла

Классический полярографический метод анализа с применением ртутного капаящего (капельного) электрода был разработан и предложен в 1922 г. чешским ученым Ярославом Гейровским (1890—1967), хотя сам ртутный капаящий электрод применялся чешским физиком Б. Кучерой еще в 1903 г. В 1925 г. Я. Гейровский и М. Шиката сконструировали первый полярограф, позволивший автоматически регистрировать поляризационные кривые. В дальнейшем были разработаны различные модификации полярографического метода.

Рассмотрим кратко сущность *классической* полярографии, основанной на использовании ртутного капаящего микроэлектрода.

На рис. 10.3, а показана схема полярографической ячейки с ртутным капаящим микроэлектродом — катодом. В сосуде, в который вносится анализируемый раствор с определяемым веществом, имеются два электрода — микрокатод и макроанод, подключенные к внешнему источнику постоянного электрического тока. На микрокатод прилагается постепенно возрастающий по абсолютной величине отрицательный электрический потенциал.

Микрокатод, помещаемый в ячейку, представляет собой стеклянный капилляр, заполненный жидкой ртутью, соединенный шлангом с резервуаром, содержащим жидкую ртуть. Из капилляра медленно, по каплям вытекает ртуть (поэтому такой электрод и называют капаящим ртутным электродом), поступающая из резервуара. Макроэлектродом — анодом — в рассматриваемом варианте служит жидкая ртуть на дне сосуда. Поверх-

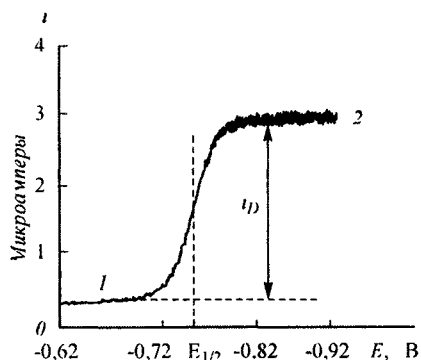


Рис. 10.4. Полярограмма водного щелочного 0,0005 моль/л раствора нитрата свинца при 25 °С (i — ток, E — потенциал):

1 — остаточный ток, 2 — предельный ток. Значения потенциала даны относительно насыщенного каломельного электрода, i_D — диффузионный ток, $E_{1/2}$ — потенциал полувольты

личины электрического тока в ячейке, когда определяемое вещество еще не восстанавливается на микрокатоде.

Пусть определяемое вещество — это катионы M^{n+} , присутствующие в анализируемом растворе.

На рис. 10.4 показано изменение электрического тока i , проходящего через полярографическую ячейку, как функции возрастающего потенциала E , приложенного на ртутном капающем микрокатоде, — так называемая поляризационная, или вольт-амперная, кривая. При постепенном повышении приложенного потенциала вначале электрический ток, обусловленный присутствием ионов фоновых электролитов, растворенного кислорода и восстанавливающихся возможных примесей, возрастает очень медленно — остается почти постоянным. Это — так называемый *остаточный ток*. При некотором значении потенциала, называемого *потенциалом выделения*, ток в ячейке резко возрастает (*фарадеевский ток*) и при сравнительно небольшом дальнейшем повышении потенциала достигает максимального, возможного в данных условиях значения, после чего снова изменяется мало. Это — так называемый *предельный ток*. Разность между предельным и остаточным током составляет *диффузионный ток* i_D .

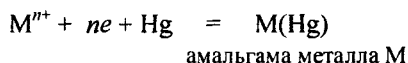
Ртутная капля по мере ее формирования на конце капилляра (вытекания из капилляра) остается заряженной отрицательно до тех пор, пока она не оторвется от капилляра и окруженной раствором. В поверхностном приэлектродном слое раствора около ртутной капли находятся ка-

ность ртутного капающего микроэлектрода, т.е. ртутной капли, очень мала, тогда как поверхность анода — большая.

В качестве макроэлектрода — анода на практике наиболее часто применяют не ртутный, а насыщенный каломельный электрод (рис. 10.3, б), по отношению к которому обычно и измеряют потенциал капающего ртутного микроэлектрода.

Анализируемый раствор содержит кроме определяемого вещества также индифферентный — *фоновый* — электролит (фон), ионы которого не разряжаются на электродах в условиях проведения полярографического анализа, а служат в качестве токопроводящих частиц для поддержания определенной ве-

тионы M^{n+} определяемого вещества, которые разряжаются на ртутной капле по схеме



при достижении величины потенциала выделения, характерного и специфичного только для данных катионов. После достижения потенциала выделения эти катионы очень быстро разряжаются на ртутной капле, поэтому электрический ток в полярографической ячейке резко возрастает. Концентрация катионов M^{n+} в поверхностном приэлектродном слое раствора около ртутной капли столь же резко понижается (поскольку катионы восстанавливаются до металла) и становится меньше их концентрации в объеме анализируемого раствора.

Транспорт катионов M^{n+} в поверхностный приэлектродный слой раствора, окружающий ртутную каплю, поддерживается за счет диффузии катионов M^{n+} из объема раствора и зависит от скорости их диффузии. При дальнейшем повышении приложенного потенциала ртутных капель достигается максимально возможная скорость диффузии, которая остается практически постоянной, так что при данной концентрации катионов в растворе ток в полярографической ячейке также достигает максимального, практически постоянного значения. Устанавливается стационарный предельный ток.

Если концентрацию катионов M^{n+} в растворе увеличить, то увеличится и число стационарно восстанавливающихся катионов, т.е. возрастает предельный и диффузионный ток. Таким образом, величина предельного и диффузионного тока в полярографической ячейке зависит от концентрации определяемого вещества (восстанавливающегося на ртутном капающем электроде) в анализируемом растворе, тогда как значение потенциала выделения зависит от природы разряжающихся частиц и не зависит от их концентрации.

Количество катионов, восстанавливающихся на ртутном капающем электроде, незначительно и практически не сказывается на изменении концентрации этих катионов в объеме раствора.

Вещество, разряжающееся на микрокатоде, называют *деполяризатором, полярографически активным, электроактивным*. Эти названия условны, поскольку вещество может быть полярографически неактивно при одном потенциале и полярографически активно при более высоком потенциале.

Вместо потенциала выделения на практике определяют *потенциал полуволны* $E_{1/2}$, соответствующий половине величины диффузионного тока (рис. 10.4).

Полученную полярографическую кривую называют, как отмечалось выше, *полярограммой, или полярографической волной*. При использова-

нии капающего ртутного электрода на полярограмме наблюдаются осцилляции тока (его периодическое небольшое увеличение и уменьшение). Каждая такая осцилляция соответствует возникновению, росту и отрыву ртутной капли от капилляра микрокатода.

В некоторых современных полярографах электрический ток измеряется только в конце каплеобразования, что позволяет устранить осцилляции на полярограмме.

На ртутном капающем микрокатоде происходит постоянное возобновление ртутных капель, на поверхности которых осуществляется разряд катионов. Поверхность такого электрода все время обновляется за счет новых ртутных капель, что исключает изменение его свойств вследствие протекающих на нем электрохимических процессов и составляет одно из главных достоинств использования ртутного капающего электрода.

Таким образом, при проведении качественного и количественного полярографического анализа используют два параметра, получаемые при рассмотрении полярограмм: потенциал полуволны $E_{1/2}$ и величину диффузионного тока i_D (высоту h полярографической волны).

Как указывалось выше, потенциал полуволны $E_{1/2}$ характеризует природу восстанавливающегося катиона и не зависит от его concentra-

i , мкА

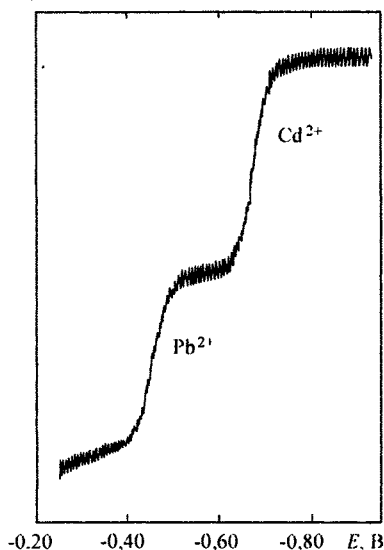


Рис. 10.5. Полярограмма раствора, содержащего катионы кадмия и свинца; i — ток, E — приложенный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода

ции. Для разных катионов, полярографируемых в одних и тех же условиях, он неодинаков, что и позволяет открывать различные катионы в растворе. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ зависит, кроме природы самого восстанавливающегося вещества, от природы растворителя, фонового электролита, состава и pH анализируемого раствора, присутствия веществ-комплексообразователей, температуры. Величина потенциала полуволны открываемого или определяемого катиона должна быть меньше величины потенциала разряда ионов фонового электролита.

В табл. 10.6 приведены в качестве примера значения потенциала полуволны для некоторых катионов с указанием состава фона. Из данных табл. 10.6 следует, что состав фона и pH раствора существенно влияют на величину потенциала полуволны.

Если в анализируемом растворе присутствуют несколько восстанавливаемых веществ, причем разность между значениями их потенциалов полувольты составляет не менее 0,2 В, то на полярограмме наблюдаются несколько волн (рис. 10.5), каждая из которых отвечает тому или иному восстанавливаемому веществу.

Т а б л и ц а 10.6. Значения потенциала полувольты $E_{1/2}$ некоторых катионов металлов (относительно потенциала насыщенного каломельного электрода)

Электродная реакция	$E_{1/2}$, В	Фоновый электролит (состав фона)
$\text{As}^{3+} + 3e = \text{As}$	-0,7	1 моль/л H_2SO_4 + 0,01% желатина
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,60	0,1 моль/л HCl
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,79	6 моль/л HCl
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-1,03	1 моль/л KSCN
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0	0,5 моль/л H_2SO_4 + 0,01% желатина
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	-0,38	1 моль/л $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. pH = 12
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-1,37	1 моль/л HClO_4 . pH = 0—2
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,54	0,5 моль/л NH_3 + 0,5 моль/л NH_4Cl
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-1,1	HClO_4 . pH = 0—2, 1 моль/л KCl
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-1,06	1 моль/л NH_3 + 0,2 моль/л NH_4Cl + 0,005% желатина
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-1,02	1 моль/л KCl
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-1,33	1 моль/л NH_3 + 0,2 моль/л NH_4Cl + 0,005% желатина
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-1,49	1 моль/л NaOH

Величина среднего диффузионного тока i_D определяется уравнением Ильковича (10.25):

$$i_D = Kc, \quad (10.25)$$

где K — коэффициент пропорциональности, c — концентрация (ммоль/л) полярографически активного вещества-деполяризатора; i_D измеряют в микроамперах как разность между предельным током и остаточным током (рис. 10.4).

Коэффициент пропорциональности K в уравнении Ильковича зависит от целого ряда параметров и равен

$$K = 607nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}, \quad (10.26)$$

где n — число электронов, принимающих участие в электродной окислительно-восстановительной реакции; D — коэффициент диффузии восстанавливаемого вещества ($\text{см}^2/\text{с}$); m — масса ртути, вытекающей из капилляра в секунду (мг); τ — время образования (в секундах) капли ртути при потенциале полувольты (обычно оно составляет 3—5 с).

Так как коэффициент диффузии D зависит от температуры, то и коэффициент пропорциональности K в уравнении Ильковича изменяется

при изменении температуры. Для водных растворов в температурном интервале 20—50 °С коэффициент диффузии полярографически активных веществ-деполяризаторов увеличивается примерно на 3% при росте температуры на один градус, что и приводит к повышению среднего диффузионного тока i_D на ~1—2%. Поэтому полярографирование проводят при постоянной температуре, термостатируя полярографическую ячейку обычно при $25 \pm 0,5$ °С.

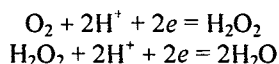
Масса ртути m и время каплеобразования τ зависят от характеристик ртутного капающего электрода и высоты столбика ртути в капилляре и в резервуаре, связанном с капилляром.

Стеклянный капилляр ртутного капающего микроэлектрода обычно имеет внешний диаметр 3—7 мм, внутренний — от 0,03 до 0,05 мм, длину 6—15 см. Высота ртутного столбика от нижнего конца капилляра до верхнего уровня поверхности ртути в резервуаре составляет 40—80 см.

Содержание индифферентного электролита в анализируемом полярографируемом растворе должно примерно в 100 раз превышать содержание определяемого вещества-деполяризатора, причем ионы фонового электролита не должны разряжаться в условиях проведения полярографирования до разряда полярографически активного вещества.

Полярографирование проводят с использованием в качестве растворителя воды, водно-органических смесей (вода — этанол, вода — ацетон, вода — диметилформамид и др.) и неводных сред (этанол, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид и т.д.).

До начала полярографирования через анализируемый раствор пропускают ток инертного газа (азота, аргона и др.) для удаления растворенного кислорода, который также дает полярографическую волну вследствие восстановления по схеме:



Иногда — в случае щелочных растворов — вместо пропускания тока инертного газа в анализируемый раствор прибавляют небольшое количество активного восстановителя — сульфита натрия, метола, которые связывают растворенный кислород, реагируя с ним.

10.4.2. Количественный полярографический анализ

Из изложенного выше следует, что количественный полярографический анализ основан на измерении диффузионного тока i_D как функции концентрации определяемого полярографически активного вещества-деполяризатора в полярографируемом растворе.

При анализе получаемых полярограмм концентрацию определяемого вещества находят методами градуировочного графика, добавок стандарта, стандартных растворов.

а) *Метод градуировочного графика* используют чаще всего. По этому методу готовят серию стандартных растворов, каждый из которых содержит точно известную концентрацию c определяемого вещества. Проводят полярографирование каждого раствора (после продувания через него тока инертного газа) в одинаковых условиях, получают полярограммы и находят значения $E_{1/2}$ (одинаковые для всех растворов) и диффузионного тока i_D (разные для всех растворов). По полученным данным строят градуировочный график в координатах i_D - c , представляющий собой обычно прямую линию в соответствии с уравнением Ильковича.

Затем проводят полярографирование анализируемого раствора с неизвестной концентрацией $c(X)$ определяемого вещества, получают полярограмму, измеряют величину диффузионного тока $i_D(X)$ и по градуировочному графику находят концентрацию $c(X)$.

б) *Метод добавок стандарта*. Получают полярограмму анализируемого раствора с неизвестной концентрацией $c(X)$ определяемого вещества и находят величину диффузионного тока, т.е. высоту h полярограммы. Затем к анализируемому раствору прибавляют точно известное количество определяемого вещества, повышающее его концентрацию на величину $c(st)$, снова проводят полярографирование и находят новое значение диффузионного тока — высоту полярограммы $h + \Delta h$, где Δh — прирост диффузионного тока за счет увеличения концентрации анализируемого раствора на величину $c(st)$.

В соответствии с уравнением Ильковича (10.25) можно написать:

$$h = Kc(X), \quad \Delta h = Kc(st),$$

откуда

$$\frac{h}{\Delta h} = \frac{c(X)}{c(st)} \quad \text{и} \quad c(X) = \frac{h}{\Delta h} c(st).$$

в) *Метод стандартных растворов*. В одинаковых условиях проводят полярографирование двух растворов: анализируемого раствора с неизвестной концентрацией $c(X)$ и стандартного раствора с точно известной концентрацией $c(st)$ определяемого вещества. На полученных полярограммах находят высоты полярографических волн $h(X)$ и $h(st)$, отвечающие диффузионному току при концентрациях соответственно $c(X)$ и $c(st)$. Согласно уравнению Ильковича (10.25) имеем:

$$h(X) = Kc(X), \quad h(st) = Kc(st),$$

откуда

$$\frac{h(X)}{h(st)} = \frac{c(X)}{c(st)}, \quad c(X) = \frac{h(X)}{h(st)} c(st).$$

Стандартный раствор готовят так, чтобы его концентрация была бы как можно ближе к концентрации определяемого раствора. При этом условии ошибка определения минимизируется.

10.4.3. Применение полярографии

Условия проведения полярографического анализа. Из вышеизложенного следует, что при проведении полярографического анализа требуется соблюдение, по крайней мере, следующих условий.

1) Для поддержания необходимой электропроводности анализируемого раствора в него вводят фоновый электролит, например, хлорид или нитрат калия, хлорид аммония, соли тетраалкиламмония и др. Ионы фонового электролита должны разряжаться на ртутном каплющем микроэлектроде при более высоких значениях приложенного потенциала, чем полярографируемое вещество.

Концентрация фонового электролита должна быть выше концентрации полярографически активного вещества в оптимальном случае не менее чем в 100 раз. При этом концентрация самого полярографически активного вещества обычно лежит в пределах от $\sim 10^{-2}$ моль/л до $\sim 10^{-5}$ моль/л.

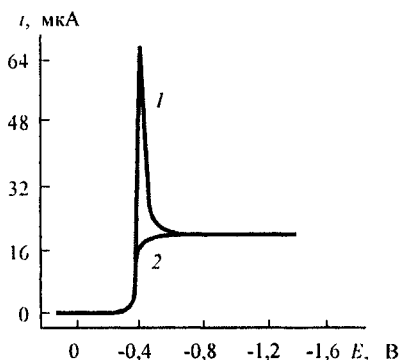


Рис. 10.6. Максимум на полярограмме (осцилляции не показаны) катионов свинца (1) на фоне 0,1 моль/л раствора KCl и подавление максимума (2) в присутствии натриевой соли метилового красного; i — ток, E — приложенный потенциал относительно насыщенного каломельного электрода

2) Перед проведением полярографического анализа из анализируемого раствора должен быть удален растворенный в нем кислород. Это достигается чаще всего путем пропускания тока инертного газа (например, азота) через раствор в течение ~ 15 минут перед началом полярографирования.

3) Иногда на полярограмме появляются максимумы, соответствующие протеканию электрического тока, превышающего предельный ток (рис. 10.6). Появление максимумов обусловлено движением поверхности капли жидкой ртути при каплеобразовании, что приводит к перемешиванию диффузионного слоя раствора на поверхности капли, к увеличению числа диффундирую-

щих частиц полярографически активных веществ и к их разряду на микроэлектроде, следствием чего и является увеличение электрического тока, протекающего через полярографическую ячейку.

Для подавления максимумов тока в раствор вводят добавки желатина или других поверхностно-активных веществ (агар-агар, метиловый красный, фуксин и т.д.), которые изменяют поверхностное натяжение ртутной капли и препятствуют движению поверхностных слоев ртутной капли.

4) Необходимо термостатировать полярографическую ячейку, поддерживая температуру постоянной с точностью $\pm 0,5$ °С.

Применение метода. Полярография используется для определения малых количеств неорганических и органических веществ. Разработаны тысячи методик количественного полярографического анализа. Предложены способы полярографического определения практически всех катионов металлов, ряда анионов (бромат-, иодат-, нитрат-, перманганат-ионов), органических соединений различных классов, содержащих диазогруппы, карбонильные, пероксидные, эпоксидные группы, двойные углерод-углеродные связи, а также связи углерод-галоген, азот-кислород, сера-сера.

Метод — фармакопейный, применяется для определения салициловой кислоты, норсульфазола, витамина В₁, алкалоидов, фолиевой кислоты, келлина в порошке и в таблетках, никотинамида, пиридоксина гидрохлорида, препаратов мышьяка, гликозидов сердечного действия, а также кислорода и различных примесей в фармацевтических препаратах.

Метод обладает высокой чувствительностью (до 10^{-5} — 10^{-6} моль/л); селективностью; сравнительно хорошей воспроизводимостью результатов (до ~2%); широким диапазоном применения; позволяет анализировать смеси веществ без их разделения, окрашенные растворы, небольшие объемы растворов (объем полярографической ячейки может составлять всего 1 мл); вести анализ в потоке раствора; автоматизировать проведение анализа.

К недостаткам метода относятся токсичность ртути, ее довольно легкая окисляемость в присутствии веществ-окислителей, относительная сложность используемой аппаратуры.

Другие варианты полярографического метода. Помимо описанной выше классической полярографии, использующей капающий ртутный микроэлектрод с равномерно возрастающим на нем электрическим потенциалом при постоянном электрическом токе, разработаны другие варианты полярографического метода — производная, дифференциальная, импульсная, осциллографическая полярография; переменного тока — также в разных вариантах.

10.5. Амперометрическое титрование

Сущность метода. *Амперометрическое титрование (потенциостатическое поляризационное титрование)* — разновидность вольтамперометрического метода (наряду с полярографией). Оно основано на измерении величины тока между электродами электрохимической ячейки, к которым приложено некоторое напряжение, как функции объема прибавленного титранта. В соответствии с уравнением Ильковича (10.25)

$$i_D = Kc$$

диффузионный ток i_D в полярографической ячейке тем больше, чем выше концентрация c полярографически активного вещества. Если при прибавлении титранта в анализируемый титруемый раствор, находящийся в полярографической ячейке, концентрация такого вещества уменьшается или увеличивается, то соответственно падает или возрастает и диффузионный ток. Точку эквивалентности фиксируют по резкому изменению падения или роста диффузионного тока, что отвечает окончанию реакции титруемого вещества с титрантом.

Различают амперометрическое титрование с одним поляризуемым электродом, называемое также *титрованием по предельному току, полярографическим или поляриметрическим титрованием*, и амперометрическое титрование с двумя одинаковыми поляризуемыми электродами, или титрование «до полного прекращения тока», *биамперометрическое титрование*.

Амперометрическое титрование с одним поляризуемым электродом. Оно основано на измерении тока в полярографической ячейке в зависимости от количества прибавленного титранта при постоянном внешнем потенциале на микроэлектроде, несколько превышающем потенциал полуволны на вольт-амперной кривой титруемого вещества X или титранта T . Обычно выбранный внешний потенциал соответствует области предельного тока на полярограмме X или T . Титрование ведут на установке, состоящей из источника постоянного тока с регулируемым напряжением, к которому последовательно присоединены гальванометр и полярографическая ячейка для титрования. Рабочим (индикаторным) электродом ячейки может служить ртутный капаящий электрод, неподвижный или вращающийся платиновый либо графитовый электрод. При использовании твердых электродов необходимо перемешивание раствора во время титрования. В качестве электрода сравнения применяют хлор-серебряный или каломельный электроды. Фоном служат, в зависимости от условий, различные полярографически неактивные при данном потенциале электролиты (HNO_3 , H_2SO_4 , NH_4NO_3 и др.).

Вначале получают вольт-амперные кривые (полярограммы) для X и T в тех же условиях, в которых предполагается проведение амперометриче-

ского титрования. На основании рассмотрения этих кривых выбирают значение потенциала, при котором достигается величина предельного тока полярографически активных X или T . Выбранное значение потенциала поддерживают постоянным в течение всего процесса титрования.

Используемая для амперометрического титрования концентрация титранта T должна примерно в 10 раз превышать концентрацию X ; при этом практически не требуется вводить поправку на разбавление раствора во время титрования. В остальном соблюдают все те условия, которые требуются для получения полярограмм. Требования к термостатированию — менее строгие, чем при прямом полярографировании, поскольку конец титрования определяется не по абсолютному значению диффузионного тока, а по резкому изменению его величины.

В полярографическую ячейку вносят анализируемый раствор, содержащий X , и прибавляют небольшими порциями титрант T , измеряя каждый раз ток i . Величина тока i зависит от концентрации полярографически активного вещества. В точке эквивалентности величина i резко изменяется.

По результатам амперометрического титрования строят кривые титрования. Кривая амперометрического титрования — это графическое представление изменения величины тока i в зависимости от объема V прибавленного титранта. Кривая титрования строится в координатах ток i — объем V прибавленного титранта T (или степень оттитрованности).

В зависимости от природы титруемого вещества X и титранта T кривые амперометрического титрования могут быть различного типа. На рис. 10.7 представлены схематически типы кривых амперометрического титрования.

Объем $V(TЭ)$ прибавленного T , соответствующий точке эквивалентности, определяют по пересечению прямых на графике амперометрического титрования.

На практике часто наблюдается искривление (отступление от линейности) прямых — плавный переход — вблизи точки эквивалентности.

