

2019

Министерство науки и высшего образования РФ

РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУПП, ИФХЭ РАН, ИОНХ
РАН, МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «РЕАВИЗ»

А.В. Афанасьев, Е.В. Белова, К.Э. Герман,
А.Ф. Жуков, А.В. Копытин, Н.С. Легкодимова

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ

Учебное пособие по химии для самостоятельной работы
студентов медико-биологических специальностей

Издательство Граница
Москва
2019



ББК Ес25я73

К 14

УДК 543.87

Рецензенты: д-р мед. наук, профессор кафедры биохимии МУ Реавиз А.В. Бабичев, гл. н. сотр. ИФХЭ РАН, д-р хим. наук, проф., заслуж. работник науки В.Ф. Перетрухин

Афанасьев А.В., Белова Е.В., Герман К.Э., Жуков А.Ф., Копытин А.В., Легкодимова Н.С.
Химические и физико-химические методы исследования в медицине и биологии: Учебное пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва, Издательство «Граница», 2019, 148 с.

Издание 2-ое, исправленное и дополненное.

Под редакцией проф. Щербиной А.Е.

Данное учебное пособие написано в соответствии с содержанием Государственных образовательных стандартов и программой дисциплины “Физико-химические методы анализа” по специальности “Медицина”, направлению и программой большого практикума (раздел “Физико-химические методы анализа”), который выполняется студентами по специальности “Биология”.

В нем изложены основы физико-химических методов анализа. Рассмотрены условия и области применения методов, их достоинства и недостатки, ограничения, перспективы развития и другие особенности и характеристики.

В конце каждой главы дано описание практических работ, приведены контрольные вопросы.

Предназначено для студентов-медиков, биологов, химиков, аспирантов, научных работников и учителей школ.

ISBN 978-5-9933-0207-2

©РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва, Издательство «Граница», 2019,. 148 с.

©Афанасьев А.В., Белова Е.В., Герман К.Э., Жуков А.Ф., Копытин А.В., Легкодимова Н.С., 2019.

Компьютерный дизайн: Легкодимова Н.С.

Подписано в печать 04.10.2019 г. Формат 60x84/16. Бумага тип. Усл. печ. л. 7,2.

Уч.-изд. л. 6,9. Тираж 400 экз. Заказ № 1314.

Оригинал-макет подготовлен в «Издательский дом «Граница»

Москва, ул. 1905 года, д. 7, стр. 1

granica_publish@mail.ru.

телефоны: +7 (499) 259-88-13 , +7 (495) 971-00-75

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Химические методы исследования	7
1.1. Основы количественного анализа	8
1.2. Кислотно-основное титрование	10
1.3. Оксидиметрия	21
1.4. Комплексонометрия	26
1.5. Методы осаждения	29
Глава 2. Физико-химические методы анализа	44
2. Электрохимические методы анализа	44
2.1. Потенциометрия	46
2.2. Кондуктометрия	84
3. Хроматографические методы анализа	100
4. Спектральные (оптические) методы анализа	122
Литература	147

Введение

Химия как основа всех биологических процессов входит в число наук, составляющих фундамент медицины. Химические методы исследования и анализа постоянно применяются в диагностике заболеваний и профилактических обследованиях. Химический синтез является основой изготовления большинства лекарств. Разнообразные новые материалы, созданные химией в последние годы, широко используются в медицинском оборудовании и при изготовлении искусственных органов.

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

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

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

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

- 1) спектральные методы;
- 2) электрохимические методы;
- 3) хроматографические методы анализа.

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

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

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

Возрастающая абсолютная чувствительность методов позволяет анализировать содержимое отдельных клеток. Значение рН в клетках измеряют давно, теперь можно определять ряд компонентов, используя,

например, капиллярный электрофорез или масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой. Примером может служить определение кадмия и цинка в микронавеске ткани, извлекаемой биопсией из простаты (изменение содержания этих элементов позволяет лучше понять механизм канцерогенеза).

Аналитики Тайваня определяли марганец в мозговой ткани и формы мышьяка в крови живых крыс, используя прибор для электротермической атомной абсорбции или масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой.

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

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

Биологические и биомедицинские исследования и медицинская практика на современном уровне требуют нестандартных аналитических решений. Это, в частности, диагностика заболеваний путем обна-

ружения и определения их биомаркеров в крови, моче, потовых выделениях, в тканях и выдыхаемом воздухе. На фоне известных, длительное время используемых для этой цели методов анализа появляются и новые.

Глава 1. Химические методы анализа.

1.1. Основы количественного анализа.

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

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

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

– при оценке экологической обстановки: санитарно-гигиенического обследования загрязненности воздуха, состояния водоемов, присутствия химических веществ в почве и продуктах питания и т. д.

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

Важнейшим инструментом количественного анализа является объёмный метод.

1.3. Объёмный (титриметрический) метод анализа.

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

Процесс постепенного добавления титранта к анализируемой пробе называется **титрованием**, а момент завершения реакции – **точкой эквивалентности**.

В зависимости от типа реакции, лежащей в основе объёмного определения, а также применяемых титрантов, различают несколько методов объёмного анализа:

- 1) нейтрализации (кислотно-основного титрования);
- 2) осаждения;
- 3) оксидиметрии (перманганатометрии и йодометрии);
- 4) комплексонометрии.

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

1. Вещества должны реагировать в строго определённых (стехиометрических) количественных соотношениях.

2. Реакции должны протекать быстро, до конца, при комнатной температуре.

3. Точка эквивалентности должна фиксироваться быстро и точно.

4. Титрование не должно сопровождаться побочными реакциями, ис-

кажающими результаты анализа.

По способу выполнения различают:

– прямое титрование, когда анализируемое вещество непосредственно титруют раствором титранта;

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

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

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

Расчёты в объемных методах анализа

Основой расчётов в любом методе является закон эквивалентов:

Массы реагирующих и образующихся веществ пропорциональны массам их химических эквивалентов.

Условимся в дальнейшем любое анализируемое вещество обозначать x , а любой титрант T . Тогда закон эквивалентов запишется:

$$n\left(\frac{1}{z}x\right) = n\left(\frac{1}{z}T\right), \quad (1)$$

равенство количества вещества эквивалента можно также представить в виде:

$$\frac{m(x)}{M\left(\frac{1}{z}x\right)} = \frac{m(T)}{M\left(\frac{1}{z}T\right)}, \quad (2)$$

или

$$C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V_{p-pa}(x) = C\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V_{p-pa}(T). \quad (3)$$

В некоторых случаях в расчётах удобно применять комбинированные формы уравнений. Например:

$$\frac{m(x)}{M\left(\frac{1}{z}x\right)} = C\left(\frac{1}{z}T\right) \cdot V_{p-pa}(T). \quad (4)$$

Основными способами выражения концентраций растворов в объёмном анализе являются молярная концентрация эквивалента вещества и титр раствора. Они связаны между собой следующими соотношениями:

$$C\left(\frac{1}{z}x\right) = \frac{T(x) \cdot 1000}{M\left(\frac{1}{z}x\right)}, \quad \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}\right] \quad \text{ИЛИ}$$

$$T(x) = \frac{C\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}x\right)}{1000}, \quad \left[\frac{\text{Г}}{\text{МЛ}}\right].$$

1.2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ (МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ)

Основу метода составляет реакция нейтрализации:



Этим методом определяют кислоты, основания и некоторые гидролизующиеся соли. Данный метод на практике используется для определения содержания веществ, имеющих в растворе кислую или щелочную реакцию, в частности:

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

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

– в санитарно-гигиенической оценке воды, определении содержания аммиака в питьевой и сточной воде и т. д.

Методы кислотно-основного титрования

Ацидиметрия – титрование с помощью кислот (титрант – кислота).

Алкалиметрия – титрование с помощью щелочей (титрант – щёлочь).

Ацидиметрически определяют концентрации или массы оснований (KOH, NH₄OH) и солей, имеющих вследствие гидролиза щелочную реакцию среды (Na₂CO₃, NaHCO₃); алкалиметрически – концентрации или массы кислот (HCl, H₂SO₄) и солей, имеющих вследствие гидролиза кислую реакцию среды (NH₄Cl).

Титранты и их стандартизация

Растворы, используемые в кислотно-основном титровании в качестве титрантов, должны отвечать ряду требований:

- 1) вещество должно быть химически чистым;
- 2) состав его должен точно соответствовать формуле;
- 3) вещество должно быть устойчивым при хранении в твёрдом виде и в растворе;
- 4) желательно, чтобы вещество имело возможно большую молярную массу.

Таким требованиям удовлетворяют: Na₂B₄O₇·10H₂O (бура), Na₂C₂O₄, Na₂CO₃·10H₂O, H₂C₂O₄·2H₂O и др.

Если вещества не удовлетворяют перечисленным выше требованиям (например, HCl, H₂SO₄, NaOH и др.), то производят их **стандартизацию**.

В ацидиметрии основным титрантом является HCl с $C(\frac{1}{Z} \text{HCl})$ в интервале от 0,05 до 0,2 моль/л. Приготовить раствор HCl по точной массе исходного вещества весьма затруднительно из-за высокой летучести кислоты, поэтому титрант готовят путем приблизительного разбавления концентрированного раствора HCl с последующей его стандартизацией, которую проводят следующим образом:

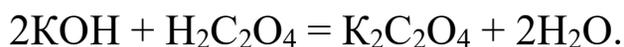
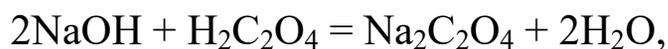
а) готовят первичный стандарт из точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

б) проводят реакции между стандартным раствором и раствором HCl:



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

В алкалиметрии основными титрантами являются NaOH и KOH. Их также нельзя приготовить по точной массе (навеске) вещества, так как щелочи взаимодействуют с CO_2 и загрязнены примесями K_2CO_3 и Na_2CO_3 . В данном случае титрант готовят путем разбавления концентрированного (~ 50%) раствора щёлочи. Такой способ позволяет избавиться от примесей K_2CO_3 и Na_2CO_3 , так как они малорастворимы в концентрированных растворах щелочей и удаляются из раствора в виде осадка. После разбавления полученный раствор стандартизуют, используя в качестве первичного стандарта раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с заданной концентрацией:



Фиксирование точки эквивалентности

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

Индикаторы, используемые при кислотном-основном титровании, представляют собой слабые органические кислоты или слабые органические основания, молекулы и ионы которых различаются по окраске.

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



Индикаторы бывают **двухцветными**: лакмус (молекулы красные, ионы синие), метилоранж (молекулы красные, ионы желтые) и **одноцветными**: фенолфталеин (молекулы бесцветные, ионы малиновые). Данные о некоторых кислотном-основных индикаторах приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства кислотном-основных индикаторов.

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

Механизм действия индикаторов

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

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

В остальных случаях индикатор присутствует в растворе как в молекулярной, так и в ионной форме, и окраска раствора зависит от соотношения концентраций форм индикатора.

Точка перехода и интервал перехода окраски индикатора

Каждый индикатор-кислота, как слабый электролит, характеризуется собственной величиной константы диссоциации K_a :

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]}. \quad (5)$$

Величины K_a , известные для всех применяемых индикаторов, являются справочными данными. Так, для лакмуса $K_a = 10^{-7}$, для метилоранжа $K_a = 10^{-4}$, для фенолфталеина $K_a = 10^{-9}$.

Из формулы (5) следует, что если

$$K_a = [H^+], \quad (6)$$

то $[HInd] = [Ind^-]$. Таким образом, у индикатора, находящегося в растворе с $[H^+]$ численно равной его K_a , концентрация его молекул и ионов одина-

кова, следовательно, окраска раствора, содержащего индикатор, будет смешанной.

Для удобства расчетов обычно используют логарифмическую форму выражения (6):

$$pH = pK_a. \quad \text{- точка перехода окраски индикатора.}$$

Действительно, $-\lg[H^+] = pH$; $-\lg K_a = pK_a$.

Значение pH раствора, численно равное показателю константы диссоциации индикатора, называют **точкой перехода окраски индикатора**.

Интервалом перехода окраски индикатора называют интервал значений pH раствора, равный $pK_a \pm 1$, в котором происходит заметное глазу изменение окраски индикатора. Этот интервал определяет область применения индикатора. У некоторых индикаторов интервал перехода окраски может быть шире или уже обозначенного.

Если индикатор находится в растворе с $pH < pK_a - 1$, то преобладает молекулярная форма индикатора, а ионная форма преобладает в растворе с $pH > pK_a + 1$.

Правила выбора индикатора

Поскольку целью применения индикатора является фиксирование точки эквивалентности, необходимо, чтобы индикатор изменил свою окраску в момент окончания реакции, т. е. чтобы pH раствора в точке эквивалентности совпал с интервалом перехода окраски выбранного индикатора. В этой связи для правильного выбора индикатора следует:

- 1) написать уравнение реакции, протекающей между анализируемым веществом и титрантом;
- 2) качественно (без точного расчёта) определить реакцию среды в анализируемом растворе в точке эквивалентности;

3) выбрать индикатор, у которого область применения совпадает с рН анализируемого раствора в точке эквивалентности.