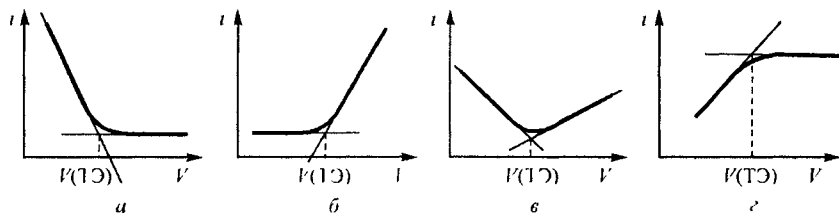


Рис. 10.7. Типы кривых амперометрического титрования:

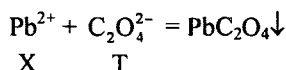
a — титруемое вещество X полярографически активно, титрант T — полярографически неактивен, $б$ — титруемое вещество X полярографически неактивно, титрант T — полярографически активен, $в$ — титруемое вещество X и титрант T полярографически активны, $г$ — титруемое вещество X и титрант T полярографически неактивны, продукт реакции — полярографически активен

Искавление тем меньше, чем больше константа равновесия реакции, протекающей в полярографической ячейке для титрования, и чем меньше разбавление раствора. В таких случаях положение точки эквивалентности определяют по пересечению продолжения линейных участков обеих ветвей кривой титрования (рис. 10.7).

Полярографически активными могут быть X, T или продукты реакции. Кривая *a*, на рис. 10.7 соответствует полярографически активному X и полярографически неактивному T, кривая *б* — полярографически неактивному X и полярографически активному T, кривая *в* — полярографически активным X и T, кривая *г* — полярографически активному продукту реакции и полярографически неактивным X, T. Наиболее часто встречаются случаи, отвечающие кривым *a*—*в*.

В первом случае (кривая *a*) титрование ведут при потенциале, соответствующем предельному току вещества X. Вначале ток *i* уменьшается, так как полярографически активное титруемое вещество X взаимодействует с титрантом T, вследствие чего концентрация вещества X уменьшается. После ТЭ ток изменяется мало — так как все вещество X прореагировало с титрантом и уже не восстанавливается на микроэлектрод.

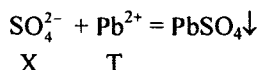
Примером может служить титрование катионов свинца Pb^{2+} раствором, содержащим оксалат-ионы $C_2O_4^{2-}$:



при потенциале микроэлектрода, соответствующем предельному току катионов свинца (−1,0 В относительно насыщенного каломельного электрода).

Во втором случае (кривая *б*) титрование ведут при потенциале, соответствующем предельному току титранта T. В начале титрования ток изменяется мало, так как титруемое вещество X полярографически неактивно, а прибавляемый полярографически активный титрант T связывается веществом X в продукт реакции и не восстанавливается на микроэлектрод. После ТЭ начинается восстановление прибавляемого титранта T и ток в ячейке возрастает.

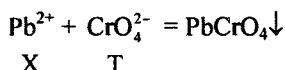
Примером может служить титрование сульфат-ионов SO_4^{2-} раствором, содержащим катионы свинца, например, ацетат свинца. При титровании протекает осадительная реакция



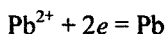
при потенциале микроэлектрода, соответствующем предельному току катионов свинца (+1,55 В относительно насыщенного каломельного электрода).

В третьем случае (кривая *в*) титрование ведут при потенциале, при котором до ТЭ на микроэлектроде разряжается титруемое вещество X, а после ТЭ — титрант Т. В начале титрования ток в ячейке уменьшается за счет понижения концентрации полярографически активного вещества X вплоть до ТЭ, после чего ток снова возрастает за счет восстановления на микроэлектроде прибавляемого титранта Т, концентрация которого увеличивается.

Примером может служить титрование катионов свинца Pb^{2+} раствором, содержащим хромат-ионы. При этом протекает осадительная реакция



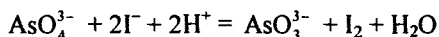
До ТЭ на микроэлектроде происходит восстановление катионов свинца:



а после ТЭ — восстановление хромат-ионов:



Реже встречаются и другие типы кривых амперометрического титрования. Так, кривая *г* на рис. 10.7 соответствует случаю, когда и титрант, и титруемое вещество полярографически неактивны, а продукт реакции — полярографически активен. По мере образования этого продукта реакции в процессе титрования ток *i* в полярографической ячейке возрастает, поскольку увеличивается концентрация полярографически активного вещества. По достижении ТЭ, когда все титруемое вещество X прореагировало и продукт реакции больше не образуется, устанавливается практически постоянное значение тока, соответствующее постоянной концентрации образовавшегося продукта реакции. Примером может служить титрование арсенатов иодидами по схеме:



при потенциале, равном $-0,05$ В по отношению к потенциалу насыщенного каломельного электрода на фоне 9 моль/л HCl . В этих условиях арсенат- и иодид-ионы полярографически неактивны, а образующийся продукт реакции — иод I_2 — полярографически активен и восстанавливается на микроэлектроде.

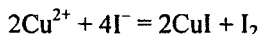
Аналогичный тип кривой титрования наблюдается при титровании селенидов иодидами.

Метод обладает высокой чувствительностью (до 10^{-6} моль/л), большой точностью (до $\pm 0,1\%$), селективностью; позволяет проводить титрование мутных и окрашенных растворов, не требует применения индикаторов, может быть автоматизирован.

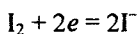
Амперометрическое титрование с одним поляризуемым электродом применяется преимущественно в сочетании с реакциями осаждения и комплексообразования.

Амперометрическое титрование с двумя поляризуемыми электродами (биамперометрическое титрование). Этот вариант амперометрического титрования основан на измерении тока между двумя одинаковыми электродами (из платины или золота) электрохимической ячейки, на которые налагают небольшую разность потенциалов. В ячейке протекает ток в том случае, когда в растворе имеется обратимая окислительно-восстановительная пара (редокс-пара), например, $I_2 | 2I^-$, при таких концентрациях окислителя и восстановителя, при которых возможно осуществление катодного и анодного процессов. При исчезновении в системе одного из компонентов обратимой окислительно-восстановительной пары или при появлении обратимой окислительно-восстановительной пары ток в ТЭ резко прерывается или мгновенно появляется.

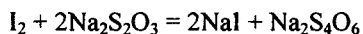
Так, например, методом биамперометрического титрования можно определять медь(II) в анализируемом растворе. Для этого к анализируемому раствору, содержащему медь(II) в сернокислой среде и помещенному в сосуд для титрования, прибавляют иодид калия KI. При этом медь(II) восстанавливается до меди(I) с образованием эквивалентного количества иода:



В полученный раствор погружают платиновые электроды, к которым приложена требуемая разность потенциалов (около 20 мВ). Поскольку в растворе имеется обратимая редокс-пара $I_2 | 2I^-$, то на платиновом катоде иод в незначительном количестве восстанавливается до иодид-ионов:



и в электрохимической ячейке фиксируется электрический ток. Иод, образовавшийся при реакции иодид-ионов с медью(II), титруют стандартным раствором тиосульфата натрия:



По достижении ТЭ, когда весь иод оттитрован, ток в ячейке резко падает практически до нуля, так как в растворе уже не содержится иод — один из компонентов редокс-пары $I_2 | 2I^-$.

Зная количество тиосульфата натрия, израсходованное на титрование иода, можно рассчитать содержание меди(II) в исходном анализируемом растворе.

Биамперометрическое титрование ведут при энергичном перемешивании раствора на установке, состоящей из источника постоянного тока с потенциометром, с которого регулируемая разность потенциалов (0,05—0,25 В) подается через чувствительный микроамперметр на электроды

электрохимической ячейки. В последнюю перед проведением титрования вносят титруемый раствор и прибавляют порциями титрант до резкого прекращения или появления тока, о чем судят по показанию микроамперметра.

Используемые в электрохимической ячейке платиновые электроды периодически очищают, погружая их на ~30 минут в кипящую концентрированную азотную кислоту, содержащую добавки хлористого железа, с последующим промыванием электродов водой.

Биамперометрическое титрование — фармакопейный метод; применяется в иодометрии, нитритометрии, акваметрии, при титровании в неводных средах.

10.6. Кулонометрический анализ (кулонометрия)

10.6.1. Принципы метода

Кулонометрический анализ (кулонометрия) основан на использовании зависимости между массой m вещества, прореагировавшего при электролизе в электрохимической ячейке, и количеством электричества Q , прошедшего через электрохимическую ячейку при электролизе только этого вещества. В соответствии с объединенным законом электролиза М. Фарадея масса m (в граммах) связана с количеством электричества Q (в кулонах) соотношением (10.27)

$$m = \frac{QM}{nF}, \quad (10.27)$$

где M — молярная масса вещества, прореагировавшего при электролизе, г/моль; n — число электронов, участвующих в электродной реакции; $F = 96487$ Кл/моль — число Фарадея.

Количество электричества Q (в Кл), прошедшее при электролизе через электрохимическую ячейку, равно произведению электрического тока i (в А) на время электролиза τ (в с):

$$Q = i\tau. \quad (10.28)$$

Если измерено количество электричества Q , то согласно (10.27) можно рассчитать массу m . Это справедливо в том случае, когда все количество электричества Q , прошедшее при электролизе через электрохимическую ячейку, израсходовано только на электролиз данного вещества; побочные процессы должны быть исключены. Другими словами, выход (эффективность) по току должен быть равен 100%.

Поскольку в соответствии с объединенным законом электролиза М. Фарадея (10.27) для определения массы m (г) прореагировавшего при электролизе вещества необходимо измерить количество электричества Q , затраченное на электрохимическое превращение определяемого вещества, в кулонах, то метод и назван кулонометрией. Главная задача кулонометрических измерений — как можно более точно определить количество электричества Q .

Кулонометрический анализ проводят либо в амперостатическом (гальваностатическом) режиме, т.е. при постоянном электрическом токе $i = \text{const}$, либо при контролируемом постоянном потенциале рабочего электрода (потенциостатическая кулонометрия), когда электрический ток изменяется (уменьшается) в процессе электролиза.

В первом случае для определения количества электричества Q достаточно как можно более точно измерить время электролиза τ (с), постоянный ток i (А) и рассчитать величину Q по формуле (10.28).

Во втором случае величину Q определяют либо расчетным способом, либо с помощью химических *кулонометров*.

Различают прямую кулонометрию и косвенную кулонометрию (кулонометрическое титрование).

10.6.2. Прямая кулонометрия

Сущность метода. Прямую кулонометрию при постоянном токе применяют редко. Чаще используют *кулонометрию при контролируемом постоянном потенциале рабочего электрода или прямую потенциостатическую кулонометрию*.

В прямой потенциостатической кулонометрии электролизу подвергают непосредственно определяемое вещество. Измеряют количество электричества, затраченное на электролиз этого вещества, и по уравнению (10.27) рассчитывают массу m определяемого вещества.

В процессе электролиза потенциал рабочего электрода поддерживают постоянным, $E = \text{const}$, для чего обычно используют приборы — потенциостаты.

Постоянное значение потенциала E выбирают предварительно на основании рассмотрения вольт-амперной (поляризационной) кривой, построенной в координатах *ток i — потенциал E* (как это делают в полярографии), полученной в тех же условиях, в которых будет проводиться электролиз. Обычно выбирают значение потенциала E , соответствующее области предельного тока для определяемого вещества и несколько превышающее его потенциал полуволны $E_{1/2}$ (на $\sim 0,05$ — $0,2$ В). При этом значении потенциала, как и в полярографии, фоновый электролит не должен подвергаться электролизу.

В качестве рабочего электрода чаще всего применяют платиновый электрод, на котором происходит электрохимическое восстановление или окисление определяемого вещества. Кроме рабочего электрода электрохимическая ячейка включает один-другой электрод или (чаще) два других электрода — электрод сравнения, например, хлорсеребряный, и вспомогательный электрод, например, из стали.

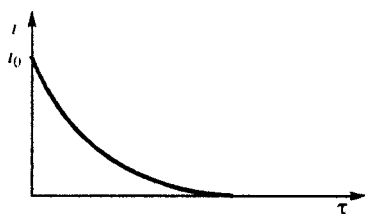


Рис. 10.8. Изменение тока i со временем τ в прямой потенциостатической кулонометрии

По мере протекания процесса электролиза при постоянном потенциале электрический ток в ячейке уменьшается, так как понижается концентрация электроактивного вещества, участвующего в электродной реакции. При этом электрический ток уменьшается со временем по экспоненциальному закону от начального значения i_0 в момент времени $\tau = 0$ до значения i в момент времени τ :

$$i = i_0 e^{-k\tau}, \quad (10.29)$$

где коэффициент k зависит от природы реакции, геометрии электрохимической ячейки, площади рабочего электрода, коэффициента диффузии определяемого вещества, скорости перемешивания раствора и его объема.

График функции (10.29) схематически показан на рис. 10.8.

Выход по току будет количественным, когда ток i уменьшится до нуля, т.е. при бесконечно большом времени τ . На практике электролиз определяемого вещества считают количественным, когда ток достигнет очень малой величины, не превышающей $\sim 0,1\%$ от значения i_0 . При этом ошибка определения составляет около $\sim 0,1\%$.

Поскольку количество электричества определяется как произведение тока на время электролиза, то, очевидно, общее количество электричества Q , затраченное на электролиз определяемого вещества, равно

$$Q = \int_0^{\infty} i \, d\tau, \quad (10.30)$$

т.е. определяется площадью, ограниченной осями координат и экспонентой на рис. 10.8.

Для нахождения массы m прореагировавшего вещества требуется согласно (10.27) измерить или рассчитать количество электричества Q .

Способы определения количества электричества, прошедшего через раствор, в прямой потенциостатической кулонометрии. Величину Q можно определить расчетными способами либо с помощью химического кулонометра.

а) Расчет величины Q по площади под кривой зависимости i от τ . Измеряют площадь, ограниченную осями координат и экспонентой (10.29) (см. рис. 10.8). Если ток i выражен в амперах, а время τ — в секундах, то измеренная площадь равна количеству электричества Q в кулонах.

Для определения Q без заметной ошибки способ требует практически полного завершения процесса электролиза, т.е. длительного времени. На практике, как уже отмечалось выше, измеряют площадь при значении τ , соответствующем $i = 0,001i_0$ (0,1% от i_0).

б) Расчет величины Q на основе зависимости $\ln i$ от τ . В соответствии с (10.29) и (10.30) имеем:

$$Q = \int_0^{\infty} i d\tau = \int_0^{\infty} i_0 e^{-k\tau} d\tau = i_0 \int_0^{\infty} e^{-k\tau} d\tau = i_0 / k,$$

поскольку

$$\int_0^{\infty} e^{-k\tau} d\tau = -k^{-1}(e^{-k\infty} - e^{-k \cdot 0}) = -k^{-1}(0 - 1) = k^{-1}.$$

Таким образом, $Q = i_0/k$ и для определения величины Q необходимо найти значения i_0 и k .

Согласно (10.29) $i = i_0 e^{-k\tau}$. После логарифмирования этого уравнения получаем линейную зависимость $\ln i$ от τ :

$$\ln i = \ln i_0 - k\tau. \quad (10.31)$$

Если измерить несколько значений i в различные моменты времени τ (например, воспользовавшись кривой типа представленной на рис. 10.8 или непосредственно опытным путем), то можно построить график функции (10.31), схематически показанный на рис. 10.9 и представляющий собой прямую линию.

Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, равен, очевидно,

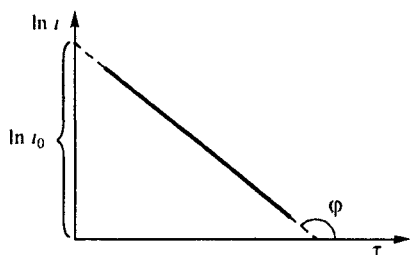


Рис. 10.9. Зависимость $\ln i$ от времени электролиза τ в прямой потенциостатической кулонометрии

но, $\ln i_0$, а тангенс угла φ наклона прямой к оси абсцисс равен $\operatorname{tg} \varphi = -k$.

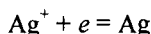
Зная значения k и $\ln i_0$, а следовательно, i_0 , можно рассчитать величину $Q = i_0/k$, а затем и массу m по формуле (10.27).

в) Определение величины Q с помощью химического кулонометра. При этом способе в электрическую цепь кулонометрической установки включают химический кулонометр последовательно с элек-

трохимической ячейкой, в которой проводят электролиз определяемого вещества. Количество электричества Q , проходящее через последовательно соединенные кулонометр и электрохимическую ячейку, одинаково. Конструкция кулонометра позволяет экспериментально определить величину Q .

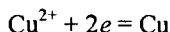
Чаще всего применяют серебряный, медный и газовые кулонометры, реже — некоторые другие. Использование серебряного и медного кулонометров основано на электрогравиметрическом определении массы серебра или меди, осаждающейся на платиновом катоде при электролизе. Зная массу металла, выделившегося на катоде в кулонометре, можно по уравнению (10.27) рассчитать количество электричества Q .

Серебряный кулонометр включает анод из металлического серебра и платиновый катод, погруженные в раствор соли серебра (AgNO_3). При электролизе катионы серебра, присутствующие в растворе, разряжаются на платиновом катоде:



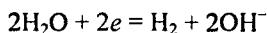
Массу серебра, осажденного на катоде в процессе электролиза, определяют, взвешивая платиновый катод (после промывания и высушивания) до и после электролиза. Масса 1,118 мг серебра, осажденного на платиновом катоде, соответствует затрате на электролиз 1 Кл электричества.

Медный кулонометр содержит платиновые катод и анод, погруженные в сернокислый раствор соли меди (CuSO_4). При электролизе на катоде выделяется металлическая медь:

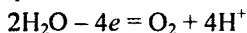


массу которой определяют, взвешивая платиновый катод (также после промывания и высушивания) до и после электролиза. Масса 0,3295 мг меди, осажденной на платиновом катоде, отвечает затрате на электролиз 1 Кл электричества.

Принцип использования газового кулонометра основан на измерении объема газа, выделившегося во время электролиза. Так, в водородно-кислородном (водяном) газовом кулонометре во время его работы происходит электролитическое разложение воды с образованием газообразных водорода и кислорода. На катоде выделяется водород:



На аноде выделяется кислород:



При нормальных условиях объем 0,1797 см³ выделившихся водорода и кислорода соответствует 1 Кл электричества, прошедшего через кулонометр и через электрохимическую кулонометрическую ячейку.

Кулонометры, особенно — серебряный и медный, позволяют определять количество электричества Q с высокой точностью, однако работа с ними довольно трудоемка и продолжительна.

В кулонометрии применяют также электронные интеграторы, позволяющие регистрировать количество электричества Q , затраченное на электролиз, по показаниям соответствующего прибора.

Применение прямой кулонометрии. Метод обладает высокими селективностью, чувствительностью (до 10^{-8} — 10^{-9} г или до $\sim 10^{-5}$ моль/л), воспроизводимостью (до ~ 1 — 2%), позволяет определять содержание микропримесей. К недостаткам метода относятся большие трудоемкость и длительность проведения анализа, необходимость наличия дорогостоящей аппаратуры.

Прямую кулонометрию можно применять для определения — при катодном восстановлении — ионов металлов, органических нитро- и галогенпроизводных; при анодном окислении — хлорид-, бромид-, иодид-, тиоцианат-анионы, ионы металлов в низших степенях окисления при переводе их в более высокие состояния окисления, например: $\text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)}$, $\text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(III)}$, $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$, $\text{Tl(I)} \rightarrow \text{Tl(III)}$ и т.д.

В фармацевтическом анализе прямую кулонометрию применяют для определения аскорбиновой и пикриновой кислот, новокаина, оксихинолина и в некоторых других случаях.

Как отмечалось выше, прямая кулонометрия довольно трудоемка и продолжительна. Кроме того, в ряде случаев начинают заметно протекать побочные процессы еще до завершения основной электрохимической реакции, что снижает выход по току и может привести к значительным ошибкам анализа. Поэтому чаще применяют косвенную кулонометрию — кулонометрическое титрование.

10.6.3. Кулонометрическое титрование

Сущность метода. При кулонометрическом титровании определяемое вещество X , находящееся в растворе в электрохимической ячейке, реагирует с «титрантом» T — веществом, непрерывно образующемся (генерируемом) на генераторном электроде при электролизе вспомогательного вещества, также присутствующего в растворе. Окончание титрования — момент, когда все определяемое вещество X полностью прореагирует с генерируемым «титрантом» T , фиксируют либо визуально индикаторным методом, вводя в раствор соответствующий индикатор, меняющий окраску вблизи ТЭ, либо с помощью инструментальных методов — потенциометрически, амперометрически, фотометрически.

Таким образом, при кулонометрическом титровании титрант не прибавляется из бюретки в титруемый раствор. Роль титранта играет вещество T , непрерывно генерируемое при электродной реакции на генераторном электроде. Очевидно, имеется аналогия между обычным титровани-

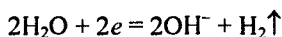
ем, когда титрант вводится извне в титруемый раствор и по мере его прибавления реагирует с определяемым веществом, и генерацией вещества Т, которое по мере своего образования также реагирует с определяемым веществом. Поэтому рассматриваемый метод и получил название «кулонометрическое титрование».

Кулонометрическое титрование проводят в амперостатическом (гальваностатическом) или в потенциостатическом режиме. Чаще кулонометрическое титрование проводят в амперостатическом режиме, поддерживая электрический ток постоянным в течение всего времени электролиза.

Вместо объема прибавленного титранта в кулонометрическом титровании измеряют время τ и ток i электролиза. Процесс образования вещества Т в кулонометрической ячейке во время электролиза называется генерация титранта.

Кулонометрическое титрование при постоянном токе. При кулонометрическом титровании в амперостатическом режиме (при постоянном токе) измеряют время τ , в течение которого проводился электролиз, и количество электричества Q , израсходованное при электролизе, рассчитывают по формуле (10.28), после чего находят массу определяемого вещества Х по соотношению (10.27).

Так, например, стандартизацию раствора хлороводородной кислоты HCl методом кулонометрического титрования проводят путем титрования ионов водорода H_3O^+ стандартизуемого раствора, содержащего HCl, электрогенерируемыми на платиновом катоде гидроксид-ионами OH^- при электролизе воды:



Образовавшийся титрант — гидроксид-ионы — реагирует с ионами H_3O^+ в растворе:



Титрование ведут в присутствии индикатора фенолфталеина и прекращают при появлении светло-розовой окраски раствора.

Зная величину постоянного тока i (в амперах) и время τ (в секундах), затраченное на титрование, рассчитывают по формуле (10.28) количество электричества Q (в кулонах) и по формуле (10.27) — массу (в граммах) прореагировавшей HCl, содержавшуюся в аликвоте стандартизуемого раствора HCl, внесенного в кулонометрическую ячейку (в генераторный сосуд).

На рис. 10.10 схематически показан один из вариантов электрохимической ячейки для кулонометрического титрования с визуальной (по изменению окраски индикатора) индикацией окончания титрования, с генераторным катодом и вспомогательным анодом.

Генераторный платиновый электрод 1 (в рассматриваемом случае — анод) и вспомогательный платиновый электрод 2 (в рассматриваемом

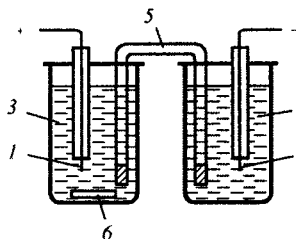


Рис. 10.10. Схема электрохимической ячейки для кулонометрического титрования с визуальной индикаторной фиксацией окончания титрования:

1 — рабочий генераторный платиновый электрод, 2 — вспомогательный платиновый катод, 3 — генераторный сосуд с испытуемым раствором, 4 — вспомогательный сосуд с раствором сильного индифферентного электролита, 5 — электролитический мостик, 6 — стержень магнитной мешалки

случае — катод) помещены соответственно в генераторный сосуд 3 и вспомогательный сосуд 4. Генераторный сосуд 3 заполнен испытуемым раствором, содержащим определяемое вещество X, фоновый электролит с вспомогательным электроактивным веществом и индикатором. Вспомогательное вещество и само может играть роль фоновых электролита; в таких случаях нет необходимости вводить в раствор другой фоновый электролит.

Генераторный и вспомогательный сосуды соединены электролитическим (солевым) мостиком 5, заполненным сильным индифферентным электролитом для обеспечения электрического контакта между электродами. Концы трубки электролитического мостика закрыты пробками из фильтровальной бумаги. В генераторном сосуде имеется магнитный стержень 6 для перемешивания раствора посредством магнитной мешалки.

Электрохимическая ячейка включается в электрическую цепь установки для кулонометрического титрования, способную поддерживать ток постоянным и требуемой величины (например, используют универсальный источник питания типа лабораторного прибора УИП-1 и т.п. аппаратуру).

До проведения кулонометрического титрования электроды тщательно промывают дистиллированной водой, в генераторный сосуд вносят раствор с вспомогательным электроактивным (в данных условиях) веществом, при необходимости — фоновый электролит и индикатор.

Поскольку приготовленный таким путем фоновый раствор может содержать электровосстанавливающиеся или электроокисляющиеся примеси, то вначале проводят *предэлектролиз* фонового раствора с целью электровосстановления или электроокисления примесей. Для этого замыкают электрическую цепь установки и ведут электролиз в течение некоторого (обычно — небольшого) времени до изменения окраски индикатора, после чего цепь размыкают.

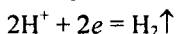
После завершения предэлектролиза в генераторный сосуд вносят точно измеренный объем анализируемого раствора, включают магнитную мешалку, замыкают электрическую цепь установки, одновременно включая секундомер, и ведут электролиз при постоянном токе до момента резкого изменения окраски индикатора (раствора), когда сразу же останавливают секундомер и размыкают электрическую цепь установки.

Если анализируемый раствор, вводимый в кулонометрическую ячейку для титрования, содержит примеси электровосстанавливающихся или электроокисляющихся веществ, на превращения которых затрачивается при электролизе некоторое количество электричества, то после предэлектролиза (до прибавления в ячейку анализируемого раствора) проводят *холостое титрование*, вводя в кулонометрическую ячейку вместо анализируемого раствора точно такой же объем раствора, который содержит все те же вещества и в тех же количествах, что и прибавленный анализируемый раствор, за исключением определяемого вещества X. В простейшем случае к фоновому раствору прибавляют дистиллированную воду в объеме, равном объему аликвоты анализируемого раствора с определяемым веществом.

Время, затраченное на холостое титрование, в дальнейшем вычитают из времени, затраченного на титрование испытуемого раствора с определяемым веществом.

Условия проведения кулонометрического титрования. Из вышеизложенного следует, что условия проведения кулонометрического титрования должны обеспечить 100%-ный выход по току. Для этого необходимо выполнять, по крайней мере, следующие требования.

а) Вспомогательный реагент, из которого на рабочем электроде генерируется титрант, должен присутствовать в растворе в большом избытке по отношению к определяемому веществу (~1000-кратный избыток). В этих условиях обычно устраняются побочные электрохимические реакции, основная из которых — это окисление или восстановление фонового электролита, например, ионов водорода:



б) Величина постоянного тока $i = \text{const}$ при проведении электролиза должна быть меньше величины диффузионного тока вспомогательного реагента во избежание протекания реакции с участием ионов фонового электролита.

в) Необходимо как можно точнее определять количество электричества, израсходованное при проведении электролиза, для чего требуется точно фиксировать начало и конец отсчета времени и величину тока электролиза.

Индикация конца титрования. Как уже говорилось выше, при кулонометрическом титровании ТЭ определяют либо визуальным индикаторным, либо инструментальными (спектрофотометрически, электрохимически) методами.

Так, например, при титровании раствора тиосульфата натрия электрогенерированным иодом в кулонометрическую ячейку прибавляют индикатор — раствор крахмала. После достижения ТЭ, когда в растворе оттитрованы все тиосульфат-ионы, первая же порция электрогенерированного иода окрашивает раствор в синий цвет. Электролиз прерывают.

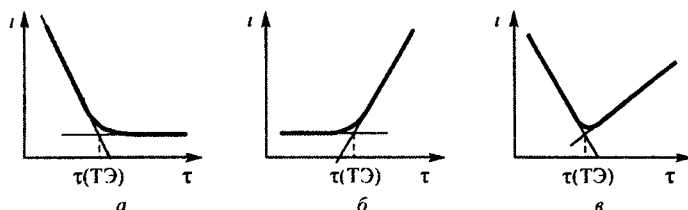


Рис. 10.11. Основные типы кривых титрования при биамперометрической индикации ТЭ в кулонометрическом титровании (i — ток, τ — время):

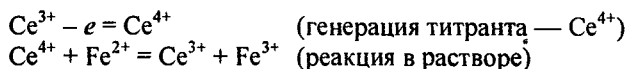
a — определяемое вещество электроактивно, титрант и продукты реакции — неэлектроактивны; b — определяемое вещество и продукты реакции неэлектроактивны, титрант — электроактивен; v — определяемое вещество и титрант электроактивны

При электрохимической индикации ТЭ в испытуемый раствор (в генераторный сосуд) помещают еще пару электродов, входящих в дополнительную индикаторную электрическую цепь. Окончание титрования можно фиксировать с помощью дополнительной индикаторной электрической цепи потенциометрически (рН-метрически) или биамперометрически.

При биамперометрической индикации ТЭ строят кривые титрования в координатах *ток i — время τ* , измеряя ток i в дополнительной индикаторной электрической цепи как функцию времени τ электролиза в кулонометрической ячейке. При этом получают кривые титрования, основные типы которых схематически показаны на рис. 10.11.

Кривая a на рис. 10.11 соответствует случаю, когда электроактивно определяемое вещество X , а генерируемый титрант T и продукты реакции не являются электроактивными в данных условиях. При взаимодействии X с генерируемым титрантом T концентрация X по мере протекания электролиза понижается, поэтому уменьшается и ток i в дополнительной индикаторной электрической цепи вплоть до достижения ТЭ, после чего ток i в дополнительной цепи уже не возрастает (или вообще отсутствует). Положение ТЭ находят по резкому излому на кривой титрования. Если этот излом не резкий, а плавный, то ТЭ фиксируют по пересечению продолжения линейных ветвей кривой, как показано на рис. 10.11.

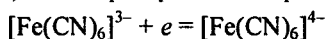
Описанная картина наблюдается, например, при кулонометрическом титровании железа(II) церием(IV), генерируемым из церия(III) на генераторном электроде:



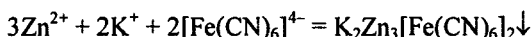
По мере генерации титранта — ионов Ce^{4+} и протекания реакции титрования концентрация ионов Fe^{2+} в растворе понижается. Ток i , обусловленный разрядом катионов Fe^{2+} , уменьшается до тех пор, пока про-

реагируют все катионы Fe^{2+} , т.е. при достижении ТЭ, после чего остается постоянным $i = \text{const}$.

Кривая *б* на рис. 10.11 отвечает тому случаю, когда определяемое вещество *X* и продукты реакции титрования не являются электроактивными, а титрант *T* — электроактивен. Вначале по мере протекания реакции вещества *X* с генерируемым *T* ток *i* в дополнительной индикаторной электрической цепи остается постоянным или отсутствует, поскольку генерируемый электроактивный *T* сразу же реагирует с *X*. После того, как все определяемое вещество *X* провзаимодействует с *T*, ток *i* в дополнительной индикаторной электрической цепи начинает расти, так как увеличивается концентрация генерируемого электроактивного *T*. На кривой титрования наблюдается резкий излом в ТЭ или плавный переход (рис. 10.11). Подобный ход кривой наблюдается при кулонометрическом титровании катионов цинка Zn^{2+} ферроцианид-ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, генерируемыми в процессе электролиза из имеющихся в растворе феррицианид-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (в раствор до замыкания электрической цепи вводят феррицианид калия) на генераторном электроде:



Образовавшиеся ферроцианид-ионы реагируют с определяемыми катионами цинка по схеме:



После достижения ТЭ, когда все катионы Zn^{2+} прореагируют с генерируемыми электроактивными ферроцианид-ионами, ток *i* в дополнительной индикаторной электрической цепи возрастает вследствие увеличения концентрации электроактивных ферроцианид-ионов.

Аналогичный ход кривой наблюдается при кулонометрическом титровании тиосульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ электрогенерированным иодом при биамперометрической фиксации ТЭ, поскольку после ТЭ в растворе уже присутствует редокс-пара $\text{I}_2 | \text{I}^-$.

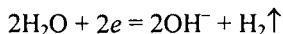
Кривая *в* на рис. 10.11 относится к такому случаю кулонометрического титрования, когда электроактивны и определяемое вещество *X*, и генерируемый титрант *T*. Вначале по мере генерации *T* ток *i* в дополнительной индикаторной цепи уменьшается, так как понижается содержание в растворе электроактивного вещества *X*. Падение тока происходит вплоть до достижения ТЭ, когда прореагирует все вещество *X*. После ТЭ ток *i* возрастает, так как в растворе накапливается электроактивный *T*. На кривой титрования в ТЭ наблюдается резкий излом или плавный переход (рис. 10.11).

Кулонометрическое титрование при постоянном потенциале. Потенциостатический режим в кулонометрическом титровании используется реже.

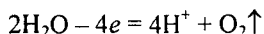
Кулонометрическое титрование в потенциостатическом режиме ведут при постоянном значении потенциала, соответствующем потенциалу разряда вещества на рабочем электроде, например, при катодном восстановлении катионов металлов M^{n+} на платиновом рабочем электроде. По мере протекания реакции потенциал остается постоянным до тех пор, пока прореагируют все катионы металла, после чего он резко уменьшается, поскольку в растворе уже нет потенциалопределяющих катионов металла.

Применение кулонометрического титрования. В кулонометрическом титровании можно использовать все типы реакций титриметрического анализа: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, реакции комплексообразования.

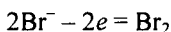
Так, малые количества кислот (до $\sim 10^{-4}$ — 10^{-5} моль/л) можно определять кулонометрическим кислотно-основным титрованием электрогенерированными OH^- -ионами, образующимися при электролизе воды на катоде:



Можно титровать и основания ионами водорода H^+ , генерируемыми на аноде при электролизе воды:



При окислительно-восстановительном бромометрическом кулонометрическом титровании можно определять соединения мышьяка(III), сурьмы(III), иодиды, гидразин, фенолы и другие органические вещества. В роли титранта выступает электрогенерируемый на аноде бром:



Осадительным кулонометрическим титрованием можно определять галогенид-ионы и органические серосодержащие соединения электрогенерированными катионами серебра Ag^+ , катионы цинка Zn^{2+} — электрогенерированными ферроцианид-ионами и т.д.

Комплексонометрическое кулонометрическое титрование катионов металлов можно проводить анионами ЭДТА, электрогенерированными на катоде из комплексоната ртути(II).

Кулонометрическое титрование обладает высокой точностью, широким диапазоном применения в количественном анализе, позволяет определять малые количества веществ, малостойкие соединения (поскольку они вступают в реакции сразу же после их образования), например, меди(I), серебра(II), олова(II), титана(III), марганца(III), хлора, брома и др.

К достоинствам метода относится также и то, что не требуются приготовление, стандартизация и хранение титранта, так как он непрерывно образуется при электролизе и сразу же расходуется в реакции с определяемым веществом.

Недостатком метода можно считать необходимость использования сравнительно сложной и дорогостоящей аппаратуры.

10.7. Примеры и задачи к гл. 10

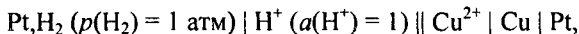
10.7.1. Примеры

1. Рассчитайте условный реальный потенциал медного электрода (электрод первого рода) $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ при комнатной температуре, если концентрация и коэффициент активности катионов меди равны соответственно $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1$ моль/л, $f(\text{Cu}^{2+}) = 0,45$. Условный стандартный потенциал медного электрода при комнатной температуре равен $E^0 = 0,345$ В.

Решение. Абсолютное значение любого электродного потенциала определить невозможно. Обычно определяют условные (относительные) потенциалы по водородной шкале, т.е. значения потенциалов относительно потенциала стандартного водородного электрода

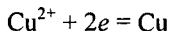


потенциал которого принимают равным нулю (на самом деле он отличен от нуля). В таком случае условный реальный потенциал медного электрода есть ЭДС гальванической цепи, составленной из медного электрода (в схеме записывается справа) и стандартного водородного электрода (в схеме записывается слева):



где $p(\text{H}_2) = 1$ атм — парциальное давление газообразного водорода. В схеме записи на концах гальванической цепи указывается одна и та же фаза (в данном случае Pt) для того, чтобы цепь была правильно разомкнутой (без контактной разности потенциалов).

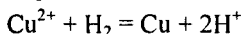
В рассматриваемом обратимо работающем гальваническом элементе на правом электроде протекает реакция:



На левом электроде:



Суммарная электродная реакция в элементе:



ЭДС такой цепи, т.е. условный реальный потенциал медного электрода, при комнатной температуре равна:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Cu})a(\text{H}^+)^2}{a(\text{Cu}^{2+})a(\text{H}_2)},$$

где E^0 — стандартная ЭДС, равная условному стандартному потенциалу медного электрода.

Активность чистой металлической меди $a(\text{Cu}) = 1$ (принимается для всякого чистого твердого вещества). По условию $a(\text{H}_2) \approx p(\text{H}_2) = 1$ атм, поскольку активность газа при невысоких давлениях принимается равной его парциальному давлению, $a(\text{H}^+) = 1$ и $E^0 = 0,345$ В. Следовательно,

$$E = 0,345 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})} = 0,345 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+}).$$

Активность катионов меди равна:

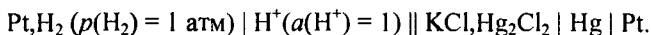
$$a(\text{Cu}^{2+}) = f(\text{Cu}^{2+})c(\text{Cu}^{2+}) = 0,45 \cdot 0,1 = 0,045.$$

Окончательно получаем для условного реального потенциала медного электрода:

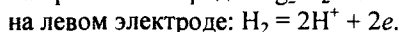
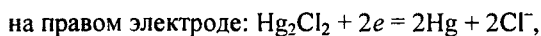
$$E = 0,345 + 0,0295 \lg 0,045 = 0,305 \text{ В.}$$

2. Рассчитайте условный реальный потенциал электрода второго рода — каломельного электрода $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ при температуре $T = 298$ К, если концентрация $c(\text{KCl}) = 0,1$ моль/л, коэффициент активности хлорид-ионов $f(\text{Cl}^-) = 0,755$, стандартный потенциал каломельного электрода $E^0 = 0,2682$ В.

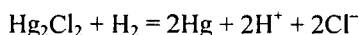
Решение. Условный реальный потенциал каломельного электрода есть ЭДС гальванической цепи, составленной из стандартного водородного электрода (в схеме элемента записывается слева) и каломельного электрода (в схеме элемента записывается справа):



В элементе протекают электродные реакции:



Суммарная электрохимическая реакция:



Уравнение Нернста для ЭДС имеет вид:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{Hg})^2 a(\text{H}^+)^2 a(\text{Cl}^-)^2}{a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) a(\text{H}_2)},$$

где E^0 — стандартная ЭДС, равная условному стандартному потенциалу каломельного электрода; $a(\text{Hg}) = 1$, $a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1$ (как обычно для чистых твердых веществ); $a(\text{H}^+) = 1$, $a(\text{H}_2) \approx p(\text{H}_2) = 1$ (для стандартного водородного электрода).

Следовательно,

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Cl}^-)^2 = E^0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-).$$

По условию $E^0 = 0,2682$ В. Активность хлорид-ионов

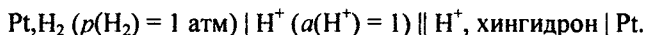
$$a(\text{Cl}^-) = f(\text{Cl}^-)c(\text{Cl}^-) = 0,755 \cdot 0,1 = 0,0755 \text{ В.}$$

Окончательно получаем:

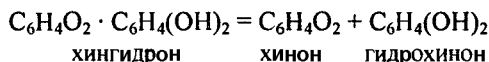
$$E = 0,2682 - 0,059 \lg 0,0755 = 0,3344 \text{ В.}$$

3. Рассчитайте условный реальный потенциал хингидронного электрода (окислительно-восстановительный электрод) при комнатной температуре, если его стандартный потенциал при этой температуре равен $E^0 = 0,699 \text{ В}$, а значение pH раствора составляет $\text{pH} = 3,0$.

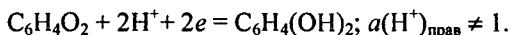
Решение. Реальный условный потенциал хингидронного электрода $\text{Pt} | \text{хингидрон}, \text{H}^+$ равен ЭДС цепи, составленной из хингидронного электрода (записывается в схеме цепи справа) и стандартного водородного электрода (записывается в схеме цепи слева):



В растворе хингидрона устанавливается равновесие:



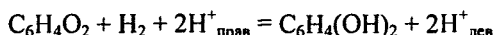
На правом электроде протекает реакция:



На левом электроде протекает реакция: $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e; a(\text{H}^+)_{\text{лев}} = 1$.

Активность ионов водорода в растворах на правом и левом электродах — неодинакова.

Суммарная электрохимическая реакция:



ЭДС рассматриваемой цепи (реальный условный потенциал хингидронного электрода) равна ($n = 2$):

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{гх})a(\text{H}^+_{\text{лев}})^2}{a(\text{х})a(\text{H}_2)a(\text{H}^+_{\text{прав}})^2},$$

где $a(\text{гх})$ и $a(\text{х})$ — активности гидрохинона и хинона соответственно.

Концентрации хинона и гидрохинона равны, поскольку хингидрон содержит одну молекулу хинона и одну молекулу гидрохинона, поэтому при диссоциации хингидрона образуется одна молекула хинона и одна молекула гидрохинона. Так как хингидрон малорастворим в воде, то концентрации хинона и гидрохинона малы и поэтому их коэффициенты активности близки к единице. К тому же строение молекул хинона и гидрохинона близко, поэтому близки и их коэффициенты активности, даже если бы они существенно отличались от единицы. В силу сказанного активности хинона и гидрохинона — одинаковы: $a(\text{гх}) = a(\text{х})$.

По условию $a(\text{H}^+_{\text{лев}}) = 1$, $a(\text{H}_2) \approx p(\text{H}_2) = 1$.

Таким образом,

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{a(H_{\text{прав}}^+)} = E^0 + 0,059 \lg a(H_{\text{прав}}^+).$$

Поскольку $\lg a(H^+) = -\text{pH}$, то для условного реального потенциала хингидронного электрода в общем случае (при комнатной температуре) имеем:

$$E = E^0 - 0,059 \text{pH}.$$

Согласно условию $E^0 = 0,699 \text{ В}$, $\text{pH} = 3$. Тогда окончательно получаем:

$$E = 0,699 - 0,059 \cdot 3 = 0,522 \text{ В}.$$

4. Рассчитайте условный стандартный потенциал E^0 хлорсеребряного электрода $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{Cl}^-$ (электрод второго рода) при комнатной температуре, если при той же температуре стандартный потенциал серебряного электрода $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ (электрод первого рода) равен $0,7994 \text{ В}$, а произведение растворимости хлорида серебра $K_s^0(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

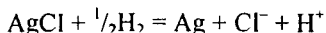
Решение. Потенциал хлорсеребряного электрода второго рода описывается при комнатной температуре уравнением

$$E(\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{Cl}^-) = E^0 - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-).$$

Стандартный потенциал E^0 связан с константой равновесия, как обычно:

$$E = 0,059 \lg K,$$

где константа равновесия K электрохимической реакции



протекающей в цепи, составленной из хлорсеребряного и стандартного водородного электродов, равна

$$K = \frac{a(\text{Ag})a(\text{Cl}^-)a(\text{H}^+)}{a(\text{AgCl})a(\text{H}_2)^{1/2}} = a(\text{Cl}^-).$$

Активности чистых твердых фаз $a(\text{Ag}) = 1$, $a(\text{AgCl}) = 1$; $a(\text{H}^+) = 1$; $a(\text{H}_2) \approx p(\text{H}_2) = 1$ (для стандартного водородного электрода). Следовательно,

$$E^0 = 0,059 \lg a(\text{Cl}^-),$$

где $a(\text{Cl}^-)$ — равновесная активность хлорид-ионов, которую можно найти из произведения растворимости хлорида серебра:

$$K_s^0(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+)a(\text{Cl}^-),$$

$$a(\text{Cl}^-) = K_s^0(\text{AgCl}) / a(\text{Ag}^+).$$

Тогда

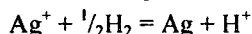
$$E^0 = 0,059 \lg K_s^0(\text{AgCl}) - 0,059 \lg a(\text{Ag}^+). \quad (*)$$

Равновесную активность катионов серебра можно найти, зная стандартный потенциал серебряного электрода $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$:

$$E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + 0,059 \lg a(\text{Ag}^+),$$

$$E^0(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0,059 \lg K',$$

где K' — константа равновесия электрохимической реакции



протекающей в элементе, составленном из серебряного и стандартного водородного электродов. Она равна:

$$K' = \frac{a(\text{Ag})a(\text{H}^+)}{a(\text{Ag}^+)a(\text{H}_2)^{1/2}} = \frac{1}{a(\text{Ag}^+)},$$

так как $a(\text{Ag}^+) = 1$, $a(\text{H}^+) = 1$, $a(\text{H}_2) \approx p(\text{H}_2) = 1$. Таким образом:

$$E^0(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0,059 \lg \frac{1}{a(\text{Ag}^+)} = -0,059 \lg a(\text{Ag}^+). \quad (**)$$

Сравнивая уравнения (*) и (**), получаем:

$$E^0 = 0,059 \lg K'(\text{AgCl}) + E^0(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) =$$

$$= 0,059 \lg (1,78 \cdot 10^{-10}) + 0,7994 = 0,2242 \text{ В.}$$

5. Пример применения прямой потенциометрии. Анализируемый раствор (в ацетатном буфере) объемом $V = 50 \text{ мл} = 0,050 \text{ л}$ содержит фторид-ионы F^- . Определение фторид-ионов в этом растворе провели методом прямой потенциометрии с использованием гальванической цепи, составленной из двух электродов: мембранного фторид-селективного (индикаторный электрод) и хлорсеребряного (электрод сравнения).

Равновесный потенциал мембранного фторид-селективного электрода, обратимого по фторид-ионам, описывается при комнатной температуре уравнением

$$E = E^0 - 0,059 \lg a(\text{F}^-).$$

Поскольку активность фторид-ионов равна

$$a(\text{F}^-) = f(\text{F}^-)c(\text{F}^-),$$

где $f(\text{F}^-)$ — коэффициент активности фторид-ионов, $c(\text{F}^-)$ — их концентрация, то

$$E = E^0 - 0,059 \lg f(\text{F}^-) - 0,059 \lg c(\text{F}^-).$$

При постоянной температуре $E^0 = \text{const}$, а при постоянной ионной силе и коэффициент активности $f(\text{F}^-) = \text{const}$. Для таких условий последнее уравнение преобразуется к виду:

$$E = \text{const} - 0,059 \lg c(\text{F}^-) = \text{const} + 0,059 \text{ pF},$$

где $\text{pF} = -\lg c(\text{F}^-)$.

ЭДС гальванической цепи, составленной из фторид-селективного электрода и электрода сравнения, равна разности потенциалов обоих электродов:

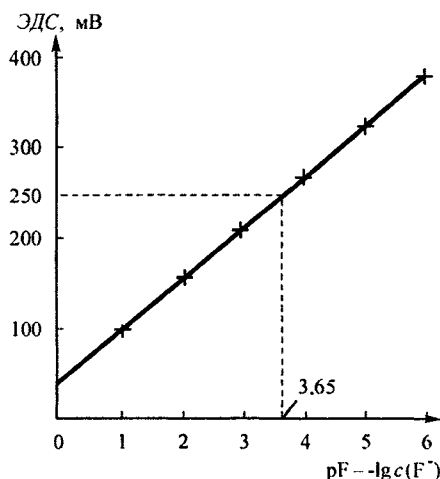
$$\text{ЭДС} = E - E_{\text{ср}} = \text{const} + 0,059 \text{ pF} - E_{\text{ср}} = \text{const}' + 0,059 \text{ pF},$$

поскольку потенциал $E_{\text{ср}}$ электрода сравнения в условиях измерений остается постоянным. Следовательно, если измерения ЭДС цепи проводить при постоянных температуре и ионной силе растворов, то она будет линейно зависеть от показателя концентрации фторид-ионов в растворе. На этом и основано определение фторид-ионов в анализируемом растворе с использованием мембранного фторид-селективного электрода.

Фторид-селективный электрод применяется в интервале $\text{pH} = 5\text{—}9$. Для поддержания требуемого значения pH раствора и постоянной ионной силы используют буферную смесь (ацетатную, цитратную). Диапазон определяемых концентраций фторид-ионов составляет $\sim 10^{-6}\text{—}1$ моль/л: ошибка определения не превышает $\pm 2\%$.