Для более точного фиксирования точки эквивалентности строят так называемые кривые титрования – графики, показывающие изменение рН в процессе титрования в зависимости от объёма добавленного титранта. Характер наиболее типичных кривых титрования приведен на рис. 1–3.

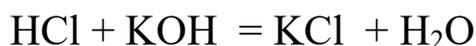
Участок на кривых титрования, характеризующий резкое изменение рН вблизи от точки эквивалентности, называется **скачком рН**.

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

Рассмотрим примеры кривых титрования.

Титрование сильной кислоты сильным основанием.

Общий вид кривой титрования соляной кислоты гидроксидом калия представлен на рис. 1.



Видно, что точке эквивалентности соответствует значение рН=7, а скачок рН находится в интервале от 4 до 10, т.е. включает в себя кислую, нейтральную и щелочную области.

Для всех случаев приведены приближённые интервалы скачков рН, имеющих место при концентрациях кислот и щелочей, равных 0,1 моль/л.

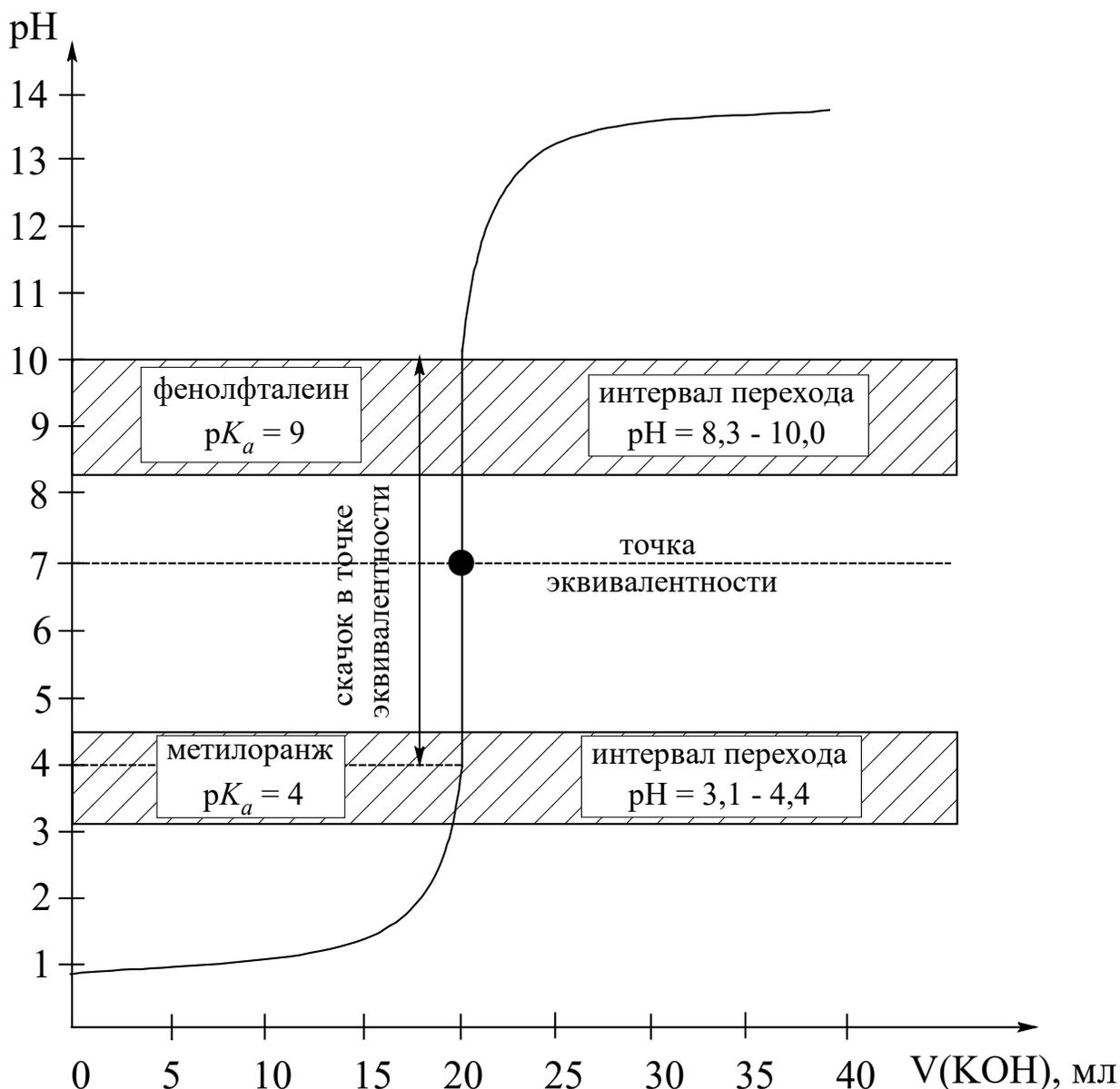


Рис. 1. Кривая титрования сильной кислоты (HCl) сильным основанием (KOH).

Таким образом, для фиксирования точки эквивалентности могут быть использованы индикаторы, интервал перехода окраски которых находится в области значений pH от 4 до 10. Этому критерию отвечают, например, метиловый оранжевый ($pK_a=4$, интервал перехода окраски при pH от 3,1-4,4) и фенолфталеин ($pK_a=9$, интервал от 8,3-10).

Титрование слабой кислоты сильным основанием.

Рассмотрим в качестве примера кривую титрования уксусной кислоты раствором КОН (рис. 2).

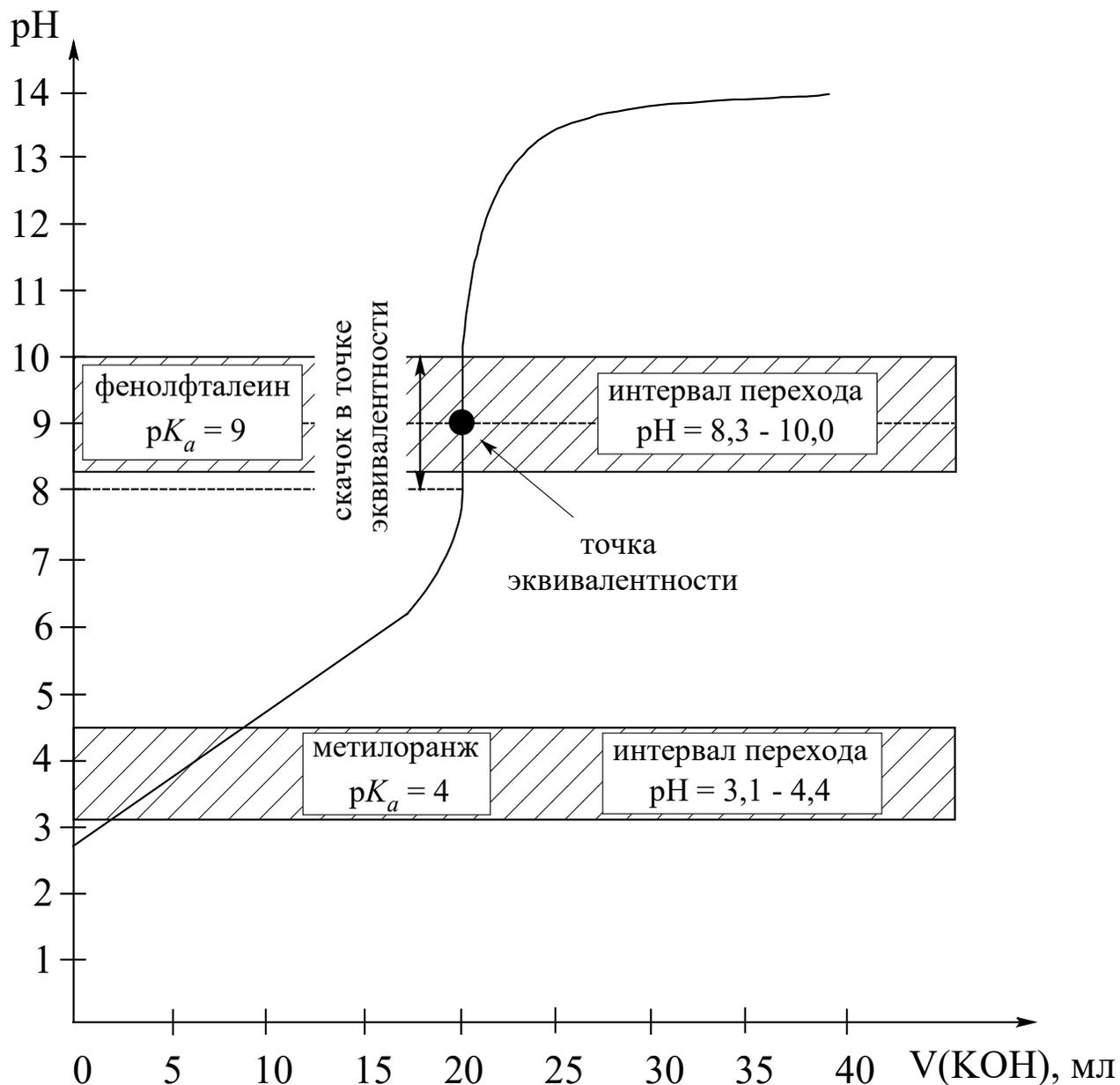
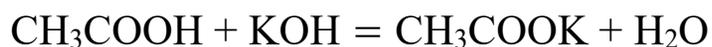


Рис. 2. Кривая титрования слабой кислоты (CH_3COOH) сильным основанием (KOH).

Видно, что точке эквивалентности соответствует значение $\text{pH} = 9$, а скачок pH находится в интервале от 8 до 10, т.е. в щелочной среде. Это объясняется тем, что в результате реакции образуется ацетат калия, раствор которого вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию среды:

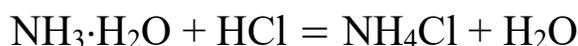


Таким образом, для фиксирования точки эквивалентности в этом случае могут быть использованы индикаторы, интервалы перехода окраски которых совпадают с областью скачка значений pH. Такому условию отвечают, например, фенолфталеин ($pK_a=9$, интервал перехода от 8,3-10) или тимолфталеин ($pK_a=10$, интервал перехода окраски 9,3-10,5). Но использование индикатора метилоранж ($pK_a=4$, интервал 3,1-4,4) приведет к заниженным результатам титрования, а применение индикатора индигокармин ($pK_a=13$, интервал 12-14) – к завышенным.

Аналогичный вид имеют и кривые титрования растворов солей, имеющих вследствие гидролиза кислую реакцию среды (например, NH_4Cl), сильными основаниями.

Титрование слабого основания сильной кислотой.

При титровании водного раствора аммиака раствором HCl точке эквивалентности соответствует значение $\text{pH}=5$, а скачок pH находится в интервале от 4 до 6, т.е. в кислой среде (рис. 3). Это объясняется тем, что в результате реакции образуется хлорид аммония, раствор которого вследствие гидролиза имеет кислую реакцию среды:



Здесь для фиксирования точки эквивалентности пригодны индикаторы, меняющие окраску в области значений pH от 4 до 6.

В частности, может быть использован метилоранж ($pK_a=4$, интервал 3,1-4,4). Применение индикатора фенолфталеин ($pK_a=9$, интервал 8,3-10)

приведет к заниженным результатам титрования, а индикатора тимоловый синий ($pK_a=1,7$, интервал 1,2-2,8) – к завышенным.