Для проведения анализа вначале приготовили 6 эталонных растворов (в ацетатном буфере) с известной концентрацией фторид-ионов, измерили ЭДС цепи для каждого эталонного раствора и получили следующие результаты:

$c(\text{F}^-)$, моль/л	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
pF	6	5	4	3	2	1
ЭДС, мВ	382	325	270	210	157	100



По этим результатам построили градуировочный график, откладывая вдоль оси абсцисс показатель концентрации фторид-ионов $\text{pF} = -\lg c(\text{F}^-)$, а вдоль оси ординат — ЭДС цепи в мВ. Построенный график показан на рис. 10.12.

Затем в тех же условиях измерили ЭДС цепи, заполнив электрохимическую ячейку анализируемым раствором, и нашли ее равной 250 мВ. Этому значению ЭДС на градуировочном графике соответствует величина $\text{pF} = -\lg c(\text{F}^-) = 3,65$, откуда $c(\text{F}^-) = 2,24 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Масса $m(\text{F}^-)$ фторид-ионов в анализируемом растворе равна:

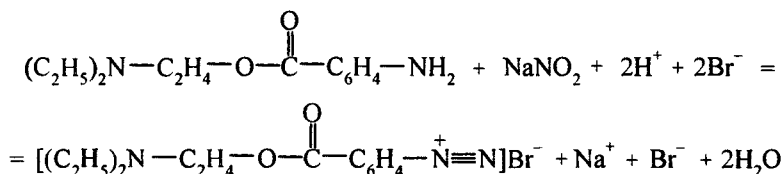
Рис. 10.12. Градуировочный график для определения фторид-ионов методом прямой потенциометрии с использованием фторид-селективного электрода

$$m(F^-) = c(F^-)M(F^-)V = 2,24 \cdot 10^{-4} \cdot 18,998 \cdot 0,050 = 2,13 \cdot 10^{-4},$$

где $M(F^-) = 18,998$ г/моль — молярная масса фторид-ионов.

6. *Пример определения вещества методом потенциометрического титрования.* Новокаин можно определить нитритометрически — титрованием раствором нитрита натрия NaNO_2 в кислой среде, фиксируя конец титрования потенциометрически.

При титровании солянокислого раствора новокаина стандартным раствором нитрита натрия в присутствии KBr (ускоряет протекание реакции) при температуре не выше $18\text{—}20^\circ\text{C}$ (при более высокой температуре разлагается продукт реакции) количественно протекает реакция:



Анализируемый солянокислый раствор объемом V содержит новокаин с неизвестной концентрацией $c(X)$.

Требуется определить концентрацию и массу новокаина в анализируемом растворе.

Для проведения потенциометрического титрования собрали гальваническую цепь, включающую индикаторный платиновый электрод и хлорсеребряный электрод сравнения, которые поместили в электрохимическую ячейку с испытуемым раствором, составленным смешиванием 20 мл анализируемого раствора новокаина, 60 мл дистиллированной воды и 2 г бромида калия.

Вначале провели ориентировочное титрование испытуемого раствора стандартным 0,1 моль/л раствором нитрита натрия, измеряя ЭДС цепи после прибавления каждой порции титранта (Т). Получили следующие результаты:

$V(T)$, мл	E , мВ	ΔE , мВ	Примечание
0	530		
1	530	0	
2	530	0	
3	530	0	
4	530	10	
5	540	0	

Продолжение табл.

$V(T)$, мл	E , мВ	ΔE , мВ	Примечание
6	540		
7	550	10	
8	550	0	
9	550	0	
10	560	10	
11	670	110	Скачок титрования
12	700	30	
13	710	10	
14	720	10	
15	720	0	

По полученным при ориентировочном титровании данным построили кривую потенциометрического титрования в координатах E , мВ— $V(T)$, мл, представленную на рис. 10.13.

Построенная кривая потенциометрического титрования несимметрична, что затрудняет точное определение окончания титрования. Вос-

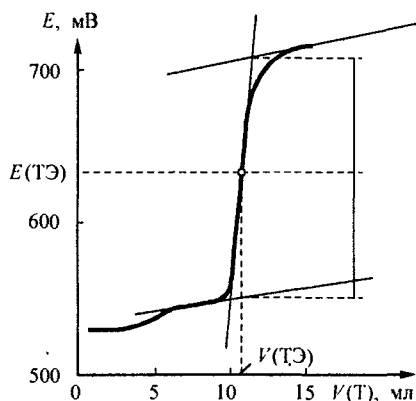


Рис. 10.13. Кривая потенциометрического титрования раствора новокаина раствором нитрита натрия

пользовавшись методом касательных, находим по кривой на рис. 10.13 объем прибавленного в ТЭ титранта, равным $V(TЭ) = 10,70$ мл. Однако точность этой величины может вызывать сомнение вследствие некоторой неопределенности в проведении касательных к несимметричной кривой титрования.

Для более надежного определения $V(TЭ)$ дополнительно провели точное титрование такого же количества анализируемого раствора, прибавляя титрант вблизи ТЭ малыми порциями — по каплям. Получили следующие результаты:

$V(T)$	E , мВ	ΔE , мВ	Примечание
10,00 мл	560		
		0	
2 капли	560	0	
4	560	1	
6	561	0	
8	561	0	
10	561	3	
12	564	15	
14	579	21	
16	600	39	Скачок титрования
18	639	16	
20	655	10	
22	665	7	
24	672	5	
26	677	4	
28	681	4	
30 капель	685		
Всего 11,20 мл			

По результатам точного титрования рассчитали объем одной капли титранта V_0 и объем титранта $V(TЭ)$, соответствующий ТЭ:

$$V_0 = \frac{11,20 - 10,00}{30} = 0,04 \text{ мл},$$

$$V(TЭ) = 10 + 0,04(16 + 2/2) = 10,68 \text{ мл}.$$

Таким образом, на титрование 20 мл раствора новокаина затрачено 10,68 мл раствора нитрита натрия с концентрацией 0,1 моль/л.

Рассчитаем концентрацию $c(X)$ новокаина в анализируемом растворе:

$$c(X) = \frac{c(\text{NaNO}_2)V(\text{NaNO}_2)}{V(X)} = \frac{0,1 \cdot 10,68}{20} = 0,0534 \text{ моль/л},$$

где все обозначения — традиционные.

Масса $m(X)$ новокаина $C_{13}H_{20}N_2O_2$ в анализируемом растворе равна:

$$m(X) = c(X)M(X)V(X) = 0,0534 \cdot 272,78 \cdot 0,020 = 0,2913 \text{ г,}$$

где $M(X) = 272,78$ — молярная масса новокаина.

7. *Определение вещества методом потенциометрического титрования с использованием графических и расчетного способов.* Провели потенциометрическое титрование $V = 50,00$ мл = 0,050 л анализируемого раствора хлорида калия KCl стандартным раствором нитрата серебра $AgNO_3$ с молярной концентрацией $c(T) = 0,1000$ моль/л. Получили следующие результаты ($V(T)$ — объем прибавленного титранта, E — ЭДС гальванической цепи):

$V(T)$, мл	23,50	24,00	24,20	24,30	24,40	24,50	25,00	25,50
E , мВ	146	165	194	233	316	340	373	385

Постройте кривые потенциометрического титрования — интегральную, дифференциальные и по методу Грана.

Определите молярную концентрацию $c(Cl^-)$ и массу $m(Cl^-)$ хлорид-ионов в анализируемом растворе графическим методом (по всем четырем кривым потенциометрического титрования) и расчетным способом — по второй производной ЭДС по объему прибавленного титранта.

Решение. По вышеприведенным результатам потенциометрического титрования рассчитаем величины, требующиеся для построения кривых титрования в разных координатах. Эти величины представлены ниже:

V , мл	E , мВ	ΔE , мВ	ΔV , мл	$V + 0,5\Delta V$, мл	$\Delta V/\Delta E$	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta(\Delta E/\Delta V) = A$
23,50	146						
		19	0,50	23,75	0,0263	38	
24,00	165						107
		29	0,20	24,10	0,0069	145	
24,20	194						240
		39	0,10	24,25	0,0026	385	
24,30	233						448
		83	0,10	24,35	0,0012	833	
24,40	316						-595
		24	0,10	24,45	0,0042	238	
24,50	340						-172
		33	0,50	24,75	0,0152	66	
25,00	373						-42
		12	0,50	25,25	0,0417	24	
25,50	385						

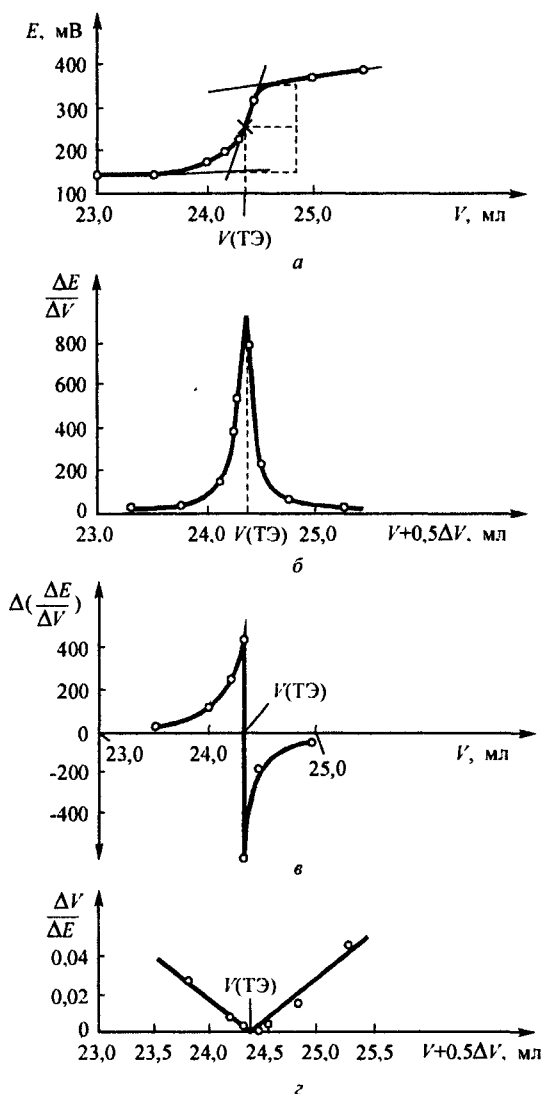


Рис. 10.14. Кривые потенциметрического титрования хлорид-иона 0,1 моль/л раствором нитрата серебра:

а — интегральная кривая, *б* — дифференциальная кривая первой производной, *в* — дифференциальная кривая второй производной, *г* — кривая по методу Грана

По данным, приведенным в таблице, построим кривые потенциметрического титрования всех четырех типов. Построенные кривые показаны на рис. 10.14. В рассматриваемом случае кривые симметричны относительно ТЭ.

а) *Графические методы.* Для нахождения $V(\text{ТЭ})$ по интегральной кривой потенциометрического титрования проведем касательные к кривой, как это показано на рис. 10.14, а, и определим положение ТЭ — среднюю точку между касательными. Этой ТЭ соответствует значение $V(\text{ТЭ}) = 24,34$ мл. На дифференциальной кривой титрования по первой производной (рис. 10.14, б) положению ТЭ соответствует точка пересечения экстаполированных ветвей кривых: $V(\text{ТЭ}) = 24,33$ мл.

На дифференциальной кривой титрования по второй производной (рис. 10.14, в) положению ТЭ соответствует точка пересечения прямой, соединяющей две ветви кривой, с осью абсцисс; $V(\text{ТЭ}) = 24,34$ мл.

На кривой, построенной по методу Грана (рис. 10.14, г), положению ТЭ отвечает точка пересечения прямых с осью абсцисс; $V(\text{ТЭ}) = 24,34$ мл.

Таким образом, по всем четырем кривым получено практически одно и то же значение $V(\text{ТЭ}) = 24,34$ мл.

Рассчитаем теперь концентрацию и массу хлорид-ионов в анализируемом растворе:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{c(\text{T})V(\text{T})}{V(\text{Cl}^-)} = \frac{0,1 \cdot 24,34}{50} = 0,0487 \text{ моль/л,}$$

$$m(\text{Cl}^-) = c(\text{Cl}^-)M(\text{Cl}^-)V = 0,0487 \cdot 35,4527 \cdot 0,050 = 0,0863 \text{ г.}$$

б) *Расчетный способ.* Рассчитаем $V(\text{ТЭ})$ по формуле (10.18):

$$V(\text{ТЭ}) = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{A_1}{A_1 - A_2} = 24,30 + (24,40 - 24,30) \frac{448}{448 + 595} = 24,34 \text{ мл,}$$

где V_1 и V_2 — объем титранта, прибавленного соответственно при последнем измерении до ТЭ и при первом измерении после ТЭ; A_1 и A_2 — вторые производные от ЭДС по объему титранта соответственно до и после ТЭ.

Результаты, полученные расчетным способом, совпадают с результатами, найденными графическими методами.

8. Провели потенциометрическое титрование $V(\text{X}) = 20,00$ мл = 0,020 л анализируемого раствора уксусной кислоты стандартным раствором гидроксида натрия с концентрацией $c(\text{NaOH}) = 0,1000$ моль/л и получили следующие результаты ($V(\text{T})$ — объем прибавленного титранта):

$V(\text{T}), \text{мл}$	18,00	19,00	19,50	19,90	20,00	20,10	20,50	21,00
pH	5,71	6,04	6,35	7,05	8,79	10,52	11,22	11,51

Требуется найти молярную концентрацию и массу уксусной кислоты в анализируемом растворе с использованием расчетного способа по второй производной $\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)$.

Решение. 1) По полученным при титровании данным рассчитаем необходимые величины и представим их, как и в предыдущем примере, в виде таблицы:

V , мл	pH	ΔpH	ΔV , мл	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta(\Delta E/\Delta V) = A$
18,00	5,71				
19,00	6,04	0,33	1,00	0,33	0,29
19,50	6,35	0,31	0,50	0,62	1,13
19,90	7,05	0,70	0,40	1,75	15,65
20,00	8,79	1,74	0,10	17,40	-0,10
20,10	10,52	1,73	0,10	17,30	-15,55
20,50	11,22	0,70	0,40	1,75	-1,17
21,00	11,51	0,29	0,50	0,58	

2) Рассчитаем по формуле (10.18) объем титранта $V(TЭ)$, прибавленный в ТЭ, воспользовавшись данными таблицы:

$$V(TЭ) = V_1 + (V_2 - V_1) \frac{A_1}{A_1 - A_2} = 19,90 + (20,00 - 19,90) \frac{15,65}{15,65 - (-0,1)} = 20,00 \text{ мл.}$$

3) Определим молярную концентрацию $c(X)$ и массу $m(X)$ уксусной кислоты в анализируемом растворе:

$$c(X) = \frac{c(NaOH)V(TЭ)}{V(X)} = \frac{0,1000 \cdot 20,00}{20,00} = 0,1000 \text{ моль/л;}$$

$$m(X) = c(X)M(X)V(X) = 0,1000 \cdot 60,052 \cdot 0,0200 = 0,1201 \text{ г,}$$

где $M(X) = 60,052$ — молярная масса уксусной кислоты.

9. Расчет концентрации раствора электролита по результатам прямой кондуктометрии. Удельная и эквивалентная электропроводность водного раствора уксусной кислоты (за вычетом электропроводности чистой воды) при 25 °С равна соответственно $\kappa = 5,75 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\lambda = 42,215 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Определите концентрацию уксусной кислоты в растворе.

Решение. В соответствии с уравнением (10.23) можно написать:

$$c = \frac{1000\kappa}{\lambda},$$

$$c = \frac{1000 \cdot 5,75 \cdot 10^{-5}}{42,215} = 1,362 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

10. При определении свинца(II) полярографическим методом навеску анализируемого образца, содержащего свинец, массой $m = 1,0000 \text{ г}$,

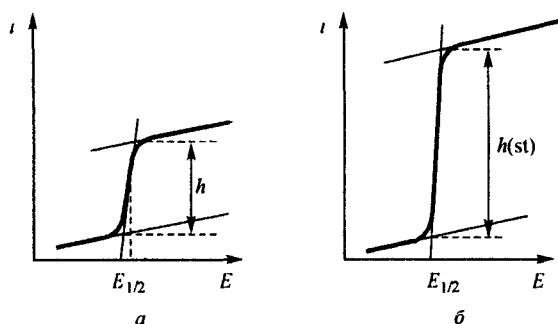


Рис. 10.15. Полярограммы анализируемого (а) и стандартного (б) растворов, содержащих свинец(II)

растворили в 100 мл воды, включающей и фоновый электролит. При полярографировании 5 мл приготовленного раствора получили полярограмму с высотой полярографической волны (диффузионный ток) свинца(II), равной $h = 10$ мм (рис. 10.15).

В аналогичных условиях провели полярографирование 5 мл стандартного раствора с молярной концентрацией $c(st) = 0,01$ моль/л свинца(II) и получили полярограмму с высотой $h(st) = 20$ мм (рис. 10.15).

Рассчитайте массовую долю W свинца(II) в процентах в анализируемом образце.

Решение. Массовая доля свинца(II) в анализируемом образце массой m равна:

$$W = \frac{m(Pb)}{m} \cdot 100\%,$$

где $m(Pb)$ — масса свинца в этом образце, равная

$$m(Pb) = c(Pb)MV,$$

$c(Pb)$ — концентрация катионов свинца в приготовленном для анализа растворе объемом $V = 100$ мл $= 0,1$ л; $M = 207,2$ — молярная масса свинца.

Концентрацию катионов свинца в полярографируемом растворе можно найти методом стандартных растворов на основе уравнения Ильковича (10.25):

$$h = Kc(Pb), \quad h(st) = Kc(st),$$

$$\frac{h}{h(st)} = \frac{c(Pb)}{c(st)}, \quad c(Pb) = \frac{h}{h(st)} c(st).$$

Подставляя численные значения h , $h(st)$ и $c(st)$, получаем:

$$c(Pb) = \frac{10}{20} 0,01 = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Масса свинца в образце равна:

$$m(\text{Pb}) = 0,005 \cdot 207,2 \cdot 0,1 = 0,1036 \text{ г.}$$

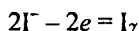
Массовая доля свинца(II) в анализируемом образце:

$$W = \frac{0,1036}{1,0000} 100\% = 10,36\%.$$

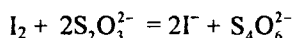
11. Определение массы тиосульфата натрия в растворе методом кулонометрического титрования. Для определения массы тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в анализируемом растворе аликвотную часть этого раствора вносят в генераторный сосуд (стакан) для титрования, в котором имеется фоновый раствор, содержащий вспомогательный реагент — иодид калия KI в большом избытке, индикатор — крахмал и в который помещен платиновый генераторный электрод (анод). Получают испытуемый раствор в генераторном сосуде.

Вспомогательный электрод — платиновый катод — погружают в другой — вспомогательный сосуд с индифферентным сильным электролитом. Оба сосуда соединяют электролитическим мостиком, заполненным раствором сильного электролита. Генераторный анод и вспомогательный катод подключают в электрическую цепь установки для кулонометрического титрования в амперостатическом (гальваностатическом) режиме — ток электролиза постоянный.

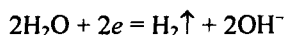
При электролизе иодид-ионы вспомогательного реагента разряжаются на платиновом аноде:



При этом генерируется «титрант» — иод, вступающий в реакцию с тиосульфат-ионами, присутствующими в растворе:



На вспомогательном платиновом катоде протекает электродная реакция



с образованием газообразного водорода.

После того как все тиосульфат-ионы прореагируют с генерированным иодом, первая же порция избыточного иода, образование которого продолжается на генераторном аноде, взаимодействует с крахмалом, вследствие чего раствор окрашивается в синий цвет. При появлении синей окраски раствора титрование прекращают — электрическую цепь размыкают.

Зная время τ (в секундах), затраченное на титрование, и величину постоянного тока i (в амперах), рассчитывают количество электричества $Q = i\tau$ (в кулонах) и массу m тиосульфата натрия (в граммах), соответ-

вующую взятой аликвоте анализируемого раствора, по формулам (10.28) и (10.27), учитывая, что число электронов, приходящихся в окислительно-восстановительной реакции на один тиосульфат-ион, равно $n = 1$.

Для электровосстановления или электроокисления возможных примесей в растворе иодида калия с крахмалом, предварительно проводят предэлектролиз этого раствора, к которому затем, после окончания предэлектролиза, прибавляют анализируемый раствор и проводят кулонометрическое титрование полученного таким путем испытуемого раствора.

При необходимости проводят также холостое титрование для того, чтобы учесть расход электричества на электровосстановление (или электроокисление) возможных примесей, содержащихся в аликвоте прибавляемого анализируемого раствора.

Для проведения холостого титрования готовят фоновый раствор иодида калия с крахмалом, проводят его предэлектролиз, после чего к нему прибавляют точно такой же объем холостого раствора, который соответствует аликвоте анализируемого раствора тиосульфата натрия, содержит все те же компоненты и в тех же количествах, что и анализируемый раствор, но не содержит тиосульфат натрия. Затем включают магнитную мешалку, одновременно с включением секундомера замыкают электрическую цепь установки и ведут электролиз до появления синей окраски раствора, одновременно останавливая секундомер и размыкая электрическую цепь установки.

Время, затраченное на холостое титрование, вычитают в дальнейшем из общего времени, в течение которого проводили электролиз испытуемого раствора.

Обычно вначале проводят ориентировочное титрование испытуемого раствора с целью оценки времени, требуемого на его титрование, после чего проводят точное титрование, повторяя его не менее 5 раз и прибавляя очередную аликвоту анализируемого раствора в тот же генераторный сосуд, не удаляя раствор, оставшийся от предыдущего титрования. Объем аликвоты прибавляемого анализируемого раствора может быть различным.

Рассмотрим конкретный случай. Анализируемый водный раствор объемом $V = 100$ мл содержит тиосульфат натрия. Методом кулонометрического титрования определили массу m тиосульфата натрия в этом растворе.

Собрали установку для кулонометрического титрования, включающую электрохимическую ячейку, состоящую из генераторного сосуда (стеклянного стакана) с генераторным платиновым анодом и вспомогательного сосуда (также стеклянного стакана) с вспомогательным платиновым катодом, погруженным в раствор сильного индифферентного электролита. Оба сосуда соединили электролитическим мостиком.

Предварительно провели предэлектролиз фонового раствора. Для этого в генераторный сосуд с генераторным платиновым электродом и

стержнем магнитной мешалки внесли 10 мл 0,2 моль/л раствора иодида калия, 1 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора крахмала и такое количество дистиллированной воды, которое необходимо для покрытия рабочей части генераторного электрода. Включили магнитную мешалку, замкнули электрическую цепь установки и провели предэлектролиз при постоянном токе 3 мА до появления синей окраски раствора, после чего сразу же разомкнули электрическую цепь.

Затем провели холостое титрование, прибавив к раствору, подвергнутому предэлектролизу, 2 мл дистиллированной воды (поскольку известно, что прибавляемый анализируемый водный раствор объемом 2 мл содержит только растворенный тиосульфат натрия). На холостое титрование затратили время $\tau' = 10$ с.

После холостого титрования провели предварительное титрование испытуемого раствора. Для этого к раствору в генераторном сосуде прибавили из бюретки точно 2 мл анализируемого раствора тиосульфата натрия, включили магнитную мешалку, замкнули электрическую цепь установки и провели электролиз при том же значении постоянного тока $i = 3$ мА до появления синей окраски раствора, на что затратили около 120 с.

После предварительного титрования провели 5 раз точное титрование, прибавляя в генераторный сосуд каждый раз после окончания электролиза по 2 мл анализируемого раствора. Среднее время, затраченное на титрование 2 мл прибавленного анализируемого раствора, оказалось равным $\tau = 120$ с.

Требуется рассчитать массу m тиосульфата натрия в анализируемом растворе.

Решение. Рассчитаем по формуле (10.28) количество электричества Q , затраченное на электролиз тиосульфат-ионов:

$$Q = i(\tau - \tau') = 3 \cdot 10^{-3}(120 - 10) = 0,330 \text{ Кл},$$

где $i = 3 \text{ мА} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ А}$, $\tau = 120 \text{ с}$, $\tau' = 10 \text{ с}$.

Вычислим массу m' тиосульфата натрия, соответствующую 2 мл прибавленного анализируемого раствора, по формуле (10.27):

$$m' = \frac{QM}{nF} = \frac{0,330 \cdot 158,11}{1 \cdot 96478} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ г} = 0,54 \text{ мг},$$

где $M = 158,11 \text{ г/моль}$ — молярная масса тиосульфата натрия.

Найдем массу m тиосульфата натрия в исходном анализируемом растворе объемом 100 мл. Поскольку в 2 мл анализируемого раствора содержится 0,54 мг тиосульфата натрия, то 100 мл анализируемого раствора содержат

$$m = 0,54 \cdot 50 = 27 \text{ мг}$$

тиосульфата натрия.

10.7.2. Задачи

1. Рассчитайте условный реальный потенциал серебряного электрода (первого рода) $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ при комнатной температуре, если концентрация и коэффициент активности катионов серебра равны $c(\text{Ag}^+) = 0,1$ моль/л, $f(\text{Ag}^+) = 0,75$; условный стандартный потенциал рассматриваемого электрода при комнатной температуре равен $E^0 = 0,7994$ В. *Ответ:* 0,733 В.

2. Рассчитайте условный реальный потенциал хлорсеребряного электрода (второго рода) $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$ при комнатной температуре, если концентрация хлорида калия $c(\text{KCl}) = 0,1$ моль/л, коэффициент активности хлорид-ионов равен $f(\text{Cl}^-) = 0,755$; условный стандартный потенциал рассматриваемого электрода при комнатной температуре равен $E^0 = 0,222$ В. *Ответ:* 0,2882 В.

3. Рассчитайте условный реальный потенциал насыщенного (по KCl) каломельного электрода (второго рода) $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ при комнатной температуре, если стандартный потенциал рассматриваемого электрода при комнатной температуре составляет $E^0 = 0,2682$ В, растворимость KCl в 100 г воды при этой температуре равна 35,5 г, плотность насыщенного раствора KCl — 1,1623 г/см³, коэффициент активности хлорид-ионов $f(\text{Cl}^-) = 0,694$. *Ответ:* 0,2415 В.

4. Рассчитайте условный стандартный потенциал каломельного электрода $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ (второго рода) при 25 °С, если при той же температуре стандартный потенциал ртутного электрода $\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}$ (электрод первого рода) равен $E^0(\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}) = 0,792$ В, а произведение растворимости каломели $K_s(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-18}$. *Ответ:* 0,265 В.

5. Определите при комнатной температуре ЭДС гальванической цепи, составленной из цинкового $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$ и каломельного $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$ электродов: $\text{Pt} | \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg} | \text{Pt}$. Концентрация ZnSO_4 равна 0,1 моль/л, концентрация KCl — 0,2 моль/л. Коэффициенты активности $f(\text{Zn}^{2+}) = 0,45$, $f(\text{Cl}^-) = 0,80$. Условные стандартные электродные потенциалы при комнатной температуре равны: $E^0(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,764$ В, $(\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}) = 0,2682$ В. *Ответ:* 1,130 В.

6. Анализируемый раствор содержит нитрат-ионы. Для их определения составили гальваническую цепь из индикаторного нитрат-селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, измерили ЭДС пяти эталонных растворов с известной концентрацией нитрат-ионов и получили следующие результаты:

$c(\text{NO}_3^-)$, моль/л	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
ЭДС, мВ	330	275	225	170	120

В тех же условиях измерили ЭДС цепи с анализируемым раствором и нашли ее равной 250 мВ. Определите методом градуировочного графика титр нитрат-ионов в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,000196 г/мл.

7. Анализируемый образец соли Мора массой 0,3922 г растворили в серной кислоте с молярной концентрацией 0,5 моль/л, провели потенциометрическое титрование железа(II) стандартным раствором сульфата церия(IV) с молярной концентрацией эквивалента 0,0500 моль/л и получили следующие результаты (V — объем прибавленного титранта, E — ЭДС цепи):

V , мл	10,00	18,00	19,80	20,00	20,20	22,00	30,00
E , мВ	771	830	889	1110	1332	1391	1453

Определите массовую долю железа(II) в анализируемом образце графическим и расчетными методами. *Ответ:* 14,24%.

8. Анализируемый раствор хлороводородной кислоты объемом 25,00 мл разбавили дистиллированной водой до 100 мл и получили испытуемый раствор. Отобрали 20,00 мл испытуемого раствора, провели его потенциометрическое титрование стандартным 0,1000 моль/л раствором гидроксида натрия и получили следующие результаты (V — объем прибавленного титранта):

V , мл	18,00	19,00	19,90	20,00	20,10	21,00	22,00
pH	2,28	2,59	3,60	7,00	10,60	11,49	11,68

Определите молярную концентрацию хлороводородной кислоты в анализируемом растворе графическим и расчетными способами. *Ответ:* 0,4000 моль/л.

9. Навеску сульфамидного препарата растворили в 10 мл разбавленной хлороводородной кислоты и получили анализируемый раствор, который разбавили дистиллированной водой до 100 мл и получили испытуемый раствор. Провели потенциометрическое титрование испытуемого раствора стандартным 0,05 моль/л раствором нитрита натрия и получили следующие результаты (V — объем прибавленного титранта, E — ЭДС цепи):

V , мл	15	15,05	15,10	15,15	15,20	15,25
E , мВ	320	340	450	568	610	615

Определите молярную концентрацию сульфамидного препарата в анализируемом растворе. *Ответ:* $7,575 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

10. Удельная и эквивалентная электропроводность водного раствора хлорида бария при 25 °С равны соответственно $1,191 \cdot 10^{-3}$ См · см⁻¹ (за вычетом электропроводности чистой воды) и $119,1$ См · см⁻² · моль⁻¹. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию хлорида бария в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,01 моль/л; 0,005 моль/л.

11. Удельная электропроводность насыщенного водного раствора хлорида серебра AgCl при 25 °С составляет $\kappa_1 = 3,41 \cdot 10^{-6}$ См · см⁻¹; удельная электропроводность чистой воды при той же температуре равна $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 1,6 \cdot 10^{-6}$ См · см⁻¹. Определите молярную растворимость и произведение растворимости хлорида серебра при 25 °С, если предельные подвижности ионов серебра(I) и хлорид-ионов равны $\lambda^0(\text{Ag}^+) = 62,2$, $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 76,4$ См · см² · моль⁻¹. *Ответ:* 1,31 моль/л; $1,72 \cdot 10^{-10}$.

12. Для полярографического определения фолиевой кислоты в лекарственном препарате навеску препарат массой 0,0570 г растворили в 50 мл 0,05 моль/л раствора карбоната натрия, отобрали 5 мл полученного анализируемого раствора, прибавили к нему 5 мл 0,05 моль/л раствора карбоната натрия, 10 мл 0,1 моль/л раствора хлорида аммония в 30% спирте и получили 20 мл испытуемого раствора. Этот раствор поместили в термостатируемую ($25 \pm 0,5$ °С) полярографическую ячейку, пропустили через раствор ток газообразного азота (для удаления растворенного кислорода). Провели полярографирование испытуемого раствора и

получили полярограмму с высотой полярографической волны $h(X) = 28$. Навеску 0,0500 г стандартного образца фолиевой кислоты растворили в 50 мл 0,05 моль/л раствора карбоната натрия. Из этого раствора последовательно отобрали объемы V , равные 3, 4, 6, 7 и 8 мл, довели объем каждого раствора до 10 мл 0,05 моль/л раствором карбоната натрия, прибавили по 10 мл 0,1 моль/л раствора хлорида аммония в 30% спирте и получили 5 стандартных растворов. В тех же условиях провели полярографирование стандартных растворов и получили следующие результаты:

V , мл	3	4	6	7	8
h	15	20	30	35	40

Определите массовую долю (в процентах) фолиевой кислоты в лекарственном препарате методами градуировочного графика и стандартных растворов. *Ответ: 98,25%.*

13. Для полярографического определения катионов цинка Zn^{2+} в анализируемом растворе сульфата цинка объемом 50 мл, содержащем добавки желатина (для подавления полярографических максимумов) и хлорида калия (фоновый электролит), отобрали 20 мл этого раствора, поместили в термостатируемую полярографическую ячейку и пропустили через раствор ток газообразного водорода (для удаления растворенного кислорода). Провели полярографирование и получили полярографическую волну высотой 12 единиц. Приготовили стандартный раствор. Для этого к 10 мл раствора сульфата цинка с содержанием катионов цинка 0,5 мг/мл добавили несколько капель раствора желатина и довели объем раствора до 50 мл прибавлением раствора хлорида калия. Провели полярографирование 20 мл стандартного раствора в тех же условиях, в которых полярографировали анализируемый раствор, и получили полярограмму с высотой полярографической волны, равной 10 единицам. Рассчитайте методом стандартных растворов массу катионов цинка в анализируемом растворе. *Ответ: 6 мг.*

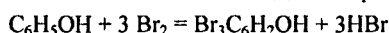
14. Кулонометрическое титрование 10,0 мл анализируемого раствора HCl электрогенерированными ионами OH^- провели при постоянном токе $i = 3$ мА в присутствии индикатора фенолфталеина. Окраска раствора изменилась через 3 мин 30 с. На холостое титрование в тех же условиях потребовалось 10 с. Рассчитайте титр анализируемого раствора HCl в мг/мл. *Ответ: 0,02267 мг/мл.*

15. Кулонометрическое титрование 4,00 мл анализируемого раствора перманганата калия $KMnO_4$ провели электрогенерированным железом(II) при постоянном токе $i = 50$ мА в присутствии индикатора ферроина. Окраска раствора изменилась через 386 с. Рассчитайте молярную концентрацию перманганата калия в анализируемом растворе. *Ответ: 0,0100 моль/л.*

16. Содержание аскорбиновой кислоты в лекарственном препарате определяли методом кулонометрического титрования. Для этого таблетку препарата растворили в воде в мерной колбе на 200 мл, довели объем раствора до метки дистиллированной водой и получили исходный анализируемый раствор. Отобрали 10 мл этого раствора, перенесли в кулонометрическую ячейку и прибавили к нему 10 мл 0,1 моль/л раствора бромид калия. Затем провели кулонометрическое титрование аскорбиновой кислоты электрогенерированным бромом в течение 6 мин 26 с при постоянном токе $i = 70$ мА. Одна молекула аскорбиновой кислоты

реагирует с двумя атомами брома с образованием дегидроаскорбиновой кислоты. Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты в граммах, содержащуюся в таблетке препарата, если молярная масса аскорбиновой кислоты $C_6H_8O_6$ равна 176,13 г/моль. *Ответ:* 0,4932 г.

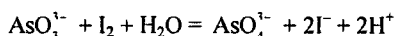
17. Содержание фенола в воде определили методом кулонометрического титрования. Для этого отобрали анализируемую пробу воды объемом 100 мл, поместили ее в кулонометрическую ячейку, прибавили кислоту, бромид калия (в избытке по сравнению с предположительно требуемым количеством на реакцию с фенолом) и провели кулонометрическое титрование фенола электрогенерированным бромом при постоянном токе $i = 30$ мА. Для завершения реакции



потребовалось 8 мин 20 с. Рассчитайте содержание фенола в мкг/мл в анализируемой воде, если молярная масса фенола равна 94,117 г/моль. *Ответ:* 24,4 мкг/мл.

18. Рассчитайте, при какой величине постоянного тока следует проводить кулонометрическое титрование 3,16 мг тиосульфата натрия электрогенерированным иодом в присутствии крахмала (индикатор), чтобы для появления синей окраски раствора потребовалось пропустить ток в течение 100 с. *Ответ:* 19,3 мА.

19. Провели кулонометрическое титрование арсенит-иона AsO_3^{3-} в слабо щелочном анализируемом растворе электрогенерированным иодом I_2 при постоянном токе $i = 2,5 \cdot 10^{-3}$ мА в присутствии индикатора — крахмала. При титровании протекает реакция



Раствор окрасился в синий цвет через 6 мин 26 с после начала титрования. Рассчитайте массу мышьяка(III) в анализируемом растворе. *Ответ:* 0,375 мг.

«Осознание того, что чудесное было рядом с нами, приходит слишком поздно».

Александр Блок (1880 — 1921) — русский поэт

Заключение

Современная аналитическая химия (аналитика) включает богатый арсенал методов и охватывает значительно более широкое поле деятельности, чем то, которое охарактеризовано в главах двух книг данного учебника и соответствует Программе по аналитической химии с курсом инструментальных методов анализа для студентов фармацевтических вузов (факультетов). Последний утвержденный в 2000 г. вариант этой программы предусматривает преподавание аналитической химии в течение одного учебного года (два семестра) согласно учебному плану в объеме 378 учебных часов (не считая элективы), из них аудиторных — 252 часа: 72 часа лекций и 180 часов лабораторных занятий, что предполагает освоение студентами основ теории и основных методов анализа, применяемых в фармации. Дальнейшее, более углубленное изучение и освоение конкретных способов и методик анализа лекарственного растительного сырья, фармацевтических препаратов, токсичных веществ осуществляется соответственно в курсах фармакогнозии, фармацевтической и токсикологической химии.

Фармацевтический анализ базируется на использовании методов качественного и количественного анализа. Крупный вклад в развитие современного фармацевтического анализа внесен академиком А.П. Арзамасцевым и его научной школой. Значительные успехи в этой области достигнуты в работах В.Г. Беликова, Е.Н. Вергейчика, Е.В. Дегтерева, В.А. Попкова, Б.А. Руденко, Н.А. Тюкавкиной, Ф.М. Шемякина и других ученых.

Развитие современного фармацевтического, особенно фармакопейного, анализа указывает на следующие устойчивые тенденции.

Качественный химический анализ катионов и анионов по-прежнему широко применяется в повседневной практике определения подлинности лекарственных препаратов при контроле их качества. Используют дробный анализ, основанный на фармакопейных аналитических реакциях. Качественный систематический анализ катионов и анионов в последние годы почти не применяется, поскольку лекарственные препараты, как правило, содержат лишь небольшое число катионов и анионов.

Для количественного определения содержания компонентов лекарственных препаратов используются как классические химические методы (гравиметрия, титриметрия), так и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа.

Гравиметрия применяется особенно часто для определения потери массы лекарственного препарата при его высушивании и реже — для определения содержания отдельных компонентов.

Из титриметрических методов чаще всего используют окислительно-восстановительное, кислотнo-основное титрование (особенно — титрование в неводных средах) и комплексонометрию (для определения катионов ряда металлов).

Среди оптических методов анализа по-прежнему широко применяют рефрактометрию (в основном — для доказательства подлинности лекарственных препаратов), колориметрию (для оценки цветности и прозрачности растворов), реже — спектрополяризацию, флуориметрию и особенно часто — спектрофотометрию в УВИ области. Фотоколориметрию в последние годы используют реже; она вытесняется спектрофотометрией.

Широко применяется ИК спектроскопия, преимущественно — для определения подлинности субстанций и компонентов лекарственных форм. Использование методов ИК спектроскопии в фармацевтическом анализе в последние годы увеличивается.

Расширяется применение хроматографических методов анализа — ТСХ, ГЖХ и ВЭЖХ. Метод ТСХ используется как для идентификации (испытание на подлинность), так и для определения содержания фармакологически активных веществ и примесей в лекарственных препаратах. Методами ГЖХ обычно определяют содержание остаточных растворителей (хотя и не только их) в субстанциях и в лекарственных формах.

Наиболее активно в практику фармацевтического анализа внедряются методы ВЭЖХ, доля которых в общем объеме применяемых аналитических методов непрерывно возрастает. ВЭЖХ постепенно вытесняет традиционные методы фармацевтического анализа.

Среди электрохимических методов анализа лекарственных препаратов первенство, как и раньше, сохраняется за потенциометрией, особенно при титровании в неводных средах. Реже применяются кулонометрия, кондуктометрия, вольтамперометрия и другие электрохимические методы.

Обычной нормой стало представление результатов количественного анализа с их статистической обработкой.

В целом оценка качества каждого лекарственного средства в настоящее время проводится по значительному числу аналитических показателей (около десяти или даже более) в строгом соответствии с аналитическими методиками, разработанными и регламентированными для каждого лекарственного препарата, рекомендованного и разрешенного для применения в практическом здравоохранении. Отступления от этих норм, которые пересматриваются не реже, чем раз в пять лет, — недопустимы.

Список литературы

Основная

- Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн. 2. Методы химического анализа/Под ред. Ю.А. Золотова. — 2-е издание. — М.: Высшая школа, 1999.
- Практикум по аналитической химии/Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. — М.: Высшая школа, 1983.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989.

Дополнительная

Общая

- Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. — Л.: Химия, 1978.
- Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. — М.: Высшая школа, 1989.
- Джабаров Д.Н. Сборник упражнений и задач по аналитической химии. — М.: Русский врач, 2002.
- Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. — М.: Высшая школа, 1991.
- Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. Систематический обзор. — М.: Химия, 1981.
- Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. — М.: Наука, 1992.
- Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 3 ч. — М.: Химия, 1977.
- Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. — М.: Химия, 1979.
- Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. — М.: Просвещение, 1979.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. В 2 кн. — М.: Химия, 1978.
- Петрухин О.М., Власова Е.Г., Жуков А.Ф. и др. Аналитическая химия. Химические методы анализа. — М.: Химия, 1993.
- Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. — М.: Химия, 1977.

- Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2 т. — М.: Химия, 1990.
- Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2. Количественный анализ. — М.: Высшая школа, 1982.
- Практикум по физико-химическим методам анализа/Под ред. О.М. Петрухина. — М.: Химия, 1987.
- Практическое руководство по физико-химическим методам анализа/Под ред. И.П. Алимарина, В.М. Иванова. — М.: Изд-во МГУ, 1987.
- Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. — Киев: Вища школа, 1990.
- Руководство по аналитической химии. — М.: Мир, 1975.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 кн. — М.: Мир, 1979.
- Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. — М.: Мир, 1978.
- Цитович И.К. Курс аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1977.
- Шемакин Ф.М., Карпов А.П., Брусенцов А.Н. Аналитическая химия. — М.: Высшая школа, 1973.
- Юинг Д. Инструментальные методы химического анализа. — М.: Мир, 1989.
- Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1987.

Специализированная

- Белевский С.Ф. Спектрохимия. Двухатомные молекулы. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985.
- Белевский С.Ф. Спектрохимия. Многоатомные молекулы. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985.
- Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986.
- Государственная Фармакопея СССР. XI изд. Вып. 1. Общие методы анализа. — М.: Медицина, 1987.
- Государственная Фармакопея СССР. XI изд. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. — М.: Медицина, 1990.
- Государственная Фармакопея СССР. X изд. — М.: Медицина, 1968.
- Дерффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994.
- Ефременко О.А. Кулонометрическое титрование. — М.: ММА им. И.М. Сеченова, 1990.
- Ефременко О.А. Потенциометрический анализ. — М.: ММА им. И.М. Сеченова, 1998.
- Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1976.

Приложение

Ниже приводится текст Программы по аналитической химии с курсом инструментальных методов анализа для студентов фармацевтических вузов (факультетов), рекомендованной в 2000 г. для использования в фармацевтических вузах (факультетах) России (Пояснительная записка опущена). Обычно программа пересматривается раз в пять лет.

ПРОГРАММА по аналитической химии с курсом инструментальных методов анализа для студентов фармацевтических вузов (факультетов)

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия (аналитика) и химический анализ. Основные понятия аналитической химии (аналитики): метод анализа вещества, методика анализа, качественный химический анализ, количественный химический анализ, элементный анализ, функциональный анализ, молекулярный анализ, фазовый анализ.

Основные разделы современной аналитической химии.

Применение методов аналитической химии в фармации. Фармацевтический анализ. Фармакопейные методы.

Аналитические признаки веществ и аналитические реакции. Типы аналитических реакций и реагентов. Характеристика чувствительности аналитических реакций (предельное разбавление, предельная концентрация, минимальный объем предельно разбавленного раствора, предел обнаружения, показатель чувствительности).

Подготовка образца к анализу. Средняя проба. Отбор средней пробы жидкости, твердого тела (однородного и неоднородного вещества). Масса пробы. Растворение пробы (в воде, в водных растворах кислот, в других растворителях), обработка пробы насыщенными растворами соды, поташа или ее сплавление с солями.

Краткий исторический очерк развития аналитической химии (аналитики): качественный химический анализ, количественный химический анализ, органический элементный анализ, физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа (оптические, хроматографические, электрохимические).

ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ (АНАЛИТИКИ)

Некоторые положения теории растворов электролитов и закона действующих масс, применяемые в аналитической химии (в аналитике)

Некоторые положения теории растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты. Общая концентрация и активности ионов в растворе. Ионная сила (ионная крепость) раствора. Влияние ионной силы раствора на коэффициенты активности ионов. Характеристика pH водных растворов электролитов.

Применение закона действующих масс в аналитической химии (в аналитике). Химическое равновесие. Константа химического равновесия (истинная термодинамическая, концентрационная). Условная константа химического равновесия.

Гетерогенные равновесия в системе осадок — насыщенный раствор малорастворимого электролита и их роль в аналитической химии (в аналитике)

Гетерогенные равновесия в аналитической химии. Способы выражения растворимости малорастворимых электролитов. Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита. Условие образования осадков малорастворимых сильных электролитов. Дробное осаждение и дробное растворение осадков. Перевод одних малорастворимых электролитов в другие. Влияние посторонних электролитов на растворимость малорастворимых сильных электролитов (влияние добавок электролита с одноименным ионом, влияние добавок постороннего (индифферентного) электролита). Влияние различных факторов на полноту осаждения осадков и их растворение.

Кисотно-основные равновесия и их роль в аналитической химии (в аналитике)

Протолитические равновесия. Понятие о протолитической теории кислот и оснований. Протолитические равновесия в воде. Характеристика силы слабых кислот и оснований. Константы кислотности, основности и их показатели; pH растворов слабых кислот и слабых оснований.

Гидролиз. Константа и степень гидролиза. Вычисление значений pH растворов солей, подвергающихся гидролизу (гидролиз аниона слабой кислоты, гидролиз катиона слабого основания, гидролиз соли, содержащей катион слабого основания и анион слабой кислоты).

Буферные системы (растворы). Значения pH буферных растворов: буферные системы, содержащие слабую кислоту и ее соль, слабое основание и его соль. Буферная емкость. Использование буферных систем в анализе.

Окислительно-восстановительные равновесия и их роль в аналитической химии (в аналитике)

Окислительно-восстановительные системы. Окислительно-восстановительные потенциалы редокс-пар (редокс-потенциалы, электродные окислительно-восстановительные потенциалы). Потенциал реакции (электродвижущая сила

реакции). Направление протекания окислительно-восстановительной реакции. Влияние различных факторов на значения окислительно-восстановительных потенциалов и направление протекания окислительно-восстановительных реакций. Глубина протекания окислительно-восстановительных реакций. Использование окислительно-восстановительных реакций в химическом анализе.

Равновесия комплексообразования и их роль в аналитической химии (в аналитике)

Общая характеристика комплексных (координационных) соединений металлов. Равновесия в растворах комплексных соединений. Константы устойчивости и константы нестойкости комплексных соединений. Условные константы устойчивости комплексов. Влияние различных факторов на процессы комплексообразования в растворах. Типы комплексных соединений, применяемых в аналитической химии. Применение комплексных соединений в химическом анализе.

Применение органических реагентов в аналитической химии (в аналитике)

Реакции, основанные на образовании комплексных соединений металлов. Реакции без участия комплексных соединений металлов: образование окрашенных соединений с открываемыми веществами; образование органических соединений, обладающих специфическими свойствами; использование органических соединений в качестве индикаторов в титриметрических методах количественного анализа.

Методы разделения и концентрирования веществ в аналитической химии (в аналитике)

Некоторые основные понятия (разделение, концентрирование, коэффициент (фактор) концентрирования). Классификация методов разделения и концентрирования (методы испарения, озоление, осаждение, соосаждение, кристаллизация, экстракция, избирательная адсорбция, электрохимические и хроматографические методы).

Осаждение и соосаждение.

Применение экстракции в аналитической химии. Принцип метода жидкостной экстракции. Некоторые основные понятия жидкостной экстракции: экстрагент, экстракционный реагент, экстракт, резэкстракция, резэкстрагент, резэкстракт.

Экстракционное равновесие. Закон распределения Нернста—Шилова. Константа распределения. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Фактор разделения двух веществ. Условия разделения двух веществ.

Влияние различных факторов на процессы экстракции: объема экстрагента, числа экстракций, pH среды и т.д.

Классификация экстракционных систем, используемых в химическом анализе: неионизированные соединения (молекулярные вещества, хелатные соединения, комплексы металлов со смешанной координационной сферой, включающей неорганический лиганд и нейтральный экстракционный реагент) и ионные ассоциаты (металлсодержащие кислоты и их соли, минеральные кислоты, координационно-несольватированные ионные ассоциаты, гетерополисоединения, экстра-

гируемые кислородсодержащими растворителями, прочие ионные ассоциаты). Использование процессов экстракции в фармацевтическом анализе.