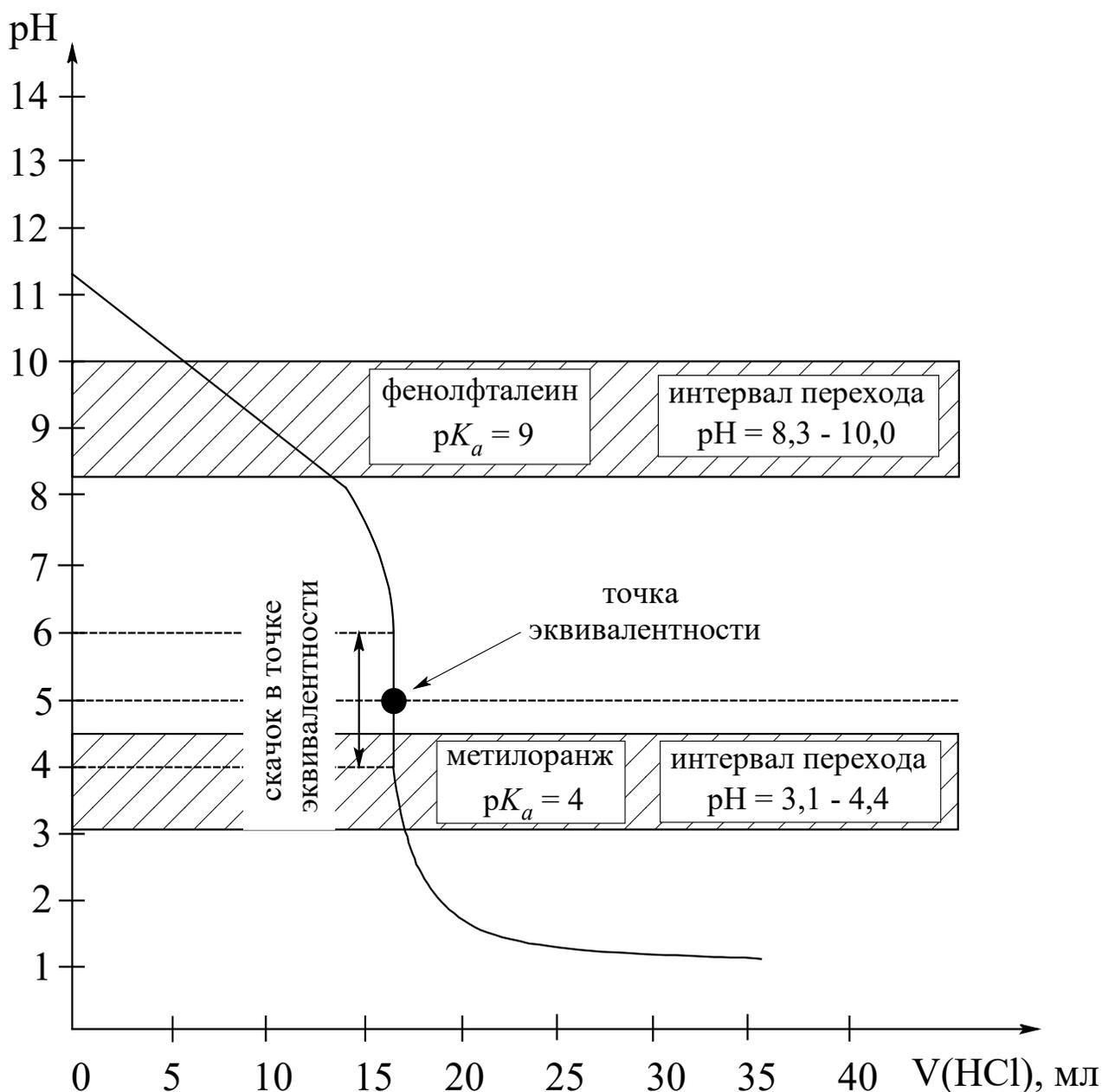


Рис. 3. Кривая титрования слабого основания ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) сильной кислотой (HCl).

Аналогичный вид имеют и кривые титрования растворов солей, имеющих вследствие гидролиза щелочную реакцию среды (например, Na_2CO_3) сильными кислотами.

1.3. Оксидиметрия

Большинство химических процессов в живой природе носит окислительно-восстановительный характер. Для количественного определения окислителей и восстановителей используют методы окислительно-восстановительного титрования или **оксидиметрии**. Так, в клинических и биологических исследованиях оксидиметрически определяют содержание ферментов каталазы и пероксидазы, аскорбиновой кислоты, сахара в крови, мочевой кислоты в моче и т. д. В санитарно-гигиенических исследованиях при помощи оксидиметрии определяют содержание активного хлора в питьевой воде, растворённого кислорода и органических примесей в воде природных водоёмов и т. д.

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

Перманганатометрия

Данный метод основан на окислительной активности перманганата калия KMnO_4 , имеющего в растворе характерную красно-фиолетовую окраску. В ходе прямого перманганатометрического титрования KMnO_4 , восстанавливаясь, окисляет многие восстановители.

Характер восстановления перманганат-иона зависит от среды:

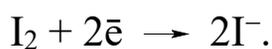
среда	полуреакция
кислая	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ (бесцветный) + $4\text{H}_2\text{O}$;
нейтральная	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2$ (бурый осадок) + 4OH^- ;
щелочная	$\text{MnO}_4^- + 1\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ (зеленый)

Перманганатометрическое титрование почти всегда проводят в кислой среде. Такой выбор обусловлен двумя причинами: во-первых, в кислой среде окислительная активность перманганата калия максимальна; во-вторых, образующиеся в результате реакции ионы Mn^{2+} практически бесцветны и, таким образом, заметно отличаются от окрашенных ионов MnO_4^- . Последнее свойство позволяет использовать перманганат-ион не только в качестве титранта, но и в качестве индикатора. Действительно, первая избыточная (после достижения точки эквивалентности) капля перманганата окрашивает титруемый раствор в розовый цвет, что и является сигналом для прекращения титрования.

В то же время этим методом можно определять и окислители, добавляя к ним известный избыток раствора восстановителя, например оксалата натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или сульфата железа (II) FeSO_4 , а затем титруя не вступивший в реакцию остаток (обратное перманганатометрическое титрование).

Йодометрия

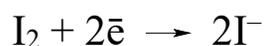
Йодометрия основана на реакциях:



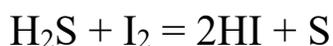
Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $I_2/2I^-$ ($\varphi^0_{I_2/2I^-} = 0,53 \text{ В}$) занимает промежуточное положение между потенциалами сильных окислителей и сильных восстановителей. Поэтому метод йодометрии применяется при определении как окислителей, так и восстановителей.

Определение восстановителей.

При определении сильных восстановителей (сульфидов, сульфитов, тиосульфатов) титрантом является жёлто-коричневый раствор йода, который в результате реакции



восстанавливается до бесцветных анионов йода. В качестве индикатора используется раствор крахмала. Амилаза, входящая в состав крахмала, образует с йодом адсорбционное соединение синего цвета. Признак окончания реакции (точка эквивалентности) – появление синей окраски при добавлении одной капли раствора йода сверх эквивалентного количества. Например:

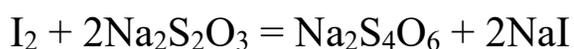
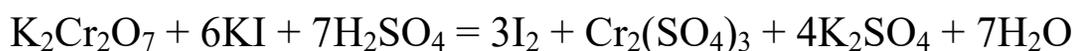


Определение окислителей

Йодометрию можно использовать и для определения концентраций окислителей, таких как перманганаты, хроматы, дихроматы, хлор и бром в свободном состоянии и др. В данном случае используется реакция:



Раствор окислителя обрабатывают избытком йодида калия в кислой среде, а затем оттитровывают выделившийся при этом в эквивалентном количестве элементарный йод стандартным раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (прием косвенного титрования). Индикатором является раствор крахмала. Точка эквивалентности фиксируется по исчезновению синей краски. Например:



Расчет эквивалентов окислителей и восстановителей

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

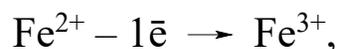
Фактор эквивалентности $\frac{1}{z}$ в окислительно-восстановительных реакциях определяется числом электронов (n), принятых или отданных одним атомом, ионом или молекулой окислителя или восстановителя ($z=n$).

Для KMnO_4 факторы эквивалентности $\frac{1}{z}$ в кислой, нейтральной и щелочной средах соответственно равны $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{3}$ и 1.

Таким образом, молярные массы эквивалентов KMnO_4 в различных средах составляют:

Среда	кислая	нейтральная	щелочная
$M(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4)$, (г/моль)	$\frac{1}{5} \cdot 158 = 31,6$	$\frac{1}{3} \cdot 158 = 52,7$	158

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



$$M\left(\frac{1}{Z}\text{FeSO}_4\right) = \frac{1}{Z} \cdot M(\text{FeSO}_4) = 1 \cdot 152 = 152 \text{ г/моль};$$



$$M\left(\frac{1}{Z}\text{H}_2\text{O}_2\right) = \frac{1}{Z} \cdot M(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2} \cdot 34 = 17 \text{ г/моль};$$



$$M\left(\frac{1}{Z}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = \frac{1}{Z} \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} \cdot 90 = 45 \text{ г/моль};$$



$$M\left(\frac{1}{Z}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = \frac{1}{Z} \cdot M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} \cdot 134 = 67 \text{ г/моль};$$



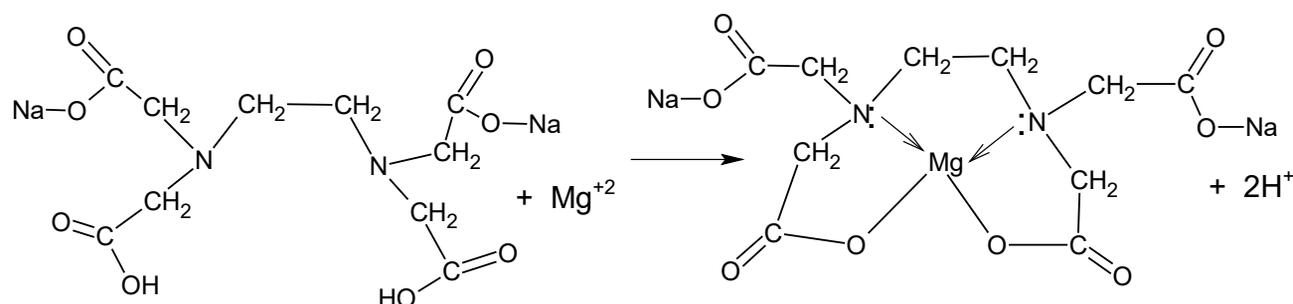
здесь на один ион тиосульфата приходится один отданный электрон, поэтому:

$$M\left(\frac{1}{Z}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\right) = \frac{1}{Z} \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 \cdot 158 = 158 \text{ г/моль}.$$

1.4. Комплексонометрия

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

В качестве титранта чаще всего используется трилон Б (комплексон III). Трилон Б образует прочные, растворимые в воде комплексы с катионами металлов, так как кроме двух ковалентных связей (при замещении ионов водорода в $-\text{COOH}$ группах) образуются две дополнительные координационные связи с участием неподелённых пар электронов атомов азота:

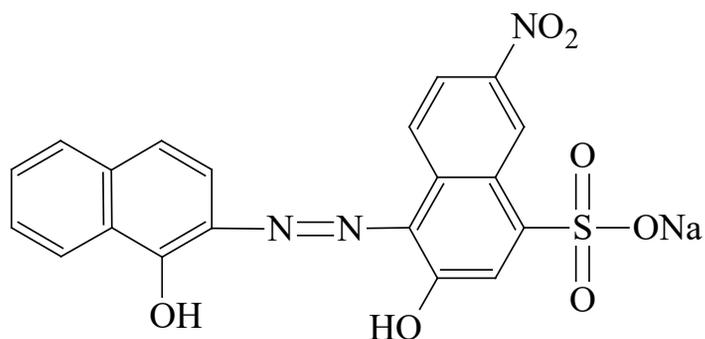


В частности, комплексонометрию используют для определения общей жёсткости воды. Жёсткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция и магния – гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов и др. Различают временную жёсткость, вызванную наличием гидрокарбонатов, и постоянную, причиной возникновения которой является, в основном, присутствие хлоридов и сульфатов. Общая жёсткость воды складывается из временной и постоянной жёсткости и выражается суммарной молярной концентрацией эквивалента катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (ммоль/л). Использование жёсткой воды приводит к образованию накипи в котлах и отопительных приборах, повышает расход моющих средств. Верхний предел жёст-

кости воды в системах водоснабжения составляет, как правило, 7 ммоль/л.

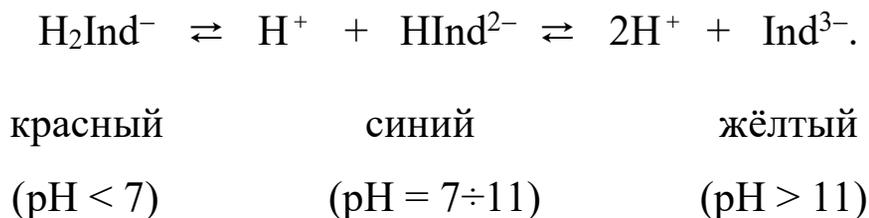
Точку эквивалентности в методе комплексонометрии фиксируют при помощи металлоиндикаторов (эриохром черный Т, мурексид и др.). Металлоиндикаторы представляют собой однозамещённые соли слабых многоосновных органических кислот.

Так, эриохром черный Т имеет структуру:



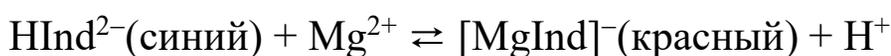
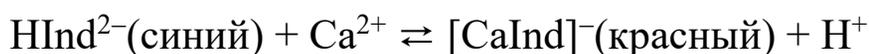
которую условно можно представить как NaNH_2Ind .

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



Отличительной особенностью металлоиндикаторов является их способность образовывать с определяемыми ионами металлов малопрочные, растворимые в воде комплексы, окраска которых отличается от цвета самого индикатора. Так, при добавлении эриохрома черного Т к водопро-

водной воде при $\text{pH} = 7 \div 11$ образуется красный комплекс индикатора с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} :



Освобождающиеся при этом ионы H^{+} нейтрализуются аммиачным буфером, и в системе поддерживается pH на уровне $7 \div 11$.

Полученные при этом комплексы характеризуются меньшей прочностью по сравнению с внутрикислотными соединениями, образующимися в процессе титрования. Действительно, $K_{\text{нест}}[\text{MgInd}]^{-}$ и $[\text{MgTr}]^{2-}$ равны соответственно $2,8 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-8}$. Поэтому при добавлении трилона Б конкуренцию за ионы Me^{2+} выигрывает комплексон, так при этом образуется более прочный комплекс:



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



цвет которой определяется pH раствора.