Некоторые хроматографические методы анализа

Хроматография, сущность метода. Классификация хроматографических методов анализа: по механизму разделения веществ, по агрегатному состоянию фаз, по технике эксперимента, по способу относительного перемещения фаз.

Адсорбционная хроматография. Тонкослойная хроматография (ТСХ). Сущность метода ТСХ. Коэффициент подвижности, относительный коэффициент подвижности, степень (критерий) разделения, коэффициент разделения. Материалы и растворители, применяемые в методе ТСХ.

Распределительная хроматография. Бумажная хроматография (хроматография на бумаге). Осадочная хроматография. Понятие о ситовой (эксклюзионной) хроматографии. Гель-хроматография.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный химический анализ. Классификация методов качественного анализа (дробный и систематический, макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро-анализ).

Аналитические реакции и реагенты, используемые в качественном анализе (специфические, селективные, групповые).

Использование качественного анализа в фармации.

Качественный анализ катионов и анионов

Аналитическая классификация катионов по группам: сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная, кислотнo-основная. Ограниченность любой классификации катионов по группам.

Кислотно-основная классификация катионов по группам. Систематический анализ катионов по кислотнo-основному методу. Аналитические реакции катионов различных аналитических групп.

Качественный анализ анионов. Аналитическая классификация анионов по группам (по способности к образованию малорастворимых соединений, по окислительно-восстановительным свойствам). Ограниченность любой классификации анионов по группам. Аналитические реакции анионов различных аналитических групп. Методы анализа смесей анионов различных аналитических групп.

Анализ смесей катионов и анионов (качественный химический анализ вещества).

Применение физических и физико-химических методов в качественном анализе

Оптические методы анализа: эмиссионный спектральный анализ; пламенная фотометрия (фотометрия пламени); молекулярный абсорбционный спектральный анализ (спектрофотометрия) в ультрафиолетовой и видимой области спектра;

инфракрасная спектроскопия; другие оптические методы (рефрактометрия, поляриметрия, люминесцентный метод анализа). Хроматографические методы анализа. Электрохимические методы анализа.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ. Классификация методов количественного анализа (химические, физико-химические, физические, биологические). Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе. Роль и значение количественного анализа в фармации.

Статистическая обработка результатов количественного анализа

Источники ошибок количественного анализа. Правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа.

Классификация ошибок количественного анализа (систематическая ошибка, случайные ошибки).

Систематическая ошибка, процентная систематическая ошибка (относительная величина систематической ошибки). Источники систематических ошибок (методические, инструментальные, индивидуальные). Оценка правильности результатов количественного анализа (использование стандартных образцов, анализ исследуемого объекта другими методами, метод добавок или метод удвоения).

Случайные ошибки.

Некоторые понятия математической статистики и их использование в количественном анализе. Случайная величина, варианта, генеральная совокупность, выборка (выборочная совокупность), распределение Стьюдента.

Статистическая обработка и представление результатов количественного анализа. Расчет метрологических параметров. Оптимальный объем выборки, среднее значение определяемой величины (среднее), отклонение, дисперсия, дисперсия среднего, стандартное отклонение (среднее квадратичное отклонение), стандартное отклонение среднего, относительное стандартное отклонение, доверительный интервал (доверительный интервал среднего), полуширина доверительного интервала, доверительная вероятность, коэффициент нормированных отклонений (коэффициент Стьюдента), относительная (процентная) ошибка среднего результата. Исключение грубых промахов. Представление результатов количественного анализа. Примеры статистической обработки и представления результатов количественного анализа.

Оценка методов анализа по правильности и воспроизводимости. Сравнение двух методов анализа по воспроизводимости (сравнение дисперсий). Метрологическая характеристика методов анализа по правильности: анализ стандартного образца; сравнение результатов количественного анализа образца двумя методами (сравнение средних); примеры сравнения двух методов количественного анализа по правильности и воспроизводимости.

Оценка допустимого расхождения результатов параллельных определений.

Рекомендации по обработке результатов количественного анализа.

Примеры статистической обработки результатов в фармацевтическом анализе.

Гравиметрический анализ

Основные понятия гравиметрического анализа. Классификация методов гравиметрического анализа (метод осаждения, метод отгонки, метод выделения, термогравиметрический анализ).

Метод осаждения. Основные этапы гравиметрического определения. Осаждаемая и гравиметрическая (весовая) формы; требования, предъявляемые к этим формам. Требования, предъявляемые к осадителю, промывной жидкости. Понятие о природе образования осадков. Условия образования кристаллических и аморфных осадков.

Примеры гравиметрических определений.

Химические титриметрические методы анализа

Титриметрический анализ (титриметрия) Основные понятия (аликвота, титрант, титрование, точка эквивалентности, конечная точка титрования, индикатор, кривая титрования, степень оттитрованности, уровень титрования). Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии. Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе, стандартные вещества, титранты.

Типовые расчеты в титриметрическом анализе. Способы выражения концентраций в титриметрическом анализе (молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, титриметрический фактор пересчета (титр по определяемому веществу), поправочный коэффициент). Расчет массы стандартного вещества, необходимой для приготовления титранта. Расчет концентрации титранта при его стандартизации. Расчет массы и массовой доли определяемого вещества по результатам титрования.

Классификация методов титриметрического анализа: кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное, комплексиметрическое и комплексонометрическое титрование.

Виды (приемы) титрования (прямое, обратное, косвенное). Способы определения (отдельных навесок, аликвотных частей). Методы установления конечной точки титрования (визуальные, инструментальные).

Кислотно-основное титрование

Сущность метода. Основные реакции и титранты метода. Типы кислотно-основного титрования (ацидиметрия, алкалиметрия).

Индикаторы метода кислотно-основного титрования. Требования, предъявляемые к индикаторам. Ионная, хромофорная, ионно-хромофорная теории индикаторов кислотно-основного титрования. Интервал изменения окраски индикатора. Классификация индикаторов (по способу приготовления, применения, по цветности, по механизму процессов взаимодействия с титрантом, по составу). Примеры типичных индикаторов кислотно-основного титрования.

Кривые кислотно-основного титрования. Расчет, построение и анализ типичных кривых титрования сильной кислоты щелочью, сильного и слабого основания — кислотой. Выбор индикаторов по кривой титрования.

Титрование полипротонных кислот.

Ошибки кислотно-основного титрования (погрешности, обусловленные физическими измерениями; индикаторные ошибки; концентрационные индикаторные ошибки; солевые ошибки), их расчет и устранение.

Окислительно-восстановительное титрование

Сущность метода. Классификация редокс-методов. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования. Требования, предъявляемые к реакциям. Виды окислительно-восстановительного титрования (прямое, обратное, заместительное) и расчеты результатов титрования.

Индикаторы окислительно-восстановительного титрования. Классификация индикаторов. Окислительно-восстановительные индикаторы (обратимые и необратимые), интервал изменения окраски индикатора. Примеры окислительно-восстановительных индикаторов, часто применяемых в анализе (дифениламин, фенилантрапиновая кислота, ферроин и др.).

Кривые окислительно-восстановительного титрования: расчет, построение, анализ. Выбор индикатора на основании анализа кривой титрования.

Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования, их происхождение, расчет, устранение.

Перманганатометрическое титрование. Сущность метода. Условия проведения титрования. Титрант, его приготовление, стандартизация. Установление конечной точки титрования. Применение перманганатометрии.

Дихроматометрическое титрование. Сущность метода. Титрант, его приготовление. Определение конечной точки титрования. Применение дихроматометрии.

Йодиметрическое титрование для определения восстановителей прямым титрованием. Сущность метода. Титрант (стандартный раствор йода), его приготовление, стандартизация, хранение. Условия проведения титрования, определение конечной точки титрования. Применение метода.

Йодометрическое титрование для определения окислителей заместительным титрованием. Сущность метода. Титрант (стандартный раствор тиосульфата натрия), его приготовление, стандартизация. Применение метода.

Хлорйодиметрическое титрование. Сущность метода. Титрант, его приготовление, стандартизация. Условия проведения титрования. Применение хлорйодиметрии.

Йодатометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Определение конечной точки титрования. Применение йодатометрии.

Броматометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Условия проведения титрования, определение конечной точки титрования. Применение броматометрии.

Бромометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление. Применение бромометрии. Бромид-броматометрия.

Нитритометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Индикаторы метода (внешние, внутренние). Применение нитритометрии.

Цериметрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Применение цериметрии.

Комплексиметрическое титрование

Сущность метода. Требования к реакциям в комплексиметрии. Классификация методов и их применение.

Комплексонометрическое титрование. Понятие о комплексонатах металлов. Равновесия в водных растворах ЭДТА. Состав и устойчивость комплексонатов металлов. Сущность метода комплексонометрического титрования. Кривые титрования, их расчет и построение, анализ. Влияние различных факторов на скачок на кривой титрования (устойчивость комплексонатов, концентрация ионов металла и комплексона, pH раствора). Индикаторы комплексонометрии (металлохромные индикаторы), принцип их действия; требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам; интервал изменения окраски индикаторов; примеры металлохромных индикаторов (эриохром черный Т, ксиленоловый оранжевый, мурексид и др.). Выбор металлохромных индикаторов.

Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Виды (приемы) комплексонометрического титрования (прямое, обратное, заместительное). Ошибки метода, их происхождение, расчет, устранение.

Меркуриметрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Индикаторы метода. Применение меркуриметрии.

Осадительное титрование

Сущность метода. Требования, предъявляемые к реакциям в методе осадительного титрования. Классификация методов по природе реагента, взаимодействующего с определяемыми веществами (аргентометрия, тиоцианатометрия, меркурометрия, гексацианоферратометрия, сульфатометрия, бариметрия). Виды осадительного титрования (прямое, обратное). Кривые осадительного титрования, их расчет, построение, анализ. Влияние различных факторов на скачок титрования (концентрация растворов реагентов, растворимость осадка и др.).

Индикаторы метода осадительного титрования: осадительные, металлохромные, адсорбционные. Условия применения и выбор адсорбционных индикаторов.

Аргентометрическое титрование. Сущность метода. Титрант, его приготовление, стандартизация. Разновидности методов аргентометрии (методы Гей-Люссака, Мора, Фаянса—Фишера—Ходакова, Фольгарда). Применение аргентометрии.

Тиоцианатометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Индикатор метода. Применение тиоцианатометрического титрования.

Меркурометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Индикаторы метода. Применение меркурометрии.

Гексацианоферратометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Применение гексацианоферратометрии.

Сульфатометрическое титрование. Сущность метода. Титрант метода, его приготовление, стандартизация. Индикаторы метода. Способ проведения титрования. Применение сульфатометрии.

Ошибки осадительного титрования. Их происхождение, расчет, устранение.

Титрование в неводных средах

Ограничение возможностей методов титрования в водных растворах. Сущность метода кислотно-основного титрования в неводных средах.

Классификация растворителей, применяемых в неводном титровании (протонные, апротонные). Влияние природы растворителя на силу (кислотность, основность) растворенного протолита (нивелирующее и дифференцирующее действие растворителей, диэлектрическая проницаемость растворителя). Полнота протекания реакций в неводных растворителях. Факторы, определяющие выбор протолитического растворителя.

Применение кислотно-основного титрования в неводных средах (определение слабых кислот, слабых оснований).

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ (ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Общая характеристика инструментальных (физико-химических) методов анализа, их классификация, достоинства и недостатки.

Оптические методы анализа

Общий принцип метода. Классификация оптических методов анализа (по изучаемым объектам, по характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, по используемой области электромагнитного спектра, по природе энергетических переходов).

Молекулярный спектральный анализ в ультрафиолетовой и видимой области спектра

Сущность метода. Цвет и спектр. Основные законы светопоглощения Бугера. Объединенный закон светопоглощения Бугера—Ламберта—Беера—Бернара. Оптическая плотность (A) и светопропускание (T), связь между ними. Коэффициент поглощения света (k) и коэффициент погашения — молярный (ϵ) и удельный ($E_{1\%}^{1\text{см}}$); связь между молярным коэффициентом погашения и коэффициентом поглощения света ($k = 2,3\epsilon$). Аддитивность оптической плотности, приведенная оптическая плотность. Принципиальная схема получения спектра поглощения.

Понятие о происхождении электронных спектров поглощения; особенности электронных спектров поглощения органических и неорганических соединений.

Методы абсорбционного анализа; колориметрия, фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия.

Колориметрия. Метод стандартных серий, метод уравнивания окрасок, метод разбавления. Их сущность. Применение в фармации.

Фотоколориметрия, фотоэлектроколориметрия. Сущность методов, достоинства и недостатки, применение.

Количественный фотометрический анализ. Условия фотометрического определения (выбор фотометрической реакции, аналитической длины волны, концентрации раствора и толщины поглощающего слоя, использование раствора сравнения). Определение концентрации анализируемого раствора: метод градуировочного графика, метод одного стандарта, определение концентрации по молярному (или удельному) коэффициенту погашения, метод добавок

стандарта. Определение концентраций нескольких веществ при их совместном присутствии.

Дифференциальный фотометрический анализ. Сущность метода, способы определения концентраций (расчетный метод, метод градуировочного графика).

Погрешности спектрофотометрического анализа, их природа, устранение.

Экстракционно-фотометрический анализ. Сущность метода. Условия проведения анализа. Фотометрические реакции в экстракционно-фотометрическом методе. Применение метода.

Понятие о фотометрическом титровании.

Люминесцентный анализ

Сущность метода. Классификация различных видов люминесценции.

Флуоресцентный анализ. Природа флуоресценции. Основные характеристики и закономерности люминесценции: спектр флуоресценции, закон Стокса—Ломмеля, правило зеркальной симметрии Левшина, квантовый выход флуоресценции, закон (правило) С.И. Вавилова.

Количественный флуоресцентный анализ: принципы анализа, условия проведения анализа, люминесцентные реакции. Способы определения концентрации вещества (метод градуировочного графика, метод одного стандарта). Применение флуоресцентного анализа.

Экстракционно-флуоресцентный анализ.

Титрование с применением флуоресцентных индикаторов.

Хроматографические методы анализа

Ионообменная хроматография. Сущность метода. Иониты. Ионообменное равновесие. Методы ионообменной хроматографии. Применение ионообменной хроматографии.

Газовая (газожидкостная и газоадсорбционная) хроматография. Сущность метода. Понятие о теории метода. Параметры удерживания. Параметры разделения (степень разделения, коэффициент разделения, число теоретических тарелок). Влияние температуры на разделение. Практика метода. Особенности проведения хроматографирования. Методы количественной обработки хроматограмм (абсолютной калибровки, внутренней нормализации, внутреннего стандарта).

Понятие о комбинированных методах: хромато-масс-спектрометрия, хромато-спектрофотометрия.

Жидкостная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии в фармации.

Электрохимические методы анализа

Общие понятия. Классификация электрохимических методов анализа. Методы без наложения и с наложением внешнего потенциала: прямые и косвенные электрохимические методы.

Кондуктометрический анализ (кондуктометрия)

Принцип метода, основные понятия. Связь концентрации растворов электролитов с их электрической проводимостью.

Прямая кондуктометрия. Определение концентрации анализируемого раствора по данным измерения электропроводности (расчетный метод, метод градуировочного графика).

Кондуктометрическое титрование. Сущность метода. Типы кривых кондуктометрического титрования.

Понятие о высокочастотном кондуктометрическом титровании.

Потенциометрический анализ (потенциометрия)

Принцип метода. Определение концентрации анализируемого раствора в прямой потенциометрии (метод градуировочного графика, метод стандартных добавок). Применение прямой потенциометрии.

Потенциометрическое титрование. Сущность метода. Кривые потенциометрического титрования (интегральные, дифференциальные, кривые титрования по методу Грана). Применение потенциометрического титрования.

Полярографический анализ (полярография)

Общие понятия, принцип метода. Полярографические кривые, потенциал полуволны, связь величины диффузионного тока с концентрацией. Количественный полярографический анализ; определение концентрации анализируемого раствора (метод градуировочного графика, метод стандартных растворов). Условия проведения полярографического анализа. Применение полярографии.

Амперометрическое титрование

Сущность метода. Условия проведения амперометрического титрования. Кривые амперометрического титрования. Применение амперометрического титрования. Понятие об амперометрическом титровании с двумя индикаторными электродами.

Понятие об электрогравиметрическом анализе.

Кулонометрический анализ

Принципы метода. Прямая кулонометрия. Сущность прямой кулонометрии при постоянном потенциале. Способы определения количества электричества, прошедшего через раствор в прямой кулонометрии.

Кулонометрическое титрование. Сущность метода. Условия проведения кулонометрического титрования. Индикация точки эквивалентности. Применение кулонометрического титрования.

ЭЛЕКТИВЫ (КУРСЫ ПО ВЫБОРУ)

ЭЛЕКТИВ 1. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Номенклатура комплексных соединений (номенклатура, предложенная основателем координационной теории А. Вернером и модифицированная впоследствии)

ствии; номенклатура, принятая и рекомендованная Международным союзом по чистой и прикладной химии — ИЮПАК (1960 г.); специфическая номенклатура, по которой различным комплексным соединениям присваиваются специальные названия — соль Цейзе, соль Косса и т.д.).

Типы комплексных соединений, применяемых в аналитической химии. Хелатные комплексные соединения; внутрикомплексные соединения; комплексоны металлов; аммиакаты, аминокомплексы, ацидокомплексы, ацидоаминокомплексы; изо- и гетерополисоединения; комплексы с ненасыщенными лигандами; кластерные соединения.

Применение комплексных соединений в аналитической химии: для осаждения катионов и анионов из растворов; для растворения осадков; для разделения ионов путем их дробного осаждения или дробного растворения соответствующих осадков; для обнаружения ионов по изменению окраски раствора вследствие образования окрашенных комплексных соединений; для определения подлинности лекарственных препаратов по функциональным группам; для маскирования ионов в растворе; для изменения электродного потенциала редокс-систем; для концентрирования растворов; для фиксирования точки эквивалентности в титриметрическом анализе; для определения катионов металлов люминесцентным методом.

ЭЛЕКТИВ 2. МЕТОДЫ ИК СПЕКТРОСКОПИИ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Понятие о теоретических основах метода. Природа (происхождение) ИК спектров поглощения. Нормальные колебания. Основные колебательные частоты. Формы колебаний. Характеристические частоты.

Идентификация молекул, катионов и анионов по ИК спектрам поглощения. Общие особенности ИК спектров поглощения соединений. Характерные спектры важнейших соединений (вода, пероксогруппы, гидроксильные группы, катион гидроксония, катион аммония, др. сложные катионы, неорганические анионы, простейшие органические анионы).

Практика метода. Получение спектров твердых фаз, жидкостей, газов. Количественная идентификация.

Применение ИК спектроскопии в фармацевтическом анализе (идентификация соединений, доказательство подлинности лекарственных веществ, количественный анализ в ИК области спектра).

ЭЛЕКТИВ 3. РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Понятие о радиометрическом титровании. Сущность метода. Осадительное радиометрическое титрование. Типы кривых титрования. Требования, предъявляемые к радиоактивным индикаторам. Применение радиометрического титрования.

ЭЛЕКТИВ 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Понятие о кинетических методах анализа, сущность методов. Индикаторные реакции, индикаторные вещества. Условия проведения реакций в каталитических кинетических методах. Определение концентраций в каталитических кинетических методах анализа (способы тангенсов, фиксированной концентрации, фиксированного времени).

Применение каталитических кинетических методов анализа.

ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ, ТЕСТ-КОНТРОЛЯ, КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

3 СЕМЕСТР (ОСЕННИЙ), 19 УЧЕБНЫХ НЕДЕЛЬ

1. Правила работы и техника безопасности в химических лабораториях. Аналитические реакции катионов первой группы по кислотно-основной классификации.
2. Аналитические реакции катионов второй и третьей групп. Решение расчетных задач.
3. Тест-контроль 1 (аналитические реакции катионов первой, второй, третьей групп). Аналитические реакции катионов четвертой и пятой групп. Решение расчетных задач.
4. Контрольная работа 1 (письменная). Аналитические реакции катионов шестой группы.
5. Тест-контроль 2 (аналитические реакции катионов четвертой, пятой, шестой групп). УИРС: анализ смеси катионов.
6. Аналитические реакции анионов первой группы. Решение контрольных задач.
7. Аналитические реакции анионов второй и третьей групп. Решение расчетных задач.
8. Контрольная работа 2. УИРС: анализ смеси анионов.
9. УИРС: анализ смеси катионов экстракционным методом. Решение расчетных задач.
10. Тест-контроль 3 по анализу анионов. Хроматография в тонких слоях сорбента как метод обнаружения и разделения компонентов пробы.
11. Контрольная работа 3. Анализ соли или смеси сухих солей (первое занятие).
12. Анализ соли или смеси сухих солей (второе занятие).
13. Гравиметрический анализ. Определение массы серной кислоты в растворе (первое занятие).
14. Гравиметрический анализ. Определение массы серной кислоты в растворе (второе занятие). Решение расчетных задач.
15. Тест-контроль 4 (гравиметрия). Определение массы серной кислоты в растворе (третье занятие). Статистическая обработка результатов анализа.

16. Титриметрический анализ. Кислотно-основное титрование. Приготовление и стандартизация титранта. УИРС: определение массы щелочи в растворе (с математической обработкой результатов анализа).
17. **Контрольная работа 4.** УИРС: кислотно-основное титрование; определение массы щелочи и карбоната натрия при их совместном присутствии.
18. УИРС: определение массы аммиака в солях аммония (с математической обработкой результатов анализа). Решение расчетных задач.
19. **Зачетное занятие.** Самостоятельная работа студентов под руководством преподавателя.

4 СЕМЕСТР (ВЕСЕННИЙ), 18 УЧЕБНЫХ НЕДЕЛЬ

1. Перманганометрия. Приготовление и стандартизация титранта. УИРС: определение массы железа(II) в растворе (с математической обработкой результатов анализа). Решение расчетных задач.
2. Йодометрия. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия. УИРС: определение массы пероксида водорода в растворе (с математической обработкой результатов анализа). Решение расчетных задач.
3. **Тест-контроль 1 (кислотно-основное титрование).** Йодиметрия. Приготовление и стандартизация раствора йода. УИРС: определение массы мышьяка(III) в растворе (с математической обработкой результатов анализа).
4. **Контрольная работа 1.** Броматометрия. Приготовление титранта. УИРС: определение массовой доли салицилата натрия в препарате (с математической обработкой результатов анализа).
5. **Тест-контроль 2 (окислительно-восстановительное титрование).** Нитритометрия. Приготовление и стандартизация титранта. УИРС: определение массовой доли стрептоцида в препарате (с математической обработкой результатов анализа). Решение расчетных задач.
6. **Контрольная работа 2.** Комплексонометрия. Приготовление и стандартизация титранта. УИРС: определение массы свинца(II) в растворе (с математической обработкой результатов анализа).
7. Осадительное титрование. Аргентометрия. Приготовление и стандартизация растворов нитрата серебра и тиоцианата аммония. УИРС: определение массы бромидов калия в растворе (с математической обработкой результатов анализа). Решение расчетных задач.
8. Фотоэлектроколориметрия. УИРС: определение массы железа(III) в растворе: Решение расчетных задач.
9. Спектрофотометрия. УИРС: определение массы никеля(II) в растворе. Решение расчетных задач.
10. **Контрольная работа 3.** Флуориметрия. УИРС: определение массы рибофлавина в растворе (с математической обработкой результатов анализа).
11. Ионнообменная хроматография. УИРС: разделение смеси меди(II) и железа(III) с последующим количественным определением меди(II) титриметрическим и железа(III) спектрофотометрическими методами.

12. Газожидкостная хроматография. УИРС: качественный и количественный анализ трехкомпонентной смеси (с математической обработкой результатов анализа). Решение расчетных задач.
13. Потенциометрическое титрование. УИРС: определение массовой доли новокаина в препарате (с математической обработкой результатов анализа). Решение расчетных задач.
14. **Контрольная работа 4.** Кулонометрическое титрование. УИРС: определение массы тиосульфат-иона в растворе (с математической обработкой результатов анализа).
15. Итоговая УИРС (по решению кафедры). Первое занятие.
16. Итоговая УИРС. Второе занятие.
17. **Зачетное занятие.** Самостоятельная работа студентов под руководством преподавателя.

ЭЛЕМЕНТЫ СКВОЗНОЙ ПРОГРАММЫ

Сведения из других курсов, необходимые для изучения аналитической химии.

Общая и неорганическая химия

1. Основные законы и понятия химии.
2. Номенклатура неорганических и комплексных соединений.
3. Химические свойства элементов и их соединений.
4. Основные типы химических реакций. Составление уравнений химических реакций и их использование в расчетах.
5. Основные правила работы и техника безопасности в химической лаборатории.
6. Техника выполнения основных химических операций.

Органическая химия

1. Номенклатура органических соединений
2. Основные классы органических соединений, их характерные свойства; функциональные группы.
3. Составление уравнений с участием органических соединений.
4. Связь между строением и свойствами (цвет, окислительно-восстановительные способности, токсичность и др.) органических соединений.

Физическая и коллоидная химия

1. Основы химической термодинамики.
2. Основы теории растворов неэлектролитов и электролитов; дисперсные системы.
3. Основы термодинамической теории электродвижущих сил и электродных потенциалов.
4. Основы химической кинетики, катализа, адсорбции.

Физика и математика

1. Основы теории электричества.
2. Основные характеристики электромагнитного излучения.
3. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом.
4. Основные понятия оптики и спектроскопии.
5. Единицы измерения физических величин и их размерности.
6. Элементы аналитической геометрии на плоскости. Элементы математического анализа.
7. Элементы теории вероятности и математической статистики. Математическая обработка результатов измерений.
8. Простейшие приемы работы на персональных компьютерах.

Студент должен знать:

1. Цели, задачи аналитической химии, химического анализа; пути и способы их решения.
2. Роль и значение методов аналитической химии в фармации, в практической деятельности провизора, исследователя.
3. Основные разделы аналитической химии, химического анализа. Основные понятия аналитической химии, аналитические реагенты.
4. Основные этапы развития аналитической химии, ее современное состояние.
5. Связь аналитических свойств соединений с положением составляющих их элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.
6. Применение основных положений теории растворов, учения о химическом равновесии, химической кинетике, катализе, адсорбции в аналитической химии.
7. Принципы качественного анализа. Качественный анализ основных классов неорганических и органических веществ.
8. Основы методов выделения, разделения, концентрирования веществ.
9. Использование современных физических и физико-химических методов в качественном анализе.
10. Основы гравиметрии, титриметрии, инструментальных (физических и физико-химических) методов количественного анализа.
11. Основы математической статистики применительно к оценке правильности и воспроизводимости результатов количественного анализа.
12. Основные литературные источники и справочную литературу по аналитической химии.

Студент должен уметь:

1. Самостоятельно работать с учебной и справочной литературой по аналитической химии.
2. Отбирать среднюю пробу, составлять схему анализа, проводить качественный и количественный анализ вещества в пределах использования основных приемов и методов, предусмотренных программой.
3. Выполнять исходные вычисления, итоговые расчеты с использованием статистической обработки результатов количественного анализа.
4. Пользоваться мерной посудой, аналитическими весами.
5. Владеть техникой выполнения основных аналитических операций при качественном и количественном анализе вещества.

6. Готовить и стандартизовать растворы аналитических реагентов.
7. Работать с основными типами приборов, используемых в анализе (микроскопы, фотоэлектрокolorиметры, флуориметры, спектрофотометры, потенциометры; установки для кулонометрии, хроматографы и др.).
8. Оформлять протоколы анализов.
9. Применять полученные знания для анализа лекарственных средств и других биологически активных веществ.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). — М.: Высшая школа, 2001.
2. Практикум по аналитической химии/Под ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. — М.: Высшая школа, 1983.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989.

Дополнительная

1. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. — М.: Высшая школа, 1982.
2. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. — 2-е изд./Под ред. Ю.А. Золотова. — М.: Высшая школа, 1999.
3. Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. — Л.: Химия, 1978.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. — М.: Высшая школа, 1989.
5. Государственная Фармакопея СССР. XI издание. Вып. 1. Общие основы анализа. — М.: Медицина, 1987.
6. Государственная Фармакопея СССР. XI издание. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. — М.: Медицина, 1990.
7. Государственная Фармакопея СССР. X издание. — М.: Медицина, 1968.
8. Джабаров Д.Н. Сборник упражнений и задач по аналитической химии. — М.: Русский врач, 1997.
9. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. — М.: Мир, 1997.
10. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. — М.: Химия, 1979.
11. Логинов Н.Я., Воскресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химия. — М.: Просвещение. 1979.
12. Петрухин О.М., Власова Е.Г., Жуков А.Ф. и др. Аналитическая химия. Химические методы анализа. — М.: Химия, 1993.
13. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. В 2 кн. — М.: Химия, 1978.
14. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. — М.: Химия, 1977.
15. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2 т. — М.: Химия, 1990.

16. Руководство по аналитической химии. — М.: Мир, 1975.
17. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2 кн. — М.: Мир, 1979.
18. Фритц Дж., Шеик Г. Количественный анализ. — М.: Мир, 1978.
19. Цитович И.К. Курс аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1977.
20. Шемякин Ф.М., Карпов А.П., Брусенцов А.Н. Аналитическая химия. — М.: Высшая школа, 1973.
21. Юинг Д. Инструментальные методы химического анализа. — М.: Мир, 1989.
22. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1987.
23. Журнал аналитической химии. Ежемесячное издание Российской Академии наук.

Справочное приложение

1. Международная система единиц — система интернациональная (СИ)

Согласованный между собой набор единиц физических величин, в котором дано описание эталонов основных физических величин, а также обязательные названия и обозначения для единиц производных величин, принятые Генеральной конференцией по мерам и весам в 1960 г.

Наименование величины	Размер- ность	Наименова- ние единицы	Обозначение единицы	
			русское	международное
Основные единицы				
Длина	L	метр	м	m
Масса	M	килограмм	кг	kg
Время	T	секунда	с	s
Сила электрического тока	I	ампер	А	A
Термодинамическая температура (Кель- вина)	θ	кельвин	К	K
Сила света	J	кандела	кд	cd
Количество вещества	N	моль	моль	mol
Дополнительные единицы				
Плоский угол	—	радиан	рад	rad
Телесный угол	—	стерадиан	ср	sr
Производные единицы пространства и времени				
Площадь	L^2	квадратный метр	m^2	m^2
Объем, вместимость	L^3	кубический метр	m^3	m^3
Скорость	LT^{-1}	метр в се- кунду	м/с	m/s
Ускорение	LT^{-2}	метр на се- кунду в квадрате	м/с ²	m/s ²

Продолжение табл.

Наименование величин	Размерность	Наименование единицы	Обозначение единицы	
			русское	международное
Частота	T^{-1}	герц	Гц	Hz
Угловая скорость	T^{-1}	радиан в секунду	рад/с	rad/s
Угловое ускорение	T^{-2}	радиан на секунду в квадрате	рад/с ²	rad/s ²
Волновое число	L^{-1}	обратный метр	м ⁻¹	m ⁻¹
Производные единицы механических величин				
Плотность	$L^{-3}M$	килограмм на кубический метр	кг/м ³	kg/m ³
Удельный объем	L^3M^{-1}	кубический метр на килограмм	м ³ /кг	m ³ /kg
Момент инерции (динамический)	L^2M	килограмм-метр в квадрате	кг · м ²	kg · m ²
Количество движения (импульс)	LMT^{-1}	килограмм-метр в секунду	кг · м/с	kg · m/s
Момент количества движения (момент импульса)	L^2MT^{-1}	килограмм-метр в квадрате в секунду	кг · м ² /с	kg · m ² /s
Сила, вес	LMT^{-2}	ньютон	Н	N
Удельный вес	$L^{-2}MT^{-2}$	ньютон на кубический метр	Н/м ³	N/m ³
Момент силы, момент пары сил	L^2MT^{-2}	ньютон-метр	Н · м	N · m
Давление	$L^{-1}MT^{-2}$	паскаль	Па	Pa
Поверхностное натяжение	MT^{-2}	ньютон на метр	Н/м	N/m
Работа, энергия	L^2MT^{-2}	джоуль	Дж	J
Мощность	L^2MT^{-3}	ватт	Вт	W
Динамическая вязкость	$L^{-1}MT^{-1}$	паскаль-секунда	Па · с	Pa · s
Кинематическая вязкость	L^2T^{-1}	квадратный метр на секунду	м ² /с	m ² /s
Массовый расход	MT^{-1}	килограмм в секунду	кг/с	kg/s

Продолжение табл.

Наименование вели- чины	Размер- ность	Наимено- вание еди- ницы	Обозначение единицы	
			русское	международ- ное
Производные единицы электрических и магнитных величин				
Плотность электри- ческого тока	$L^{-2}I$	ампер на квадратный метр	A/м ²	A/m ²
Количество элек- тричества, электри- ческий заряд	TI	кулон	Кл	C
Электрический мо- мент диполя	LTI	кулон-метр	Кл · м	C · m
Электрическое на- пряжение, электриче- ский потенциал, электродвижущая сила	$L^2MT^{-3}I^{-1}$	вольт	В	V
Напряженность электрического поля	$LMT^{-3}I^{-1}$	вольт на метр	В/м	V/m
Электрическая ем- кость	$L^{-2}M^{-1}T^4I^2$	Фарада	Ф	F
Абсолютная диэлек- трическая прони- цаемость	$L^{-3}M^{-1}T^4I^2$	фарада на метр	Ф/м	F/m
Электрическое со- противление	$L^2MT^{-3}I^{-2}$	ом	Ом	Ω
Электрическая про- водимость	$L^{-2}M^{-1}T^3I^2$	сименс	См	S
Магнитный поток	$L^2MT^{-2}I^{-1}$	вебер	Вб	Wb
Магнитная индукция	$MT^{-2}I^{-1}$	тесла	Т	T
Напряженность маг- нитного поля	$L^{-1}I$	ампер на метр	A/м	A/m
Индуктивность	$L^2MT^{-2}I^{-2}$	генри	Г	H
Магнитный момент электрического тока, магнитный момент диполя	L^2I	ампер- квадратный метр	A · м ²	A · m ²
Производные единицы тепловых величин				
Количество теплоты, термодинамический потенциал	L^2MT^{-2}	джоуль	Дж	J
Теплоемкость	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}$	джоуль на кельвин	Дж/К	J/K

Продолжение табл.

Наименование величины	Размерность	Наименование единицы	Обозначение единицы	
			русское	международное
Энтропия	$L^2MT^{-2}\theta^{-1}$	джоуль на кельвин	Дж/К	J/K
Удельная теплоемкость	$L^2T^{-2}\theta^{-1}$	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/(кг · К)	J/(kg · K)
Тепловой поток	L^2MT^{-3}	ватт	Вт	W
Коэффициент теплообмена, коэффициент теплопередачи	$MT^{-3}\theta^{-1}$	ватт на квадратный метр-кельвин	Вт/(м ² · К)	W/(m ² · K)
Температурный градиент	$L^{-1}\theta$	кельвин на метр	К/м	K/m
Теплопроводность	$LMT^{-3}\theta^{-1}$	ватт на метр-кельвин	Вт/(м · К)	W/(m · K)

Производные единицы световых величин

Световой поток	J	люмен	лм	lm
Световая энергия	TJ	люмен-секунда	лм · с	lm · s
Освещенность	$L^{-2}J$	люкс	лк	lx
Яркость	$L^{-2}J$	канделла на квадратный метр	кд/м ²	cd/m ²
Поток излучения	L^2MT^{-3}	ватт	Вт	W
Энергетическая освещенность	MT^{-3}	ватт на квадратный метр	Вт/м ²	W/m ²

Производные единицы величин в области ионизирующих излучений

Энергия ионизирующего излучения	L^2MT^{-2}	джоуль	Дж	J
Поток энергии ионизирующего излучения	L^2MT^{-3}	ватт	Вт	W
Доза излучения	L^2T^{-2}	джоуль на килограмм	Дж/кг	J/kg
Мощность дозы излучения	L^2T^{-3}	ватт на килограмм	Вт/кг	W/kg
Интенсивность излучения	MT^{-3}	ватт на квадратный метр	Вт/м ²	W/m ²
Активность нуклида в радиоактивном источнике	T^{-1}	секунда в минус первой	с ⁻¹	s ⁻¹

Десятичные приставки к названиям единиц

Приставка	Обозначение		Множитель	Приставка	Обозначение		Множитель
	русское	международное			русское	международное	
Тера-	Т	T	10^{12}	санти	с	c	10^{-2}
Гига-	Г	G	10^9	милли	м	m	10^{-3}
Мега	М	M	10^6	микро	мк	μ	10^{-6}
кило	к	k	10^3	нано	н	n	10^{-9}
гекто	г	h	10^2	пико	п	p	10^{-12}
дека	да	da	10	фемто	ф	f	10^{-15}
деци	д	d	10^{-1}	атто	а	a	10^{-18}

Эталоны основных единиц физических величин СИ

Метр. Единица длины в СИ; равна расстоянию между осями двух штрихов, нанесенных на платинаиридиевом бруске, хранящемся в Международном бюро мер и весов при 0 °С и нормальном давлении. По определению метр равен 1650763,73 длинам волн излучения атома криптона-86 при переходе с уровня $2p_{10}$ на уровень $5d_5$ в вакууме или равен расстоянию, проходимому светом в вакууме за $1/2997922458$ секунды.

Килограмм. Единица массы в СИ; равна массе международного эталона (прототипа) из платинаиридиевого сплава, который хранится в Международном бюро мер и весов. Масса этого эталона на 0,000028 кг больше массы одного кубического дециметра химически чистой воды при температуре ее наибольшей плотности (+3,98 °С).

Секунда. Единица времени в СИ; равна по атомным часам («атомная секунда») 9192631770 периодам излучения, соответствующего энергетическому переходу между двумя уровнями сверхтонкой структуры основного состояния атома цезия-133, а по эфемеридному определению — $1/315569259747$ части тропического года (относительное различие между ними $\approx 2 \cdot 10^{-9}$). Секунда, равная $1/86400$ части звездных или средних солнечных суток, составляет 0,99726966 атомных секунд.

Ампер. Единица силы тока в СИ; равна силе постоянного тока, который при прохождении по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малой площади сечения, расположенным в вакууме на расстоянии 1 метр один от другого, вызвал бы на участке проводника длиной в 1 метр силу взаимодействия, равную $2 \cdot 10^{-7}$ ньютонов. В амперах измеряется также и магнитодвижущая сила.

Кельвин. Единица термодинамической температуры в СИ; равна $1/273,16$ части термодинамической температуры тройной точки воды.

Кандела. Единица силы света в СИ; равна силе света, испускаемого с площади $1/600000 \text{ м}^2$ сечения полного излучателя (черного тела) в перпендикулярном

к этому сечению направлению при температуре излучателя, равной температуре затвердевания платины (2042 К), и давлении 101325 Па.

Моль. Единица количества вещества в СИ; равна количеству вещества, в котором содержится число структурных элементов этого вещества (атомов, молекул, ионов, электронов и др. частиц), равное числу Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ или же равное числу атомов, содержащихся в нуклиде ^{12}C с массой 0,012 кг точно.

Определение величин дополнительных единиц СИ

Радииан. Единица плоского угла в СИ; равна углу между двумя радиусами окружности при длине дуги, равной радиусу (отношение длины дуги окружности к ее радиусу равно углу, выраженному в радианах). Радиан — безразмерная величина; $1 \text{ рад} = 57^\circ 17' 44,8''$.

Стерadian. Единица телесного угла в СИ; равна телесному углу с вершиной в центре сферы, который вырезает на поверхности этой сферы площадь, равную площади квадрата со стороной, равной по длине радиусу сферы.

Применение СИ

СИ применяется как предпочтительная система (в нашей стране — с 1 января 1963 года). Наряду с СИ допускается применение других систем единиц и внесистемных единиц

2. Некоторые важнейшие физические постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение
Скорость света в вакууме	c	$(2,99792458 \pm 0,00000001) \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Элементарный заряд	e	$(1,6021892 \pm 0,0000046) \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Атомная единица массы	а.е.м.	$(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя электрона	m_e	$(9,109534 \pm 0,000047) \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	m_p	$(1,6726485 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Масса покоя нейтрона	m_n	$(1,6749543 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Магнетон Бора	μ_B	$(9,274078 \pm 0,000036) \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Т}^{-1}$
Абсолютный нуль температуры		$-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$
Гравитационная постоянная	G	$(6,6720 \pm 0,0041) \cdot 10^{-11} \text{ Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$
Постоянная Больцмана	k	$(1,380662 \pm 0,000044) \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Постоянная Планка	h	$(6,626176 \pm 0,000036) \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Ридберга	R_∞	$(1,097373177 \pm 0,000000083) \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$

Продолжение табл.

Постоянная	Обозначение	Значение
Постоянная Фарадея	F	$(9,648456 \pm 0,000027) \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8,31441 \pm 0,00026 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Число Авогадро	N_A	$(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Объем одного моля идеального газа при нормальных условиях (температура 0 °С, давление 101,325кПа)	V_0	$(22,41383 \pm 0,00070) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
Тройная точка воды		273,16 К (0,01 °С)
Максимальная плотность воды (3,98 °С) при нормальном давлении (101,325 кПа)		999,973 кг · м ⁻³
Плотность сухого воздуха при нормальных условиях		1,2929 кг · м ⁻³

3. Относительные атомные массы

Относительные атомные массы приведены по углеродной шкале для естественной изотопной смеси элемента. Атомная масса изотопа углерода ^{12}C равна 12 точно. Атомная единица массы (а.е.м.) равна 1/12 атомной массы С, т.е. $1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ (более точное значение а.е.м. см. выше в таблице пункта 2). Погрешность измерений относительных атомных масс не указана, так как в обычных аналитических расчетах она не играет существенной роли. Элементы расположены в алфавитном (латинский алфавит) порядке.

Символ химического элемента	Порядковый номер элемента в Периодической системе	Название элемента	Атомная масса
Ac	89	Актиний	227,0278
Ag	47	Серебро	107,8682
Al	13	Алюминий	26,981539
Am	95	Америций	243,0614*
Ar	18	Аргон	39,948
As	33	Мышьяк	74,92159
At	85	Астат	209,9871*
Au	79	Золото	196,9665

Продолжение табл.

Символ химического элемента	Порядковый номер элемента в Периодической системе	Название элемента	Атомная масса
B	5	Бор	10,811
Ba	56	Барий	137,327
Be	4	Бериллий	9,01218
Bi	83	Висмут	208,98037
Bk	97	Берклий	247,0703*
Br	35	Бром	79,904
C	6	Углерод	12,011
Ca	20	Кальций	40,078
Cd	48	Кадмий	112,411
Ce	58	Церий	140,115
Cf	98	Калифорний	251,0796*
Cl	17	Хлор	35,4527
Cm	96	Кюрий	247,0703*
Co	27	Кобальт	58,93320
Cr	24	Хром	51,9961
Cs	55	Цезий	132,90543
Cu	29	Медь	63,546
Dy	66	Диспрозий	162,50
Er	68	Эрбий	167,26
Es	99	Эйнштейний	252,0828*
Eu	63	Европий	151,965
F	9	Фтор	18,9984032
Fe	26	Железо	55,847
Fm	100	Фермий	257,0951*
Fr	87	Франций	223,0197*
Ga	31	Галлий	69,723
Gd	64	Гадолиний	157,25
Ge	32	Германий	72,61
H	1	Водород	1,00794
He	2	Гелий	4,002602
Hf	72	Гафний	178,49
Hg	80	Ртуть	200,59
Ho	67	Гольмий	164,93032
I	53	Иод	126,90447
In	49	Индий	114,82
Ir	77	Иридий	192,22
K	19	Калий	39,0983
Kr	36	Криптон	83,80
Ku	104	Курчатовий	261*
La	57	Лантан	138,9055
Li	3	Литий	6,941
Lr	103	Лоуренсий	260,1054*

Продолжение табл.

Символ химического элемента	Порядковый номер элемента в Периодической системе	Название элемента	Атомная масса
Lu	71	Лутеций	174,967
Md	101	Менделеевий	258,0986*
Mg	12	Магний	24,3050
Mn	25	Марганец	54,93805
Mo	42	Молибден	95,94
N	7	Азот	14,00674
Na	11	Натрий	22,989768
Nb	41	Ниобий	92,90638
Nd	60	Неодим	144,24
Ne	10	Неон	20,1797
Ni	28	Никель	58,69
No	102	Нобелий	259,1009*
Np	93	Нептуний	237,0482*
Ns	105	Нильсборий	262*
O	8	Кислород	15,9994
Os	76	Осмий	190,2
P	15	Фосфор	30,979762
Pa	91	Протактиний	231,0359*
Pb	82	Свинец	207,2
Pd	46	Палладий	106,42
Pm	61	Прометий	144,9128*
Po	84	Полоний	208,9824*
Pr	59	Празеодим	140,9077
Pt	78	Платина	195,08
Pu	94	Плутоний	244,0642*
Ra	88	Радий	226,0254*
Rb	37	Рубидий	85,4678
Re	75	Рений	186,207
Rh	45	Родий	102,90550
Rn	86	Радон	222,0176*
Ru	44	Рутений	101,07
S	16	Сера	32,066
Sb	51	Сурьма	121,75
Sc	21	Скандий	44,955910
Se	34	Селен	78,96
Si	14	Кремний	28,0855
Sm	62	Самарий	150,36
Sn	50	Олово	118,710
Sr	38	Стронций	87,62
Ta	73	Тантал	180,9479
Tb	65	Тербий	158,92534
Tc	43	Технеций	97,9072*

Продолжение табл.