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

1.5. Методы осаждения

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

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

Наиболее широко применяются аргентометрия – титрование веществ раствором нитрата серебра AgNO_3 и роданометрия – титрование оставшегося после взаимодействия с веществом избытка раствора нитрата серебра раствором роданида аммония. Роданометрия фактически представляет собой обратное титрование и является разновидностью аргентометрии.

В методах осаждения используют стандартные рабочие растворы нитрата серебра и роданида аммония.

Для индикации точки эквивалентности в аргентометрии применяют ряд индикаторов.

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



Хромат калия применяют при титровании хлоридов и бромидов растворами AgNO_3 и при титровании солей серебра растворами NaCl или KCl . При титровании хлоридов и бромидов растворами нитрата серебра образуется белый осадок AgCl или желтовато-белый осадок AgBr . При полном осаждении хлоридов или бромидов в растворе появляется избыток нитрата серебра, взаимодействующий с хроматом калия с образованием кирпично-красного осадка Ag_2CrO_4 , и осадки AgCl и AgBr окрашиваются в розовый цвет. В присутствии хлоридов и бромидов осадок Ag_2CrO_4 не образуется, так как его растворимость (10^{-4} моль/л) значительно больше растворимости AgCl ($1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и AgBr ($7,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л).

б) В методе Фольгарда индикатором служат железо-аммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которые образуют с роданидом калия или аммония роданид железа красного цвета:



При титровании раствора нитрата серебра раствором роданида аммония сначала образуется белый осадок роданида серебра, при полном осаждении Ag^+ в растворе появляется избыток NH_4SCN , взаимодействующий с железо-аммонийными квасцами.

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

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

Вопросы для самоконтроля

1. Какие из перечисленных растворов окрасятся при добавлении к ним индикатора HInd с $pK_a = 9$, если молекулы его бесцветные, а ионы желтые?

а) раствор NaCl ;

б) раствор с $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ моль/л;

в) раствор с $pH = 3$

г) раствор с $pH = 13$

2. Требуется установить концентрацию раствора NH_4Cl . Обосновать выбор титранта и индикатора для титрования.

3. Найти точку перехода и интервал изменения окраски индикатора HInd с $K_a = 10^{-5}$. Следует ли применять этот индикатор при титровании раствора Na_2CO_3 соляной кислотой?

4. Какую окраску будет иметь индикатор HInd с $K_a = 10^{-9}$ в растворах с $pH = 1, 5, 7, 9, 11, 13$, если его молекулы бесцветные, а ионы малиновые?

5. По кривой титрования определить, следует ли при титровании раствора Na_2CO_3 соляной кислотой использовать индикатор тимоловый синий с $pK_a = 1,7$?

6. По кривой титрования определить, следует ли при титровании раствора уксусной кислоты гидроксидом калия использовать индикатор индигокармин с $pK_a = 13$?

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

8. Чему равны молярные массы эквивалентов веществ, используемых в качестве титрантов в методах перманганатометрии и иодометрии?

9. Как фиксируется точка эквивалентности при выполнении перманганатометрии и иодометрии в кислой среде?

10. Какие реакции используют в методах осаждения?

11. Какие рабочие растворы применяют в методах осаждения?

12. Какие индикаторы применяют в методах осаждения?

13. Почему при титровании NaCl раствором AgNO_3 в присутствии K_2CrO_4 осадок AgCl осаждается первым, а Ag_2CrO_4 – вторым?

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

15. В какой среде нельзя проводить метод Фольгарда?

Эталоны решения задач

1. Найти точку перехода и интервал изменения окраски индикатора HInd с $K_a = 10^{-4}$.

Решение.

1) $pK_a = -\lg K_a = -\lg 10^{-4} = 4$;

2) точка перехода окраски определяется как: $pH = pK_a = 4$;

3) интервал перехода окраски рассчитывается как: $pH = pK_a \pm 1$ и для данного индикатора составит от 3 до 5 (окраска смешанная).

2. Какую окраску будет иметь индикатор HInd с $K_a = 10^{-7}$ в растворах с $pH = 0, 3, 5, 7, 10, 13$, если его молекулы красные, а ионы синие?

Решение.

1) $pK_a = -\lg K_a = -\lg 10^{-7} = 7$;

- 2) точка перехода окраски: $pH = pK_a = 7$;
- 3) интервал перехода окраски: $pH = pK_a \pm 1$, т.е. от 6 до 8;
- 4) таким образом, в растворах с $pH < 6$ преобладает молекулярная форма индикатора и растворы с $pH = 0, 3, 5$ будут окрашены в красный цвет;
- 5) в растворах с $pH > 8$ преобладает ионная форма индикатора, следовательно, растворы с $pH = 10, 13$ окрасятся в синий цвет, растворы с $pH = 7$ окрасятся в фиолетовый цвет.

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



3. На титрование 20 мл раствора HCl с $C(\frac{1}{Z}HCl) = 0,1$ моль/л затрачено 10 мл раствора $NaOH$. Вычислить $C(\frac{1}{Z}NaOH)$ в растворе.

Дано:		
$V(HCl) = 20$ мл		
$C(\frac{1}{Z}HCl) =$		
0,1 моль/л		
$V_{p-ра}(NaOH) =$		
10 мл		
$C(\frac{1}{Z}NaOH) - ?$		

Решение.

Согласно закону эквивалентов (формула 3):

$$C(\frac{1}{Z}HCl) \cdot V_{p-ра}(HCl) = C(\frac{1}{Z}NaOH) \cdot V_{p-ра}(NaOH)$$

следовательно:

$$C(\frac{1}{Z}NaOH) = \frac{C(\frac{1}{Z}HCl) \cdot V_{p-ра}(HCl)}{V_{p-ра}(NaOH)} = \frac{0,1 \cdot 20}{10} = 0,2 \text{ моль/л.}$$

4. На титрование раствора CH_3COOH израсходовано 15,2 мл раствора $NaOH$ с $C(\frac{1}{Z}NaOH) = 0,05$ моль/л. Вычислить массу CH_3COOH в растворе.

Дано:	
$V_{p-ра}(NaOH) = 15,2$ мл = 0,0152 л	

$$C\left(\frac{1}{Z}\text{NaOH}\right) = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) - ?$$

Решение.

Согласно закону эквивалентов (4):

$$\frac{m(\text{CH}_3\text{COOH})}{M\left(\frac{1}{Z}\text{CH}_3\text{COOH}\right)} = C\left(\frac{1}{Z}\text{NaOH}\right) \cdot V_{\text{p-ра}}(\text{NaOH})$$

следовательно:

$$\begin{aligned} m(\text{CH}_3\text{COOH}) &= C\left(\frac{1}{Z}\text{NaOH}\right) \cdot V_{\text{p-ра}}(\text{NaOH}) \cdot M\left(\frac{1}{Z}\text{CH}_3\text{COOH}\right) = \\ &= 0,05 \cdot 0,0152 \cdot 60 = 0,0456 \text{ г} = 45,6 \text{ мг.} \end{aligned}$$

5. Рассчитать, какой объем раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л потребуется для нейт-рализации раствора, содержащего 0,4 г NaOH.

Дано:

$$m(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ г}$$

$$C\left(\frac{1}{Z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$$

Решение.

$$\frac{m(\text{NaOH})}{M\left(\frac{1}{Z}\text{NaOH}\right)} = C\left(\frac{1}{Z}\text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V_{\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$V_{\text{p-ра}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{NaOH})}{M\left(\frac{1}{Z}\text{NaOH}\right) \cdot C\left(\frac{1}{Z}\text{H}_2\text{SO}_4\right)} = \frac{0,4}{40 \cdot 0,2} = 0,05 \text{ л} = 50 \text{ мл.}$$

6. Из 0,126 г технической щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) приготовили 200 мл раствора. На титрование 10 мл полученного раствора израсходовали 8 мл раствора NaOH с $C\left(\frac{1}{Z}\text{NaOH}\right) = 0,01$ моль/л. Найти массовую долю $\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ в техническом образце.

Дано:

$$m_{\text{обр.}} = 0,126 \text{ г}$$

$$V_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 200 \text{ мл}$$

$$V_{\text{пробы}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10 \text{ мл}$$

Решение.

По результатам титрования найдем

$$C\left(\frac{1}{Z}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right):$$

$$C\left(\frac{1}{z}\text{NaOH}\right) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$V_{\text{p-ра}}(\text{NaOH}) = 8 \text{ мл}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - ?$$

$$C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot V_{\text{пробы}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \\ = C\left(\frac{1}{z}\text{NaOH}\right) \cdot V(\text{NaOH}),$$

$$C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}\text{NaOH}\right) \cdot V(\text{NaOH})}{V_{\text{пробы}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{0,01 \cdot 8}{10} = 0,008 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем $T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$:

$$T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{C\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot M\left(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)}{1000} = \frac{0,008 \cdot 63}{1000} = \\ = 0,0005 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл.}$$

Вычислим массу чистого $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце:

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = T(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 200 = 0,1 \text{ г.}$$

Рассчитаем $\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ в техническом образце:

$$\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{обр.}}} \cdot 100\% = \frac{0,1 \cdot 100}{0,126} = 79,4\%.$$

7. На титрование раствора соли Мора было израсходовано 10 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Определить массу ионов Fe^{2+} в растворе.

Дано:

$$C\left(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4\right) = 0,05$$

моль/л

$$V(\text{KMnO}_4) = 10 \text{ мл}$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) - ?$$

Решение.

Соль Мора представляет собой кристаллогидрат двойной соли: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Несложно видеть, что объектом перманганатометрического титрования в соли Мора является ион Fe^{2+} , который в процессе титрования окисляется до иона Fe^{3+} :



Из уравнения полуреакции видно, $z(\text{Fe}^{2+}) = 1$.

Запишем выражение закона эквивалентов (формула 4):

$$\frac{m(\text{Fe}^{2+})}{M\left(\frac{1}{z}\text{Fe}^{2+}\right)} = C\left(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4).$$

Получим:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = M\left(\frac{1}{z}\text{Fe}^{2+}\right) \cdot C\left(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 56 \cdot 0,05 \cdot 0,01 = 0,028 \text{ г.}$$

8. Образец загрязненного примесями оксалата натрия массой 0,5 г растворили в колбе на 500 мл. Пробу раствора объемом 10 мл оттитровали в кислой среде 12 мл раствора KMnO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/мл. Определить содержание чистого оксалата натрия в образце.

Дано:

$$m_{\text{обр.}} = 0,5 \text{ г}$$

$$V_0(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 500 \text{ мл}$$

$$V_{\text{пробы}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10 \text{ мл}$$

$$C\left(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4\right) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{KMnO}_4) = 12 \text{ мл}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) - ?$$

Решение.

В процессе титрования оксалат-ион окисляется до CO_2 :



Отсюда видно, что $z(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2$ и:

$$M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) = \frac{M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{2} = 67 \text{ г/моль}$$

Найдем массу чистого $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в титруемой пробе:

$$\frac{m'(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right)} = C\left(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4)$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} m'(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= M\left(\frac{1}{z}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\right) \cdot C\left(\frac{1}{z}\text{KMnO}_4\right) \cdot V(\text{KMnO}_4) = \\ &= 67 \cdot 0,01 \cdot 12 \cdot 10^{-3} = 0,008 \text{ г.} \end{aligned}$$

В 500 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ содержится:

$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = m'(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \frac{V_0(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{пробы}}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{0,008 \cdot 500}{10} = 0,4 \text{ г.}$$

Таким образом:

$$\omega\% = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{m_{\text{обр.}}} = \frac{0,4}{0,5} \cdot 100\% = 80\%.$$

9. В 1 литре водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ содержится 3,6835г $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. 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 и титр.

Дано:

Решение:

$$V = 1 \text{ л}$$

$$m(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 3,6835 \text{ г}$$

1. Рассчитаем молярную концентрацию раствора:

$$C = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{3,6835 \text{ г}}{368,35 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$C(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = ?$$

где $M = 368,35 \text{ г/моль}$ – молярная масса

$$C\left(\frac{1}{Z} \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\right) = ?$$

безводного $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

$$T(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = ?$$

2. Рассчитаем молярную концентрацию эквивалента:

$$C\left(\frac{1}{Z}\right) = \frac{m}{M\left(\frac{1}{Z}\right) \cdot V} = \frac{3,6835 \text{ г}}{245,5666 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,015 \text{ моль/л}$$

3. Титр:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{3,6835 \text{ г}}{1000 \text{ мл}} = 3,6835 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

9. Пробу водопроводной воды объёмом 100 мл оттитровали трилоном Б в среде аммиачного буфера в присутствии индикатора эриохрома чёрного. На реакцию затрачено 8 мл раствора трилона Б с $C\left(\frac{1}{Z} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}\right) = 0,1 \text{ моль/л}$. Найти общую жёсткость водопроводной воды.

Решение.

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

$$\text{ОЖВ} = \frac{C(\frac{1}{Z}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) \cdot 10^3}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,1 \cdot 8 \cdot 10^3}{100} = 8 \text{ ммоль/л.}$$

10. Рассчитать массу алюминия в мерной колбе на 100 мл, если к 10 мл раствора хлорида алюминия, отобраным из этой колбы, сначала прибавили 25 мл раствора трилона Б с $C(\frac{1}{Z}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) = 0,05$ моль/л и 10 мл ацетатного буферного раствора, затем нагрели полученный раствор до 80°C , а после завершения реакции оттитровали избыток комплексона, причём на титрование пошло 8,76 мл раствора хлорида цинка с $C(\frac{1}{Z}\text{ZnCl}_2) = 0,05$ моль/л.