Символ химического элемента	Порядковый номер элемента в Периодической системе	Название элемента	Атомная масса
Te	52	Теллур	127,60
Th	90	Торий	232,0381*
Ti	22	Титан	47,88
Tl	81	Таллий	204,3833
Tm	69	Тулий	168,93421
U	92	Уран	238,0289*
V	23	Ванадий	50,9415
W	74	Вольфрам	183,85
Xe	54	Ксенон	131,29
Y	39	Иттрий	88,90585
Yb	70	Иттербий	173,04
Zn	30	Цинк	65,39
Zr	40	Цирконий	91,224

* Для изотопа с наиболее продолжительным периодом полураспада.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автопротолиз 275
- Азоиндикаторы 92
- Акватметрия 173
- Аликвота 68
- Алкалиметрия 77, 82, 270
- Амперометрическое титрование 476
- Амфолиты 403
- Анализ атомно-абсорбционный 303
 - вольтамперометрический 447
 - гравиметрический 38
 - дифференциальный фотометрический 342
 - интерферометрический 304
 - количественный 5
 - фотометрический 337
 - кондуктометрический 447, 457
 - кулонометрический 447, 481
 - люминесцентный 303, 356
 - молекулярный абсорбционный 303
 - нефелометрический 304, 379
 - объемный 68
 - поляриметрический 304
 - полярографический 466
 - потенциометрический 447
 - рефрактометрический 304, 370
 - стандартного образца 10, 20
 - термogrавиметрический 43
 - титриметрический 68
 - флуоресцентный 357, 362
 - экстракционно-флуориметрический 367
 - экстракционно-фотометрический 351
 - электрогравиметрический 447
- Аналитическая длина волны 338
- Аналитический множитель 49, 59
- Аниониты 403
- Анионный обмен 403
- Аргентометрия 247, 257
- Аскорбинометрия 138
- Атомно-абсорбционная пламенная фотометрия 375
- Ауксохромные группы 322
- Ацидиметрия 77, 82
- Барбитураты 260
- Бариметрия 247, 266
- Батохромное смещение 322
- Биамперометрическое титрование 480
- Броматометрия 186
- Бромометрия 189
- Ванадатометрия 138
- Варианта 11
- Вольтамперометрический анализ 447
- Вольтамперометрия прямая 466
- Воспроизводимость результатов анализа 9
- Вращательные спектры 304
- Время выхода 416, 417
 - удерживания 416, 417
 - - исправленное 417
 - - относительное 417
- Выборка 12
- Высокоэффективная жидкостная хроматография 432
- Высота, эквивалентная теоретической тарелке 420
- Газовая хроматография 414
- Газожидкостная хроматография 415, 431
- Гексацианоферратометрия 247, 263
- Генеральная совокупность 11
- Гидрофталат калия 285
- Гиперхромный эффект 322
- Гипохромный эффект 322
- Гипсохромное смещение 322
- Глубина проникновения 377
- Гравиметрическая форма 46, 58
- Гравиметрический фактор 49, 50
- Гравиметрия 38
- Грубые промахи 14
- Деполаризатор 469
- Детектор 423
 - термоионный 423
 - электронозахватный 423, 424
 - электрохимический 423, 424
- Детекторы неселективные 423

- пламенно-ионизационные 423
- селективные 423
- Дисперсия 12
- средневзвешенная 22
- среднего 13
- Дифенилкарбазон 263
- Дифференциальная фотометрия 342
- Дифференцирующее действие 278, 279
- Диффузионный ток 468
- Дихроматометрия 166
- Доверительная вероятность 13
- Доверительный интервал 13

Закон аддитивности оптической плотности 312

- Бугера—Беера 307
- Бугера—Ламберта 307
- Бугера—Ламберта—Беера—Бернара 308
- Вавилова 361
- независимого движения ионов 459
- поглощения основной 307
- - второй 307
- - первый 307
- Стокса—Ломмеля 360
- Фарадея 481
- фотометрии основной 307

Индексы удерживания 426

Индикатор 69

- двухцветный 97
- одноцветный 97
- Фольгарда 261

Индикаторная бумага 95

Индикаторы адсорбционные 254

- внешние 95
- внутренние 95
- группы азосоединений 92
- индивидуальные 96
- кислотно-основные 84
- комплексонометрии 218
- металлохромные 219—226, 253
- необратимые 143
- обратимые 143
- окислительно-восстановительного титрования 143

- осадительного титрования 252

- осадительные 252

- смешанные 96

- трифенилметановые 92

- флуоресцентные 368

- хемилюминесцентные 369

Интервал перехода индикатора 69, 89

Инфракрасная спектроскопия 304, 376

Иодатометрия 183

Иодиметрия 168

Иодометрия 175

Иониты 404

- амфотерные 403

Ионная теория 85

- хроматография 413

Ионное произведение 276

Ионно-хромовая теория 87

Ионный обмен 402

Ионометрия 452

Ионообменная хроматография 402

Ионообменное равновесие 406

Ион-парная хроматография 413, 414

Кальконкарбоновая кислота 222

Кальцес 222

Катодолюминесценция 357

Катарометры 423

Катиониты 403

Катионный обмен 403

Катодолюминесценция 357

Квантовый выход люминесценции 361

Кислотно-основное титрование 81

Кислотный хромовый темно-синий 222

Колебательные спектры 304

Количественный анализ 5

Колонки наполненные 422

- капиллярные 422

Колориметрия 330

Комплексометрия 209

Комплексонометрия 209, 211, 212

Комплексоны 212

Кондуктометрический анализ 457

Кондуктометрическое титрование 464

- - высокочастотное 466

Кондуктометрия 457

- прямая 462

Конечная точка титрования 69

Константа автопротолиза 276, 277
 - диссоциации кислот в неводных растворителях 279
 - ионного обмена 406
 Константы устойчивости комплексов 216, 217
 Концентрационное тушение люминесценции 363
 Коэффициент диффузии 471
 - емкости 418
 - замедления 418
 - мутности 381
 - побочных реакций 214
 - погашения 308, 310
 - молярный 310
 - - удельный 310
 - поглощения света 308
 - поправочный 74, 428
 - разделения 407, 408, 419
 - распределения 408
 - Стьюдента 14
 - удерживания 418
 - экстинкции 308, 310
 - - молярный 310
 - - удельный 310
 Кривая титрования 69
 Кривые титрования кислотно-основного 98
 - - комплексонометрического 234
 - - окислительно-восстановительного 147
 - - осадительного 247
 - - потенциометрического 455
 Кристаллвиолет 288
 Кристаллический фиолетовый 288
 Критерий Стьюдента 23
 - Фишера 19
 Кристаллофосфоры 365
 Ксиленоловый оранжевый 224
 Кулонометр 485
 Кулонометрическое титрование 486
 Кулонометрия 481
 - прямая 482
 Куркумовая бумага 96

Ледяная уксусная кислота 284
 Лиата анионы 275

Лиония катионы 275
 Люминесцентная реакция 364
 Люминесцентный анализ 303, 356
 Люминесценция 356, 357
 - спонтанная 357
 Масс-спектр 430
 Меркуриметрия 211, 239
 Меркурометрия 247, 262
 Метилат натрия 287
 Метод абсолютной градуировки 427
 - внутренней стандартизации 427
 - внутренних стандартов 374, 428
 - внутренних эталонов 374
 - Гей-Люссака 258
 - гомологической пары линий 374
 - градуировочного графика 339, 365, 452, 463, 473
 - добавок 11
 - - стандарта 340, 453, 473
 - использования веществ-свидетелей 425
 - калибровочных кривых 339
 - Кьельдаля 127
 - метки 425
 - Мора 259
 - нейтрализации 81
 - одного стандарта 339, 366
 - осаждения 46
 - отдельных навесок 76
 - относительных удерживаний 426
 - пипетирования 76
 - разбавления 333
 - стандартных растворов 473
 - стандартных серий 330
 - Фаянса—Фишера—Ходакова 259
 - Фольгарда 259
 - формальдегидный 126
 Методы абсорбционного анализа 330
 - безындикаторные 81
 - визуальные 80
 - выделения 43
 - индикаторные 81
 - инструментальные 301
 - ионообменной хроматографии 408
 - комбинированные 429
 - масс-спектрометрические 301

- МНПВО, НПВО 377
- обработки хроматограмм 425
- оптические 301, 303
- осаждения 39
- отгонки 39
- радиометрические 301
- термические 301
- термогравиметрические 43
- титриметрические 6
- физико-химические 301
- физические 301
- хроматографические 301, 402
- электрохимические 301, 446
- Молекулярный абсорбционный анализ 305
- Молярная концентрация 73
- - эквивалента 73
- Мурексид 225
- Мутность 381

Нефелометрия 379
 Нивелирующее действие 278
 Нитритометрия 193
 Нитроиндикаторы 94
 Нитропруссид натрия 240
 Нормально-фазовый вариант 434

Обменная емкость 404
 Обращенно-фазовый вариант 434
 Объем удерживания 417
 Окислительно-восстановительное титрование 137
 Оксидиметрия 138
 Оптическая плотность 308

- приведенная 313

Оптические методы 303
 Осадительное титрование 245
 Осаждаемая форма 53
 Основной закон светопоглощения 307

- - фотометрии 307

Остаточный ток 468
 Отклонение 12
 Ошибка водородная 122

- гидроксидная 122
- грубая 9
- кислотная 122

- концентрационная индикаторная 124
- основная 123
- относительная 14
- протонная 122
- систематическая 9
- случайная 9, 11

Ошибки индикаторные 156, 238, 266
 - кислотно-основного титрования 119
 - осадительного титрования 266
 - фотометрического анализа 348

Параметры разделения 418
 - удерживания 416
 Перманганатометрия 159
 Пирокатехиновый фиолетовый 225
 Пламенная фотометрия 303
 Погашение 308
 Погрешности фотометрического анализа 348
 Подвижность ионов 459—461
 Показатель титрования 90
 Полное внутреннее отражение 377
 Полосы с переносом заряда 325
 Поляриметрия 372
 Полярограмма 468
 Полярографическая волна 468
 Полярография 466
 Поправочный коэффициент 74, 428
 Пороговая концентрация 363
 Потенциал выделения 468

- полуволны 469

Потенциометрическое титрование 454
 Потенциометрия 447

- прямая 452

Правило зеркальной симметрии 360
 - Стокса—Левшина 359
 Правильность результатов анализа 9
 Производная спектрофотометрия 342, 345
 Пропускание 310

Размах варьирования 14
 Разрешение пиков 418
 Расстояние удерживания 417
 Раствор сравнения 338
 Растворители амфипротные 275

- амфолитные 275

- амфотерные 275
- апротонные 274
- нейтральные 277, 278
- протогенные 277
- протолитические 274
- протонные 274
- протофильные 278
- Реактив Фишера 173, 174
- Редоксметрия 137
- Редокс-пара 137
- Редуктометрия 138
- Рентгенолюминесценция 357
- Рефрактометрия 370
- Роданометрия 261

- Салицилат натрия 286
- Светопропускание 310
- Скачок титрования 98, 117, 237
- Случайная величина 11
- Случайные ошибки 11
- Смолы ионообменные 405
- Спектр флуоресценции 359
- Спектрофотометрия 334
- дифференциальная 342
- производная 342, 345
- Спектрохимический ряд 324
- Способ градуировочного графика 344
- Среднее 9, 12
- Стандартизация 72
- Стандартное отклонение 13
- относительное 13
- среднего 13
- Стандартные вещества 72
- Стандартный раствор 72
- Степень оттитрованности 69
- пересыщения 54
- разделения 418
- Стоксово смещение 360
- Сульфатометрия 247, 265

- Температурное тушение люминесценции 364
- Теоретическая тарелка 419
- Термогравиметрия 43
- Термограмма 44
- Термолюминесценция 357

- Тимоловый синий 290
- Тимолсульфоталеин 290
- Тиоцианатометрия 247, 261
- Титанометрия 138
- Титр 73
- Титр по определяемому веществу 74
- Титрант 68
- Титриметрический анализ 68
- Титриметрический фактор пересчета 74
- Титрование 68
- алкалометрическое 77, 82, 234
- амперометрическое 476
- аргентометрическое 257
- ацидиметрическое 77, 82
- биамперометрическое 476, 480
- броматометрическое 186
- бромометрическое 189
- в неводных средах 272
- вытеснительное 232
- гексацианоферратометрическое 263
- дихроматометрическое 166
- заместительное 79, 232
- иодатометрическое 183
- иодиметрическое 169
- иодометрическое 175
- кислотно-основное 68, 81
- комплексометрическое 209
- комплексонометрическое 211, 212
- кондуктометрическое 464
- косвенное 79
- кулонометрическое 486
- меркуриметрическое 211, 239
- меркурометрическое 262
- нитритометрическое 193
- обратное 78, 230
- окислительно-восстановительное 137
- осадительное 245
- перманганатометрическое 159
- потенциометрическое 454
- прямое 78, 226
- роданометрическое 261
- спектрофотометрическое 355
- сульфатометрическое 265
- тиоцианатометрическое 261
- флуориметрическое 368
- фотометрическое 354
- фторометрическое 211

- хлоридиметрическое 178
- периметрическое 198
- Точка титрования конечная 69
- эквивалентности 68
- Турбидиметрия 381'

Удельный коэффициент погашения
310

- Удельная емкость 404
- Удерживаемый объем 417
- Уравнение Ван-Деемтера 420
- Ильковича 471
- Нернста 447
- Уровень титрования 69

Фактор пересчета 344

- - титриметрический 74
- разделения 407
- Фарадеевский ток 468
- Фенолфталеиновая бумага 96
- Флуоресцеин 254
- Флуоресцентный анализ 357
- Флуоресценция 357
- Флуориметрия 357
- Фотоколориметрия 333
- Фотолюминесценция 357
- Фотометрические реакции 352
- Фотометрическое титрование 354
- Фосфоресценция 357
- Фототурбидиметрия 381
- Фториметрия 211

Хемилюминесценция 357

- Хлоридиметрия 178
- Хлорной кислоты раствор 284
- Хроматограмма 416
- Хроматография высокоэффективная жидкостная 432
- газовая 414
- газожидкостная 415, 431
- ионная 413
- ионообменная 402

- ион-парная 413
- лигандообменная 413, 414
- элюентная 410
- Хромато-масс-спектрометрия 429
- Хромофорная теория 85
- Хромофоры 85, 321

Цвет 305

- Цветность 330
- Периметрия 198
- Цианометрия 211

Число теоретических тарелок 419

Чувствительность фотометрического анализа 348

Экстинкция 308

Экстракционно-флуориметрический анализ 367

Экстракционно-фотометрический анализ 351

Электрогравиметрический анализ 447

Электрод индикаторный 448

- сравнения 448

Электроды второго рода 449

- мембранные 451

- окислительно-восстановительные 451

- первого рода 448

Электронные спектры 304, 317

Электропроводность молярная 459

- удельная 458

- эквивалентная 459

Электрохимические методы 446

Эмиссионный спектральный анализ
303, 372

Энергетический выход люминесценции
361

Еозин 254

Эриохром черный Т 223

Эффективная толщина поглощающей
среды 377

Эффективность колонки 418

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Арзамасцев А. П. 514
Аристип из Кирены 245

Бабко А.К. 369
Бауман В. 414
Беер А. 308
Беликов В.Г. 342, 514
Бернар Ф. 308
Блок А. 514
Бренстед 275
Бугер П. 308

Вавилов С.И. 361—363
Ван-Деемтер 420
Вергейчик Е.Н. 342, 514
Вовенарт Л. 303

Гаусс 11
Гегель 209
Гей-Люссак 258
Гейровский Я. 467
Гете И.В. 446
Гладышев Г. П. 5
Госсет В. (Стьюдент) 12
Гран 455, 456

Дегтерев Е.В. 514
Декарт Рене 272
Джеймс А. 414
Дионисий Галикарнасский 68
Дистервег А. 402
Дюбоск 332

Илькович 471, 473, 476

Кольрауш Ф.В.Г. 457, 459
Кучера В. 467

Ламберт 308
Левшин В.Л. 359, 360
Лоури 275
Лурье Ю.Ю. 91
Луцилий 275

Мартин А.Дж. 414
Мор 252, 258, 259

Нернст 447, 451
Никольский Б.П. 402

Оствальд В. 85

Пирсон 24, 25
Помпей 68
Попков В.А. 514

Руденко Б.А. 514
Рэлей 379, 381

Самуэльсон У. 402
Сенека Луций Анней 38
Синг Р.Л. 414
Смолл Х. 413
Сократ 137
Стивенсон Т.С. 413
Стокс 359, 360
Стьюдент (Госсет В.) 12

Тиндаль 379
Туркельтауб Н.М. 414
Тюкавкина Н.А. 514

Фарадей М. 448, 481, 482
Фаренфорт Дж. 377
Фаянс 258, 259
Фишер 19, 258, 259
Фишер К. 173, 174
Фольгард 259, 260, 261
Фрезениус К.Р. 7

Харрик Н. 377
Ходаков 258, 259

Шемякин Ф.М. 514
Шиката М. 467
Штаудингер Г. 402

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
I. Количественный химический анализ	5
Глава 1. Введение в количественный анализ	5
1.1. Количественный анализ	5
1.2. Классификация методов количественного анализа	6
1.3. Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе	6
1.4. Статистическая обработка результатов количественного анализа	7
1.4.1. Правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа	8
1.4.2. Классификация ошибок количественного анализа	9
1.4.3. Некоторые понятия математической статистики и их использование в количественном анализе	11
1.4.4. Статистическая обработка и представление результатов количественного анализа	12
1.5. Оценка методов анализа по правильности и воспроизводимости	19
1.5.1. Сравнение двух методов анализа по воспроизводимости (сравнение дисперсий)..	19
1.5.2. Метрологическая характеристика методов анализа по правильности..	20
1.5.3. Оценка допустимого расхождения результатов параллельных определений	24
1.6. Некоторые рекомендации по обработке результатов количественного анализа	24
1.7. Примеры и задачи к гл. 1	25
1.7.1. Примеры	25
1.7.2. Задачи	34
Глава 2. Гравиметрический анализ (гравиметрия)	38
2.1. Общее понятие о гравиметрическом анализе	38
2.2. Классификация методов гравиметрического анализа	39
2.3. Метод осаждения	46
2.3.1. Основные этапы гравиметрического определения	46
2.3.2. Расчет массы навески анализируемой пробы и объема (массы) осадителя	46
2.3.3. Взвешивание (взятие) навески	52
2.3.4. Растворение навески	52
2.3.5. Осаждение (получение осаждаемой формы)	53
2.3.6. Фильтрация и промывание осадка	57
2.3.7. Получение гравиметрической формы	58
2.3.8. Расчет результатов анализа	59
2.4. Применение гравиметрического анализа	59
2.5. Примеры и задачи к гл. 2	60
2.5.1. Примеры	60
2.5.2. Задачи	65

Глава 3. Химические титриметрические методы анализа.	
Кислотно-основное титрование	68
3.1. Титриметрический (объемный) анализ. Основные понятия	68
3.2. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе	71
3.3. Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе	72
3.4. Типовые расчеты в титриметрическом анализе	73
3.4.1. Способы выражения концентраций в титриметрическом анализе.	73
3.4.2. Расчет массы навески стандартного вещества для приготовления титранта и определение концентрации титранта при его стандартизации	75
3.4.3. Методы отдельных навесок и пипетирования	76
3.5. Классификация методов титриметрического анализа	77
3.6. Виды титрования, применяемые в титриметрическом анализе	77
3.7. Методы установления конечной точки титрования (КТТ)	80
3.8. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)	81
3.8.1. Сущность метода	81
3.8.2. Индикаторы метода кислотно-основного титрования	84
3.8.3. Кривые кислотно-основного титрования	98
3.8.4. Влияние различных факторов на скачок титрования	117
3.8.5. Ошибки кислотно-основного титрования	119
3.8.6. Применение методов кислотно-основного титрования	125
3.9. Примеры и задачи к гл. 3	128
3.9.1. Примеры	128
3.9.2. Задачи	135
Глава 4. Окислительно-восстановительное титрование	137
4.1. Сущность метода	137
4.2. Классификация редокс-методов	138
4.3. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования	138
4.4. Виды окислительно-восстановительного титрования	140
4.5. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования	143
4.6. Кривые окислительно-восстановительного титрования	147
4.7. Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования	156
4.8. Перманганатометрическое титрование	159
4.9. Дихроматометрическое титрование	166
4.10. Иодиметрия, иодометрия..	168
4.10.1. Иодиметрия	169
4.10.2. Иодометрия	175
4.11. Хлориодиметрия	178
4.12. Иодатометрия	183
4.13. Броматометрия	186
4.14. Бромометрия	189
4.15. Нитритометрия	193
4.16. Цериметрия	198
4.17. Примеры и Задачи к гл. 4	201
4.17.1. Примеры	201
4.17.2. Задачи	206

Глава 5. Комплексиметрическое титрование	209
5.1. Сущность метода	209
5.2. Требования, предъявляемые к реакциям в комплексиметрии	210
5.3. Классификация методов комплексиметрии.	211
5.4. Комплексонометрия	212
5.4.1. Комплексоны	212
5.4.2. Равновесия в водных растворах ЭДТУК	213
5.4.3. Состав и устойчивость комплексонов металлов	216
5.4.4. Титранты метода	216
5.4.5. Индикаторы комплексонометрии	218
5.4.6. Виды комплексонометрического титрования	226
5.4.7. Кривые комплексонометрического титрования	234
5.4.8. Индикаторные ошибки комплексонометрического титрования	238
5.4.9. Применение комплексонометрии	238
5.5. Меркуриметрия	239
5.6. Примеры и задачи к гл. 5	241
5.6.1. Примеры	241
5.6.2. Задачи	243
Глава 6. Осадительное титрование	245
6.1. Сущность метода	245
6.2. Требования, предъявляемые к реакциям в методе осадительного титрования:	246
6.3. Классификация методов осадительного титрования	247
6.4. Способы (виды) проведения осадительного титрования	247
6.5. Кривые осадительного титрования..	247
6.6. Индикаторы метода осадительного титрования.	252
6.7. Аргентометрия	257
6.8. Тиоцианатометрия	261
6.9. Меркурометрия	262
6.10. Гексацианоферратометрия	263
6.11. Сульфатометрия	265
6.12. Индикаторные ошибки осадительного титрования	266
6.13. Примеры и задачи к гл. 6	268
6.13.1. Примеры	268
6.13.2. Задачи	270
Глава 7. Титрование (кисотно-основное) в неводных средах	272
7.1. Ограничение возможностей методов титрования в водных растворах	272
7.2. Сущность метода кислотно-основного титрования в неводных средах	273
7.3. Растворители, применяемые в неводном кислотно-основном титровании.	274
7.4. Полнота протекания кислотно-основных реакций в неводных растворителях	280
7.5. Титранты метода	284
7.6. Определение конца титрования	288
7.7. Применение кислотно-основного титрования в неводных средах	291
7.8. Примеры и задачи к гл. 7	294

7.8.1. Примеры	294
7.8.2. Задачи	297

II. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа	301

Общая характеристика инструментальных (физических и физико-химических) методов анализа	301

Глава 8. Оптические методы анализа	303

8.1. Классификация оптических методов анализа	303
8.2. Молекулярный спектральный анализ в УВИ области спектра (применение в количественном анализе)	305
8.2.1. Цвет и спектр	305
8.2.2. Основной закон светопоглощения (основной закон фотометрии)	307
8.2.3. Понятие о происхождении электронных спектров поглощения	317
8.2.4. Методы абсорбционного анализа	330
8.2.5. Количественный фотометрический анализ	337
8.2.6. Дифференциальный фотометрический анализ. Понятие о производной спектрофотометрии	342
8.2.7. Чувствительность и погрешности фотометрического анализа	348
8.2.8. Экстракционно-фотометрический анализ	351
8.2.9. Понятие о фотометрическом титровании	354
8.3. Люминесцентный анализ	356
8.3.1. Классификация различных видов люминесценции	357
8.3.2. Флуоресцентный анализ (флуориметрия)	357
8.4. Применение других оптических методов в количественном анализе	370
8.5. Примеры и задачи к гл. 8	381
8.5.1. Примеры	381
8.5.2. Задачи	394

Глава 9. Применение некоторых методов хроматографии в количественном анализе	402

9.1. Ионообменная хроматография	402
9.1.1. Сущность метода	402
9.1.2. Иониты	404
9.1.3. Ионообменное равновесие	406
9.1.4. Методы ионообменной хроматографии	408
9.1.5. Применение ионообменной хроматографии	410
9.1.6. Понятие об ионной, ион-парной и лигандообменной хроматографии	413
9.2. Газовая хроматография	414
9.2.1. Сущность метода	414
9.2.2. Понятие о теории метода	416
9.2.3. Практика метода	421
9.2.4. Методы обработки хроматограмм	425
9.2.5. Комбинированные методы анализа. Понятие о хромато-масс-спектрометрии.	429
9.2.6. Применение газожидкостной хроматографии	431

9.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография	432
9.4. Примеры и задачи к гл. 9	435
9.4.1. Примеры	435
9.4.2. Задачи	442

Глава 10. Электрохимические методы анализа 446

10.1. Общие понятия. Классификация электрохимических методов анализа.	446
10.2. Потенциометрический анализ (потенциометрия)	447
10.2.1. Принцип Метода	447
10.2.2. Прямая потенциометрия	452
10.2.3. Потенциометрическое титрование	454
10.3. Кондуктометрический анализ (кондуктометрия)	457
10.3.1. Принцип метода. Основные понятия	457
10.3.2. Прямая кондуктометрия..	462
10.3.3. Кондуктометрическое титрование	464
10.4. Полярографический анализ (полярография, прямая вольтамперометрия)	466
10.4.1. Сущность метода	466
10.4.2. Количественный полярографический анализ	472
10.4.3. Применение полярографии	474
10.5. Амперометрическое титрование	476
10.6. Кулонометрический анализ (кулонометрия)	481
10.6.1. Принципы метода	481
10.6.2. Прямая кулонометрия	482
10.6.3. Кулонометрическое титрование	486
10.7. Примеры и задачи к гл. 10	493
10.7.1. Примеры	493
10.7.2. Задачи	510
Заключение	514
Список литературы	516
Основная	516
Дополнительная	516
Общая	516
Специализированная	517
Приложение	518

ПРОГРАММА по аналитической химии с курсом инструментальных методов анализа для студентов фармацевтических вузов (факультетов) 518

Введение	518
Общие теоретические основы аналитической химии (аналитики)	519
Качественный анализ	521
Количественный анализ	522
Инструментальные (физико-химические) методы анализа	526
Элективы (курсы по выбору)	528
Электив 1. Применение комплексных соединений в аналитической химии	528
Электив 2. Методы ик спектроскопии в аналитической химии	529
Электив 3. Радиометрическое титрование	529

Электив 4. Кинетические методы анализа 530

ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМЫХ

лабораторных работ, тест-контроля, контрольных работ 530

3 семестр (осенний) 19 учебных недель 530

4 семестр (весенний) 18 учебных недель 531

Элементы сквозной программы 532

Рекомендуемая литература 534

Основная 534

Дополнительная 534

Справочное приложение 536

1. Международная система единиц — система интернациональная (СИ) 536

Эталоны основных единиц физических величин СИ 540

Определение величин дополнительных единиц СИ 541

Применение СИ 541

2. Некоторые важнейшие физические постоянные 541

3. Относительные атомные массы 542

Предметный указатель 546

Именной указатель 552