Решение.

Количество добавленного трилона Б:

$$n(\frac{1}{Z}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) = C(\frac{1}{Z}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) = 25 \cdot 0,05 = 1,25 \text{ ммоль.}$$

Количество оттитрованного трилона Б:

$$\begin{aligned} n(\frac{1}{Z}\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) &= n(\frac{1}{Z}\text{ZnCl}_2) = C(\frac{1}{Z}\text{ZnCl}_2) \cdot V(\text{ZnCl}_2) = 8,76 \cdot 0,05 = \\ &= 0,438 \text{ ммоль.} \end{aligned}$$

Количество прореагировавшего алюминия:

$$n(\frac{1}{Z}\text{Al}^{3+}) = n(\frac{1}{Z}\text{реаг. Na}_2\text{H}_2\text{Tr}) = 1,25 - 0,438 = 0,812 \text{ ммоль.}$$

Масса алюминия в пробе:

$$m(\text{Al}^{3+}) = n\left(\frac{1}{Z} \text{Al}^{3+}\right) \cdot M\left(\frac{1}{Z} \text{Al}^{3+}\right) = 0,812 \cdot 27 = 21,924 \text{ мг.}$$

Масса алюминия в мерной колбе:

$$m(\text{Al}^{3+}) = \frac{21,924 \cdot 100}{10} = 219,24 \text{ мг.}$$

11. Вычислить массы магния и кальция, которые содержатся в мерной колбе на 100 мл, если при титровании 10 мл этого раствора раствором трилона Б с $C\left(\frac{1}{Z} \text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}\right) = 0,05$ моль/л в присутствии аммиачного буферного раствора затрачено 19,12 мл раствора трилона Б, а на титрование аналогичной пробы с мурексидом после добавления раствора гидроксида натрия с $C\left(\frac{1}{Z} \text{NaOH}\right) = 2,0$ моль/л потребовалось 7,89 мл раствора трилона Б такой же концентрации.

Решение.

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

$$n(\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}) = n(\text{тр.Б}) = C \cdot V = 19,12 \cdot 0,05 = 0,956 \text{ ммоль};$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = 7,89 \cdot 0,05 = 0,3945 \text{ ммоль};$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = 0,956 - 0,3945 = 0,5615 \text{ ммоль.}$$

Определяем массу магния в пробе и в мерной колбе:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n \cdot M = 0,5615 \cdot 24 = 13,476 \text{ мг};$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = \frac{13,476 \cdot 100}{10} = 134,76 \text{ мг.}$$

12. При argentометрическом определении хлорид-ионов на титрование 10 мл раствора хлорида натрия затрачено 8 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л. Рассчитать моляр-

ную концентрацию эквивалента, титр раствора хлорида натрия и массу хлорида натрия в растворе.

Решение.

Согласно закону эквивалентов:

$$C\left(\frac{1}{z}\text{NaCl}\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z}\text{AgNO}_3\right) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{V(\text{NaCl})} = \frac{0,05 \cdot 8}{10} = 0,04 \text{ моль/л.}$$

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

$$T(\text{NaCl}) = \frac{C\left(\frac{1}{z}\text{NaCl}\right) \cdot M(\text{NaCl}) \cdot \frac{1}{z}}{1000} = \frac{0,04 \cdot 58,5 \cdot 1}{1000} = 0,00234 \text{ г/мл.}$$

Далее рассчитываем массу хлорида натрия в растворе:

$$m(\text{NaCl}) = T \cdot V = 0,00234 \cdot 10 = 0,0234 \text{ г} = 23,4 \text{ мг.}$$

Задачи для самостоятельного решения.

1. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента HClO_4 в растворе, если на титрование 10 мл этого раствора затрачено 16,3 мл раствора гидроксида калия с $C\left(\frac{1}{z}\text{KOH}\right) = 0,045$ моль/л.

2. На титрование 5 мл раствора гидроксида бария израсходовано 13 мл раствора соляной кислоты с $C\left(\frac{1}{z}\text{HCl}\right) = 0,095$ моль/л. Вычислить $T(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ и $m(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ в растворе.

3. На титрование раствора азотной кислоты израсходовано 10,6 мл раствора гидроксида натрия с $C\left(\frac{1}{z}\text{NaOH}\right) = 0,05$ моль/л. Вычислить массу кислоты в растворе.

4. Рассчитать массовую долю примесей в образце гидроксида кальция, 0,8 г которого было растворено в мерной колбе объемом 250 мл, а

для титрования 10 мл приготовленного раствора затрачено 8 мл раствора соляной кислоты с $T(\text{HCl}) = 0,00365$ г/мл.

5. На титрование раствора, содержащего 0,136 г карбоната натрия, требуется 14,5 мл раствора серной кислоты. Рассчитать $T(\text{H}_2\text{SO}_4)$ и массу H_2SO_4 в растворе.

6. 9,8 г раствора азотной кислоты поместили в мерную колбу и разбавили водой до объема 500 мл. На титрование 15 мл полученного раствора израсходовано 12 мл раствора гидроксида калия с $C(\frac{1}{Z}\text{KOH})$

7. Вычислить объем раствора оксалата аммония с $C(\frac{1}{Z}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,02$ моль/л, который при титровании в кислой среде восстанавливает перманганат калия массой 0,004 г.

8. Рассчитать массовую долю иода в образце массой 0,1 г, который прореагировал при титровании с 18,7 мл раствора тиосульфата натрия, если $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,00395$ г/мл.

9. Определить молярную концентрацию эквивалента перманганата калия, если на титрование 10 мл этого раствора в кислой среде потребовалось 14,4 мл раствора соли Мора $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, титр которой равен 0,00392 г/мл.

10. Найти объем раствора иодида калия с $C(\frac{1}{Z}\text{KI}) = 0,015$ моль/л, который потребуется для титрования в кислой среде 5 мл раствора дихромата калия с $C(\frac{1}{Z}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,039$ моль/л.

11. Образец загрязненного неактивными примесями дигидрата щавелевой кислоты массой 0,13 г растворен в мерной колбе объемом 100 мл. На титрование 10 мл полученного раствора в кислой среде затрачено 24,7 мл раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,008 моль/л. Рассчитать массовую долю $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце.

12. К раствору, содержащему 0,049 г дихромата калия, добавили раствор серной кислоты и избыток раствора иодида калия. Выделившийся иод оттитровали раствором тиосульфата натрия с $C(\frac{1}{Z}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,11$ моль/л. Определить объем затраченного раствора тиосульфата натрия.

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

14. Какое соединение, Hg-ЭДТА или Ca-ЭДТА, является более прочным, если константа нестойкости Hg-ЭДТА = 10^{-20} , а константа нестойкости Ca-ЭДТА = 10^{-18} .

15. Привести структурную формулу внутрикомплексного соединения Hg^{2+} с трилоном Б. Чем обусловлена его высокая прочность?

16. Рассчитать общую жесткость воды, если на титрование 50 мл воды было затрачено 2,1 мл трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/л.

17. Рассчитать концентрацию Mg^{2+} в воде, если при титровании 100 мл воды комплексом (III) (Na-ЭДТА) при pH=9,7 с хромогеном черным до синей окраски пошло 19,20 мл раствора комплексона (III) с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

18. Рассчитать концентрацию циркония в растворе, если при титровании 20 мл этого раствора комплексом с хромогеном черным до синей окраски пошло 10,15 мл раствора комплексона (III) с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

19. Сколько г NaCl содержалось в навеске 0,3010 г, если на титрование растворенной навески пошло 15,6 мл раствора $AgNO_3$ с молярной концентрацией эквивалента 0,11 моль/л ?

20. При argentометрическом определении хлорид-ионов на титрование 20 мл раствора хлорида натрия затрачено 18 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией эквивалента 0,0456 моль/л. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента, титр раствора хлорида натрия и массу хлорида натрия в растворе.

21. Раствор нитрата серебра объемом 20 мл оттитровали стандартным раствором 0,05 моль/л раствором тиоцианата аммония NH_4NCS в присутствии индикатора – железоаммонийных квасцов – до появления розовой окраски раствора. На титрование израсходовано 21,45 мл титранта. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента, титр и массу серебра (I) в анализируемом растворе.

22. При argentометрическом определении содержания эфедрина гидрохлорида в 5%-ном растворе препарата отобрали 2 мл исходного раствора, прибавили 10 мл воды, несколько капель уксусной кислоты, индикатора бромфенолового синего. Полученный зеленовато-желтый раствор, со-

держащий хлорид-ионы, оттитровали стандартным 0,05 моль/л раствором нитрата серебра до перехода окраски раствора в фиолетовую. На титрование затрачено 4,86 мл раствора нитрата серебра. Рассчитать массу эфедрина гидрохлорида в 1 мл исходного раствора.

Глава 2. Физико-химические методы анализа.

2. Электрохимические методы анализа.

Электрохимические методы анализа основаны на явлениях, происходящих на электродах или в межэлектродном пространстве. В качестве аналитического сигнала в этих методах используют параметры, которые связаны с концентрацией (активностью) или массой определяемого компонента: разность потенциалов электродов, сила тока, количество электричества, электропроводность, омическое сопротивление, ёмкость и др.

Электрохимические методы анализа широко используют для аналитического контроля различных технологических процессов получения неорганических и органических веществ, а также в физико-химических исследованиях кинетики реакций, строения органических соединений, комплексообразования и др.

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

Данные методы основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке (гальваническом элементе, цепи). Электролитическая ячейка представляет собой электрохимическую систему, состоящую из электродов и электролитов, контактирующих между собой. На границе раздела фаз может происходить электродная реакция между компонентами этих фаз, в результате которой электрический заряд переходит из одной фазы в другую, и на межфазной

границе устанавливается потенциал. В состав электролитической ячейки входят два или три электрода, один из которых - индикаторный или рабочий, второй - электрод сравнения и третий - вспомогательный. Электрод, действующий как датчик, реагируя на фактор возбуждения и на состав раствора (не оказывая влияния на состав раствора за время измерения), является индикаторным. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров от концентрации, природы и структуры вещества, участвующего в электродной (электрохимической) реакции или электрохимическом процессе переноса зарядов между электродами. Электрохимические методы анализа подразделяются на:

- 1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчёт не принимается (кондуктометрия);
- 2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

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

2.1. Потенциометрия

Измерение ЭДС гальванического элемента можно использовать для определения активности (концентрации) ионов в растворе. На практике широко применяется метод анализа, основанный на измерении ЭДС, который называется **потенциометрией**.

Потенциометрия - физико-химический метод анализа, основанный на измерении ЭДС гальванического элемента, состоящего из электрода сравнения и электрода определения, погруженных в исследуемый раствор.

Потенциометрический метод анализа – один из старейших электрохимических методов. В начале 20-ого столетия он широко использовался для определения рН растворов, определения ряда катионов (серебро, медь, никель и др.), анионов (хлор, бром, сероводород и т. д.), а также ряда органических веществ. Однако, к 30-м годам 20-ого столетия потенциометрический метод в значительной степени был вытеснен другими электрохимическими и оптическими методами анализа. Это было связано с тем, что по своей чувствительности и возможности анализа смеси веществ потенциометрический метод уступал новым методам, таким как полярографический, кулонометрический и др. Значительные трудности возникали из-за необходимости подбора специфических для каждого определения реакций. До последнего времени потенциометрический метод использовался в основном для быстрых обратимых реакций. Необратимые реакции, которые очень часто встречаются в аналитической химии, не могли быть использованы для этого метода, что также снижало его возможности.

Предложенное в начале нашего века потенциометрическое титрование с поляризованными электродами долгое время находило ограниченное применение из-за недостаточно разработанной теории, отличающейся от теории классического потенциометрического титрования с неполяризованными электродами.

Только с 50-х годов 20-ого столетия потенциометрический метод на базе использования поляризованных электродов вступает в новую фазу развития. Создается теория титрования с поляризованными электродами. В настоящее время этот метод нашел широкое применение для определения неорганических и органических веществ. Преимуществом метода является возможность более четко определить эквивалентную точку титрования.

Потенциометрическое титрование позволяет решать как аналитические задачи – определение концентрации веществ, так и физико-химические – определение произведений растворимости, констант устойчивости, констант диссоциации. Сферы применения потенциометрии разнообразны. Сегодня потенциометрия применяется в различных областях науки и техники, а также находит широкое распространение в медицине.

Основоположником потенциометрии является В. Нернст, который изучал поведение электролитов при пропускании электрического тока и открыл закон. Закон устанавливает зависимость между электродвижущей силой (разностью потенциалов) и ионной концентрацией. Уравнение Нернста позволяет предсказать максимальный рабочий потенциал, который может быть получен в результате электрохимического взаимодействия, когда известны давление и температура. Таким образом, этот закон

связывает термодинамику с электрохимической теорией в области решения проблем, касающихся сильно разбавленных растворов.

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a$$

R - универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К));

T - абсолютная температура;

F - число Фарадея (96485.35 Кл/моль);

n - число молей электронов, которые участвуют в процессе;

a - активность потенциалопределяющих ионов.

Таким образом, в основе потенциометрии лежит зависимость равновесного электродного потенциала от активности (концентрации) ионов в растворе, в котором находится электрод. При потенциометрическом анализе измеряют электродвижущую силу (ЭДС) обратимых гальванических элементов, составленных из электродов, помещаемых в исследуемый раствор. Обычно используют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт (цепь с переносом).

Как и в других электрохимических методах анализа, в потенциометрическом методе электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*. Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов, он называется *электродом сравнения*.

В потенциометрическом методе анализа в основном используют два

класса индикаторных электродов:

1) электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов; такие электроды называют *электронообменными*;

2) электроды, на межфазных границах которых протекают реакции ионного обмена и комплексообразования; такие электроды называют *мембранными*, или *ионоселективными*.

В случае использования мембранных или ионоселективных электродов в уравнении Нернста записывается активность потенциалопределяющих ионов.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе, — *прямая потенциометрия*, *ионометрия* (с использованием ионоселективных электродов), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода — *потенциометрическое титрование*. При потенциометрическом титровании могут быть использованы химические реакции различных типов, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: кислотно-основное взаимодействие, окисление-восстановление, реакции осаждения и комплексообразования.

Главное достоинство потенциометрического метода по сравнению с другими методами анализа — экспрессность анализа и простота проведения измерений. Время установления равновесного потенциала индикаторных электродов мало, что удобно для изучения кинетики реакций и автоматического контроля технологических процессов. Используя микроэлектроды, можно проводить измерения в пробах объемом до десятых долей миллилитра. Метод дает возможность проводить определения в

мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, исключая операции фильтрации и перегонки. Потенциометрические измерения относятся к группе неразрушающих способов контроля, анализируемый раствор после измерений может быть использован для дальнейших исследований, что очень важно для использования метода в медицине. Погрешность определения прямым потенциометрическим методом составляет 2-10%, а потенциометрическим титрованием 0,1-0,5%. Интервал определения ионов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах находится в пределах от - 1 до 14 рН для стеклянных электродов и от 1 до 10^{-5} (10^{-7}) моль/л определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

При измерении ЭДС ячейки, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения, наиболее важным является необходимость поддержания химического равновесия в ячейке, т. е. во время измерений через ячейку не должен протекать электрический ток или он должен быть настолько мал, чтобы не влиять на химическое равновесие в ходе проведения измерений.

В необратимых электрохимических системах потенциал индикаторного электрода устанавливается медленно, и он неустойчив. В этом случае эффективно потенциометрическое титрование с использованием поляризованных электродов — *потенциометрическое титрование под током*. При этом для обеспечения надежной индикации конечной точки титрования используют электрод, поляризованный малым током (10^{-6} А).

Обычно величина тока, протекающего через ячейку, зависит от ряда факторов: это природа электродов и их чувствительность к поляризации, концентрация реагентов, объем раствора и общее электрическое сопро-

тивление ячейки. В ячейках с высокоомными мембранными электродами последний фактор наиболее важен, так как падение потенциала на ячейке при протекании через нее даже очень небольшого тока ведет к значительным погрешностям. Например, при измерении разности потенциалов в 0,1 мВ при сопротивлении ячейки 100 мОм по закону Ома ток должен быть равен 10^{-12} А. Входное сопротивление вольтметра, имеющего предел измерения 1 В и погрешность измерения $\pm 0,1$ мВ, должно быть настолько большим, чтобы ток не превышал 10^{-12} А, т.е. входное сопротивление должно быть не менее 10^{13} Ом. Большинство выпускаемых приборов, предназначенных для потенциометрии, имеет высокое входное сопротивление (10^{12} - 10^{13} Ом), что обеспечивает возможность измерения ЭДС ячеек с сопротивлением 100 мОм и более. Для передачи очень слабых электрических сигналов от ячейки к измерительному прибору необходим кабель с сопротивлением изоляции, на несколько порядков превышающим сопротивление мембранного электрода.

Индикаторные электроды

В потенциометрии используют обратимые электроды, потенциал которых зависит от активности компонентов электродных реакций. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, характеризующееся равенством скоростей прямой и обратной реакций.

Электронообменные электроды. В потенциометрическом анализе с использованием окислительно-восстановительных реакций в качестве индикаторных электродов часто применяют электроды, изготовленные из инертных металлов, например, из платины, золота. Потенциал, возникающий на платиновом электроде, зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм одного или нескольких ве-

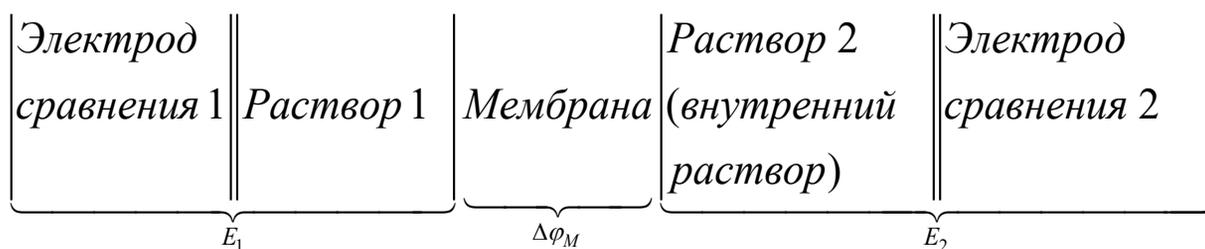
ществ в растворе.

Металлические индикаторные электроды изготавливают в виде плоской пластинки или скрученной проволоки, материалом может служить также металлизированное стекло. Обычно при погружении в раствор такого электрода быстро устанавливается равновесие. Очень важно перед работой очистить поверхность металла; эффективным методом очистки является быстрое погружение электрода в концентрированную азотную кислоту и последующее многократное промывание дистиллированной водой.

К электронообменным электродам помимо электродов из инертных металлов относят водородный и хингидронный электроды.

Ионоселективные электроды — это электрохимические датчики, позволяющие избирательно определять активность одних ионов в присутствии других. Такие электроды представляют собой гальванические полуэлементы, состоящие из ионоселективной мембраны, внутреннего раствора (или твердого контакта в случае полностью твердофазного электрода) и внутреннего электрода сравнения. Другой полуэлемент образован внешним электродом сравнения, пониженным в стандартный электролит. Контакт между двумя полуэлементами обычно поддерживают с помощью солевого мостика, который можно поместить в корпус электрода сравнения.

При потенциометрических измерениях с использованием ионоселективных электродов, измеряют ЭДС следующей ячейки:



Величины E_1 и E_2 являются табличными величинами или могут быть рассчитаны; $\Delta\varphi_M$ — мембранный потенциал.

$$E = E_2 + \Delta\varphi_M - E_1$$

Если используются ионоселективные электроды без внутреннего раствора сравнения, величина E_2 , сохраняется, но принимает другое численное значение

Если мембрана, обладающая полупроницаемыми свойствами, разделяет два раствора, то в этом случае можно говорить о двух граничных поверхностях между двумя растворами (1—2) и внутренней частью мембраны. На границах между мембраной и раствором за счет неравномерного распределения носителей электричества устанавливаются граничные потенциалы. Разность граничных потенциалов в мембране может вызвать движение заряженных частиц, что приводит к установлению разности потенциалов внутри мембраны, — *диффузионного потенциала*. Таким образом, *мембранный потенциал* $\Delta\varphi_M$ определяется как сумма разности граничных потенциалов двух разделов фаз и диффузионного потенциала. Измеряя мембранный потенциал, можно определить концентрацию (активность) ионов в анализируемом растворе.

Сумму потенциалов внутреннего электрода сравнения и мембранного потенциала называют *потенциалом ионоселективного электрода*

$$E_{ИСЭ} = E_2 + \Delta\varphi_M$$

Если мембрана ионоселективного электрода с обеих сторон контакти-

рует с растворами одинакового иона М, активность которого определяется в анализируемом растворе (мешающих ионов Х нет), то мембранный потенциал выражается уравнением, по виду совпадающим с уравнением Нернста для потенциала гальванического элемента в отсутствие переноса заряда

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M1}}{a_{M2}}$$

где a_{M1} и a_{M2} - активности иона М в растворах 1 и 2. Поэтому для потенциала ионоселективного электрода справедливо уравнение

$$E_{ИСЭ} = const + \frac{RT}{nF} \ln a_{M1}$$

где постоянный член (const) объединяет все величины, не зависящие от активности определяемого иона в анализируемом растворе.

Если в анализируемом растворе присутствует мешающий ион Х с активностью a_x , то потенциал ионоселективного электрода описывается уравнением Никольского

$$E_{ИСЭ} = const + \frac{RT}{nF} \ln \left[a_{M1} + k_{M,X} a_{X1}^{n/Z_x} \right]$$

где $k_{M,X}$ — коэффициент селективности электрода по отношению к определяемому иону М на фоне мешающего иона Х; Z_x - заряд мешающего иона; a_{X1} — активность мешающего иона.

Ионоселективные электроды можно классифицировать в соответствии с природой активного материала мембраны на следующие типы: а) стеклянные электроды; б) электроды с твердой гомогенной или гетерогенной мембраной; в) электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков; г) газовые электроды; д) электроды

для измерения активности (концентрации) биологических веществ; е) ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ), являющиеся гибридным устройством, включающим ионоселективный электрод и полевой транзистор на основе системы металл — оксид металла.

Основными характеристиками, используемыми для описания работоспособности ионоселективных электродов, являются предел обнаружения вещества, коэффициент селективности, время отклика.

Предел обнаружения — минимальное количество вещества, определяемое с заданной достоверностью с помощью данного ионоселективного электрода. Для ионоселективных электродов предел обнаружения зависит прежде всего от растворимости материала мембраны в анализируемом растворе и обычно составляет 10^{-5} моль/л.

Коэффициент селективности позволяет количественно оценить влияние мешающих ионов X на результаты измерения концентрации определяемых ионов M с помощью ионоселективного электрода. Численное значение его рассчитывается по уравнению Никольского. Коэффициент селективности электродов в общем случае определяется константой скорости гетерогенной реакции обмена определяемого и мешающего иона и подвижностью этих ионов в фазе мембраны.

Для оценки коэффициентов селективности используются несколько методов, но наиболее распространенным и рекомендуемым Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) является метод смешанных растворов. В этом случае коэффициент селективности рассчитывают как отношение минимальной концентрации основного иона к концентрации мешающего иона (при условии ее постоянства), при которых выполняется уравнение Нернста. Если коэффициент селек-

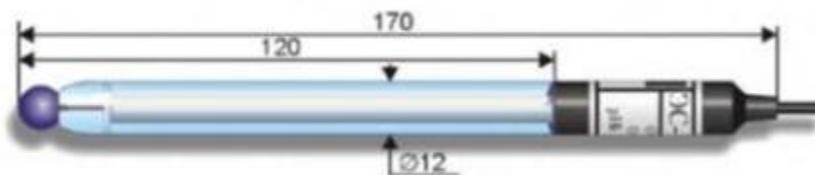
тивности, меньше единицы, то значит электрод избирателен по отношению к определяемому иону в присутствии мешающего иона. При равенстве коэффициента селективности единице электрод одинаково чувствителен к обоим ионам. Если коэффициент селективности больше единицы, то электрод более чувствителен к мешающему иону по сравнению с определяемым.

Время отклика — время отклика τ_{90} определяется как время, в течение которого потенциал ионоселективного электрода изменяется от величины E_1 до величины $E_x + 0,9(E_2 - E_1)$, т. е. достигает 90% величины общего изменения (от E_1 до E_2 где E_1 и E_2 — значения потенциала электрода, устанавливаемые при перемещении его из одного раствора в другой, отличающийся по концентрации определяемого иона). Обычно для относительно концентрированных растворов (10^{-4} - 10^{-2} М) время отклика не превышает 10-15 с, но для разбавленных растворов (10^{-5} М) может достигать нескольких минут. Время отклика зависит от типа электрода.

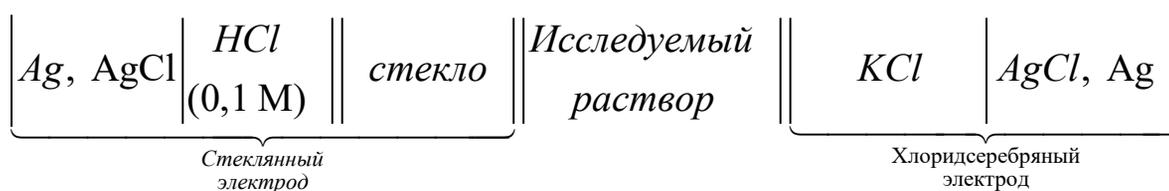
Ниже рассмотрены аналитические аспекты работы основных ионоселективных электродов.

Стеклянные электроды. Это несколько условное название системы, представляющей собой небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из стекла специального состава, обладающего заметной электропроводностью. Внутри сосуда заливают стандартный раствор. Такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлороводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия или калия. Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлоридсе-

ребристый электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод.



Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения. Электрохимическую цепь такой системы можно записать следующим образом:



Стеклянная поверхность электрода (его шарик) выполняет роль мембраны, обеспечивая обмен катионами между стеклом и раствором, в результате чего возникает потенциал стеклянной мембраны.

При длительном контакте мембраны с раствором в нее начинают проникать молекулы воды, образуя гидратированный поверхностный слой толщиной 5-10 нм. Существование такого гидратированного слоя фактически является условием функционирования стеклянного электрода. Основные структурные характеристики стекла в гидратированном слое не меняются, но подвижность катионов значительно увеличивается по сравнению с их подвижностью в плотной внутренней части мембраны. Транспорт катионов в гидратированном слое стекла регулируется вакансионным механизмом, согласно которому вакансиями являются катионы в междуузельных положениях. Разность электрических потенциалов на

границе раздела раствор — стеклянная мембрана является функцией отношения активностей катиона (например, иона водорода) в растворе и в мембране. Для изготовления мембран чаще всего используют стекло, содержащее 22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2 .

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения рН. Выпускаемые стеклянные электроды пригодны для работы в интервале рН от - 1 до 14.

Помимо стеклянных электродов, предназначенных для измерения рН, выпускаются стеклянные электроды для измерения активности ионов щелочных металлов, в частности Na^+ в интервале от 1 до 10^{-6} М, K^+ в интервале от 1 до 10^{-5} М и др.

Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе хлороводородной кислоты. Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность стеклянного электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Твердые электроды. В качестве чувствительного элемента для твердых мембранных электродов используются вещества, которые обладают малой растворимостью и ионной проводимостью по катиону или аниону. Перенос заряда в таких веществах происходит за счет дефектов кристаллической решетки в соответствии с механизмом, при котором вакансии занимаются свободными соседними ионами. Указанным выше требованиям отвечают немногие соединения, так как при комнатной температуре очень мало веществ обладают ионным характером проводимости (в ос-

новном это фториды некоторых редкоземельных элементов, халькогениды серебра и меди). В качестве мембран в твердых электродах используются монокристаллы и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений и их смесей (Ag_2S , $\text{AgCl—Ag}_2\text{S}$, $\text{AgI—Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S—PbS}$, $\text{CuS—Ag}_2\text{S}$, $\text{CdS—Ag}_2\text{S}$).



Одним из важных электродов на основе твердых соединений с ионным характером проводимости является фторид-селективный электрод, который обладает высокой селективностью по отношению к фторид-ионам в присутствии практически всех других ионов. В качестве мембраны в этом электроде используется монокристалл фторида лантана с добавкой небольшого количества фторида европия для уменьшения омического сопротивления.

Фторид-селективный электрод работает в широком интервале изменения активности фторид-ионов от 1 до 10^{-7} моль/л. Селективность электрода настолько велика, что даже 1000-кратный избыток галогенид-, нитрат-, фосфат- и гидрокарбонат-ионов не влияет на работу электрода.

Предел обнаружения для фторид-селективного электрода связан с растворимостью монокристалла фторида лантана в анализируемом растворе и составляет 10^{-7} моль/л. При работе с фторид-селективными электродами необходимо учитывать, что при снижении pH раствора возможна реакция

образования фтористоводородной кислоты. Соответственно активность аниона уменьшается, а потенциал электрода становится более положительным. При высоком значении рН на поверхности электрода образуется слой гидроксида лантана, растворимость которого соизмерима с растворимостью монокристалла фторида этого металла (в раствор переходит эквивалентное количество фторид-ионов). Это приводит к смещению потенциала электрода в отрицательную область. В присутствии комплексообразующих веществ, например, цитрат-ионов, предел обнаружения фторид-ионов посредством электрода на основе фторида лантана повышается и составляет 10^{-8} моль/л.

Широкое распространение получил сульфидсеребряный электрод, который используется для измерения концентрации как ионов серебра, так и сульфид-ионов. Чрезвычайно малая растворимость, хорошая устойчивость к окислителям и восстановителям, достаточно высокая проводимость, а также простота получения электрода методом прессования или плавления — все это делает сульфид серебра идеальным материалом для изготовления электродов. Учитывая очень низкое произведение растворимости сульфида серебра ($PP = 10^{-51}$), следовало бы ожидать большого рабочего диапазона для этого электрода. Однако реально этот диапазон составляет $1-10^{-7}$ моль/л. В присутствии комплексообразующих веществ или буферных растворов (например, Ag_3PO_4) предел обнаружения значительно ниже и составляет величину порядка 10^{-17} моль/л. Определению мешают только катионы ртути.

Сульфид серебра применяется в качестве инертного связующего при изготовлении галогенидсеребряных электродов. Предел обнаружения и коэффициенты селективности этих электродов определяются раствори-

мостью соответствующих галогенидов. На работу электродов влияют анионы, которые дают с серебром менее растворимые соединения, чем соответствующие галогениды.

Наибольшее применение из электродов данной группы находит хлорид-селективный электрод, для которого предел обнаружения хлорид-ионов равен $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а интервал рН, при котором можно использовать этот электрод, составляет от 0 до 14.

Бромид- и иодид-селективные электроды характеризуются пределом обнаружения соответственно $5 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-7} моль/л. С помощью иодид-селективного электрода можно определять цианиды за счет образования цианидного комплекса серебра по реакции:



Цианидный электрод позволяет определять цианиды в интервале концентраций 10^{-6} - 10^{-7} моль/л при температуре растворов 0-90 °С и рН 10,5-14.

На основе сульфида серебра в смеси с сульфидами некоторых других металлов получают мембраны для электродов, чувствительных к ионам Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} в интервале концентраций приблизительно 10^{-1} - 10^{-6} моль/л. Эти электроды пригодны не только для потенциометрического определения концентрации ионов меди, свинца и кадмия в различных растворах, но и для комплексонометрического титрования.

Все твердые электроды могут использоваться в неводных растворах, что приводит к снижению предела обнаружения.

Как и в случае работы со стеклянными электродами, требуется осторожное обращение с ионоселективными твердыми электродами. Категорически запрещается касаться поверхности электродов острыми предме-

тами, это может вывести из строя мембрану. Появившиеся на поверхности твердых электродов царапины удаляют тонкой наждачной бумагой, после чего поверхность мембраны полируют полиритом или специальной пастой ГОИ.

На практике применяют также твердые гетерогенные электроды, чувствительный элемент которых состоит из активного компонента (те же соединения, что и в гомогенных электродах) и инертного связующего материала (полиэтилен, эпоксидная смола).

Жидкостные электроды. В жидкостных электродах в качестве ионочувствительной мембраны используют раствор электродноактивного соединения в органическом растворителе. Само электродноактивное соединение должно значительно лучше растворяться в органическом растворителе мембраны по сравнению с водным анализируемым раствором и диссоциировать в органической фазе с образованием потенциалопределяющего иона (гидрофобность достигается за счет увеличения молекулярной массы противоиона). В качестве органической фазы мембраны выбирают не смешивающиеся с водой растворители с высокой диэлектрической проницаемостью и небольшим давлением насыщенного пара. Чаще всего используют различные эфиры, например, октиловый и дециловый эфир фосфорной кислоты, о-нитрофенилоктиловый эфир, дибутилфталат и др. В последнее время наибольшее применение нашли пленочные или пластифицированные электроды, в которых активную фазу закрепляют в поливинилхлоридной матрице. Хотя срок службы этих электродов значительно меньше, чем у электродов с жидкой мембраной, пленочные электроды гораздо удобнее в эксплуатации и более просты в изготовлении.

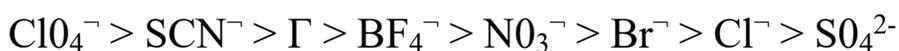
Конструкция пластифицированных электродов аналогична конструк-

ции твердых электродов, только вместо твердой мембраны в корпус электрода вклеена пластифицированная мембрана, а внутрь электрода залит раствор сравнения. В качестве токоотвода используют хлоридсеребряный полуэлемент. Внутренний раствор представляет собой 0,1 М раствор хлорида калия и 0,1 М раствор соли измеряемого иона (для нитрат-селективного электрода, например, нитрат калия).

Перед работой пленочные пластифицированные электроды вымачивают в течение суток в анализируемом растворе. Испарение пластификатора с поверхности электрода приводит к выходу электрода из строя. Поверхностные загрязнения с отвержденных пластифицированных электродов можно удалить фильтровальной бумагой. При наличии в растворе гидрофобных соединений пластифицированный электрод можно погружать в анализируемый раствор только на очень короткое время.

В качестве электродноактивных веществ используют различные классы соединений. Избирательность жидкостных электродов в основном зависит от равновесных факторов, т. е. от отношения констант обмена мешающего и анализируемого иона. В первом приближении коэффициент селективности определяется отношением этих констант.

Ионоселективные электроды на основе ионных ассоциатов. В качестве электродно-активного вещества в таких электродах, чувствительных к анионам, используются соли высокомолекулярных четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований. Константа обмена ионов для этих соединений определяется прежде всего энергиями гидратации, поэтому имеет место следующий анионный ряд селективности аниончувствительных электродов:



Отсюда следует, что определению концентрации, например, нитратов с помощью соответствующего электрода, мешают ионы, стоящие слева в ряду от нитрат-иона, а ионы, стоящие справа от этого иона, определению не мешают.

В настоящее время выпускаются пластифицированные электроды для определения ионов NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- и другие. Рабочий диапазон определяемых концентраций посредством этих электродов 10^{-1} до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

С использованием солей четвертичных аммониевых оснований в качестве мембран разработаны также электроды для определения ионов AuCl_4^- , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, TlCl_4^- , HgCl_3^- , TaF_6^- и других анионных комплексов

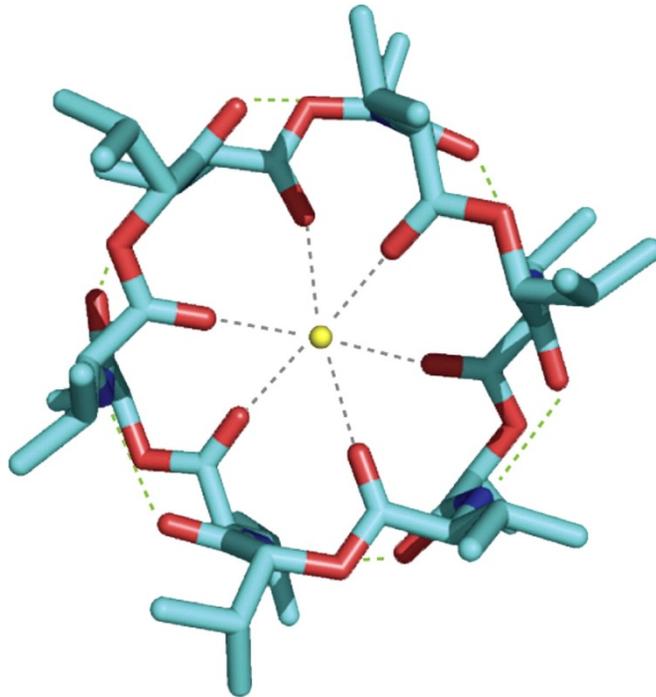
Электроды на основе нейтральных переносчиков. Большое распространение в качестве чувствительных элементов ионоселективных электродов получили макроциклические соединения и их аналоги, под которыми подразумеваются фактически любые полидентатные комплексообразующие реагенты. В случае использования нейтральных макроциклических лигандов, при условии образования ими комплексов одинакового состава, избирательность электрода в первом приближении определяется устойчивостью комплексов в водных растворах, т. е. комплекса с нейтральными переносчиками, и константами распределения соответствующего комплекса

$$k_{M,X} = \frac{\beta_X p_X}{\beta_M p_M}$$

где $k_{M,X}$ — коэффициент селективности; p — константа устойчивости комплексов соответствующих ионов; β — константа распределения.

В качестве примера на рисунке изображен валиномицин, используе-

мый в качестве электродноактивного вещества в калий-селективных электродах:



Селективность электродов этого типа очень высока по отношению к определяемым ионам в присутствии мешающих ионов, значения коэффициентов селективности составляют порядка 10^{-3} - 10^{-5} . В настоящее время синтезированы ионофоры для электродов на все щелочные и щелочноземельные элементы. Электроды чувствительны к соответствующим ионам в интервале концентраций от 1 до 10^{-6} моль/л.

Электроды с газочувствительными мембранами

В этих электродах используется газопроницаемая мембрана, которая изготавливается из гидрофобного пластика. Она должна быть тонкой и микропористой и сквозь нее не должны проходить вода и электролиты, так как она обладает водоотталкивающими свойствами. Поры мембран заполнены только воздухом или другими газами. Если раствор, содержащий газообразное определяемое вещество (например, SO_2), контактирует

с мембраной, то SO_2 переходит в поры мембраны. Потенциал ячейки определяется в конечном итоге только концентрацией SO_2 во внешнем растворе. С помощью газовых электродов определяют такие газы, как NH_3 , SO_2 , NO_2 , CO_2 , H_2S и др.

Ферментные электроды

Это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. В основе работы электрода лежит ферментативная реакция

Определяемое вещество (субстрат) – Фермент – Ион (молекула)

в результате которой образуется частица, обуславливающая отклик электрода. Поэтому за изменением ее концентрации можно проследить с помощью ионоселективного электрода. Селективность ферментных электродов очень высока, поскольку каждый фермент катализирует только какую-то определенную реакцию.

Основные характеристики наиболее распространенных ионоселективных электродов и области их применения

Определяемый ион (газ)	Концентрация, моль/л	Мешающие ионы	Область применения
NH_3	$10^{-6} \div 0,1$	Низкомолекулярные амины	Биологические жидкости (кровь, плазма, сыворотка, моча), почвы, морская вода, сточные воды, азот в органических соединениях (после разложения по методу Кьель-

Br^-	$5 \cdot 10^{-6} \div 1$	$\text{S}^{2-} > 10^{-7} \text{ M}$ $\text{I}^- > 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	даля) Атмосферные осадки, биологические жидко- сти, природные воды, почвы, вина, фотоэмуль- сии
H_3O^+	$10^{-14} \div 1$	Большие количества металлов	Различные растворы
SO_2	$10^{-4} \div 10^{-2}$	Летучие кислоты	Вина, карбонат в под- земных водах, морской воде, концентрирован- ном гидроксиде аммония Иодометрическое титро- вание, лекарственные препараты, продукты пи- тания
I^-	$5 \cdot 10^{-7} \div 1$	$\text{S}^{2-} > 10^{-7} \text{ M}$	Гальванические ванны, индикаторный электрод для комплексометри- ческого титрования, цинковые отбеливающие растворы
Cd^{2+}	$10^{-7} \div 0,1$	$\text{Ag}^+, \text{Hg} (\text{II}, \text{I}),$ $\text{Cu}^{2+} > 10^{-7} \text{ M}; \text{Pb}^{2+},$ Fe^{3+} (высокие кон- центрации)	Биологические жидко- сти, физиологические растворы, вина, почвы, удобрения
K^+	$10^{-6} \div 1$	Катионные ПАВ, Rb^+ (при соотно- шении $\text{Rb}^+ : \text{K}^+ > 5 \cdot 10^{-3}$	Биологические жидко- сти, вина, продукты пи- тания, поверхностные воды почвы, горные по- роды
Ca^{2+}	$10^{-6} \div 1$	Катионные ПАВ, Sr^{2+} (при соотно- шении $\text{Sr}^{2+} : \text{Ca}^{2+} > 1$	

$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	$6 \cdot 10^{-6} \div 10$		Определение жесткости воды
Cu^{2+}	$10^{-8} \div 1$	$\text{S}^{2-}, \text{Ag}^+, \text{Hg (II)} > 10^{-7} \text{ M}; \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{Fe}^{3+}, \text{Cd}^{2+}$ (высокие концентрации)	Гальванические ванны, индикаторный электрод для комплексонометрического титрования, сточные воды
Na^+	$10^{-6} \div 10$	$\text{K}^+, \text{Li}^+, \text{H}^+$	Вода, морская вода, почвы, продукты питания, удобрения, физиологические растворы
NO_3^-	$10^{-5} \div 1$	Анионные ПАВ, Cl^- (при соотношении $\text{Cl}^- : \text{NO}_3^- > 1$)	Вода, морская вода, лекарства, почвы, продукты питания, стекла, растения, удобрения, сточные воды
ClO_4^-	$10^{-5} \div 10^{-1}$		Взрывчатые вещества, твердые топлива
Pb^{2+}	$10^{-6} \div 1$	$\text{Ag}^+, \text{Hg (II)}, \text{Cu}^{2+} > 10^{-7} \text{ M}; \text{Fe}^{3+}, \text{Cd}^{2+}$ (высокие концентрации)	Гальванические ванны, индикаторный электрод для титрования сульфат-ионов
$\text{Ag}^+, \text{S}^{2-}$	$10^{-7} \div 1$	$\text{Hg (II)} > 10^{-7} \text{ M}$	Гальванические ванны, сточные воды, фиксажные ванны, вода
BF_4^-	$10^{-6} \div 1$		Гальванические ванны, бор в почвах и растениях
F^-	$10^{-6} \div 1$	$\text{OH}^- > 0,1 \text{ F}^-$	Биологические жидкости, гальванические ванны, зубная паста, кости, питьевая вода, пищевые продукты, рыбный бе-

			лок, сточные воды, цемент, фосфатные камни
Cl ⁻	10 ⁻⁵ ÷ 1	S ²⁻ > 10 ⁻⁷ М; Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ (мешают в следовых количествах)	Гальванические ванны, геологические пробы, биологические жидкости, пищевые продукты, растения
CN ⁻	10 ⁻⁶ ÷ 10 ⁻²	S ²⁻ > 10 ⁻⁷ М; I ⁻ > 0,003 CN ⁻ Br ⁻ > 50 CN ⁻ Cl ⁻ > 500 CN ⁻	Гальванические ванны, сточные воды

Применение ионоселективных электродов в медицине и биологии

Ионоселективные электроды находят широкое распространение в биологии и медицинской практике для определения рН биологических жидкостей и других показателей, и газового состава крови. Кислородные электроды в составе различных приборов применяются также для определения рО₂ в газовых средах при наркозе, искусственной вентиляции легких, в спортивной медицине, физиологии, санитарно-гигиенических и других исследованиях. Разработаны и стали находить практическое применение приборы на основе ионоселективных электродов для определения концентрации К⁺, Na⁺, Cl⁻ в пробах крови и других биологических жидкостях, концентрации Cl⁻ в поте с целью диагностики муковисцидоза, ионизированного кальция в крови.

Электроды сравнения

При измерении ЭДС обратимых гальванических элементов необходим полуэлемент, потенциал которого постоянен и не зависит от состава изучаемого раствора — *электрод сравнения*.

Постоянство потенциала электрода сравнения достигается поддержанием в контактирующем внутреннем растворе постоянной концентрации веществ, на которые реагирует электрод. В качестве электрода сравнения наиболее распространен хлоридсеребряный электрод. Его изготавливают путем электролитического нанесения хлорида серебра на серебряную проволочку. Электрод погружают в раствор хлорида калия, который находится в сосудах, связанных солевым мостиком с анализируемым раствором. Так как в концентрированных хлоридных растворах хлорид серебра растворяется с образованием комплексов серебра, растворы хлорида калия перед погружением в них электродов насыщают хлоридом серебра. При работе с хлоридсеребряным электродом необходимо следить за тем, чтобы внутренний сосуд был заполнен насыщенным раствором KCl.

В качестве электрода сравнения применяют также каломельный электрод.

Техника анализа с использованием электродов

Метод стандартов. Если анализ проводится методом прямой потенциометрии, то вначале по стандартным растворам строят калибровочный график или настраивают и градуируют измерительный прибор, а затем по ЭДС элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения, находят активность или концентрацию определяемых ионов.

При проведении точных анализов постоянные калибровочные графики можно использовать при выполнении следующих условий:

1. калибровочный график должен быть построен с помощью стандартных растворов, состав которых максимально приближен к

анализируемому;

2. необходимо строго следить за температурой анализируемых растворов (температура должна отличаться от температуры стандартных растворов не более чем на 1 °С);
3. должна быть очень высокой воспроизводимость результатов;
4. для каждой серии анализируемых растворов нужно измерять значение ЭДС в стандартных растворах и соотносить полученные значения с ЭДС, измеренными для проб анализируемых растворов;
5. при построении калибровочного графика необходимо учитывать все значения ЭДС, полученные в стандартных растворах.

Метод добавок, или метод одноточечного титрования. При работе по этому методу резко сокращается время проведения анализа, которое часто лишь незначительно превышает продолжительность прямой ионометрии. Суть метода заключается в измерении ЭДС ионоселективного электрода и электрода сравнения в анализируемом растворе до и после добавления точно измеренного объема стандартного раствора соответствующего определяемого иона. Для успешного проведения метода добавок необходимо, чтобы коэффициент активности определяемого иона не изменялся и должна быть известна крутизна электродной функции. В этом случае искомая концентрация вещества в анализируемом растворе рассчитывается по формуле:

$$C_M = C_{CT} \left(\frac{V_{CT}}{V_{CT} + V_M} \right) \left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_{CT}}{V_{CT} + V_M} \right) \right]^{-1}$$

где C_M — концентрация определяемого вещества анализируемого раствора; C_{CT} — концентрация определяемого вещества в стандартном растворе;

$V_{СТ}$ - объем добавленного стандартного раствора; — объем исследуемого раствора; ΔE — изменение потенциала электрода после добавления стандартного раствора; S — крутизна электродной функции.

При использовании метода двойных добавок не обязательно знать величину крутизны электродной функции.

Потенциометрическое титрование. Метод основан на фиксировании точки эквивалентности по резкому изменению потенциала Индикаторного электрода, реагирующего на изменение активности того или иного компонента или продукта реакции.

Методы потенциометрического титрования классифицируют по характеру протекающей реакции, а также в зависимости от инструментального оформления. При потенциометрическом титровании используют реакции нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования. К химическим реакциям, применяемым в потенциометрическом титровании, предъявляют следующие требования: реакции должны протекать строго количественно; равновесие основной химической и индикаторной реакций должно восстанавливаться быстро; используемая реакция требует подбора соответствующего электрода, реагирующего на изменение концентрации определяемых или взаимодействующих с ним веществ; в анализируемом растворе не должны протекать побочные реакции.

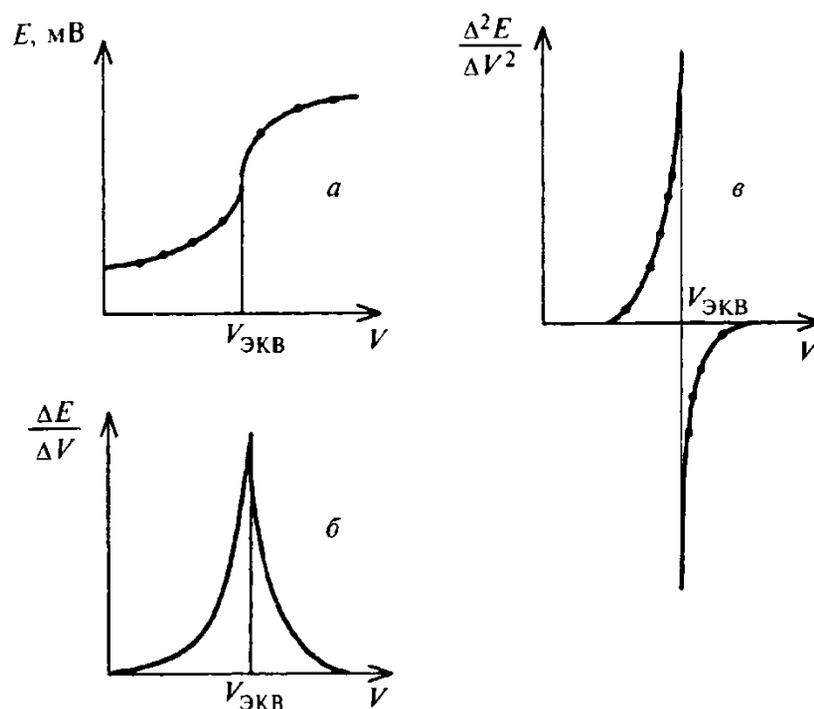
При потенциометрическом титровании применяются любые типы электродов. В практике окислительно-восстановительного титрования наибольшее распространение нашел платиновый электрод.

Существует несколько вариантов потенциометрического титрования в зависимости от инструментальных особенностей. Варианты титрования с применением неполяризованных электродов: а) с одним индикаторным

электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя различными индикаторными электродами.

Варианты титрования с применением поляризованных электродов: а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя одинаковыми электродами сравнения.

В отличие от прямой потенциометрии, потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ. Оно позволяет определять концентрацию проб с большой воспроизводимостью, особенно при высоких концентрациях. В методах потенциометрического титрования предъявляются менее жесткие требования к электроду в отношении стабильности, крутизны и стандартного потенциала, поэтому электроды, не пригодные для прямой потенциометрии, могут быть использованы при титровании. Титрованием можно косвенно определять вещества, для которых отсутствуют ионоселективные электроды. Методы потенциометрического титрования позволяют измерять концентрацию определяемого вещества в присутствии мешающих веществ. Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.



Способы графического определения точки эквивалентности

В ходе титрования регистрируют ЭДС ячейки после каждого введения порции титранта. В начале титрант добавляют небольшими порциями, по мере приближения к конечной точке титрования (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования — графика зависимости потенциала электрода от объема титранта. Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\Delta E/\Delta V$. Кривая титрования, построенная с использованием этого параметра, зависящего от объема титранта, имеет острый максимум в конечной точке титрования. Объем реагента можно зафиксировать более точно, определив точку, в которой вторая производная потенциала по объему $\Delta^2 E/\Delta V^2$ равна нулю.

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая тит-

рования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

В настоящее время наиболее часто, особенно при титровании разбавленных растворов, применяют метод Грана, основанный на линеаризации ветвей кривой титрования, лежащих по обе стороны от точки эквивалентности.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое электрод?
2. Как формируется двойной электрический слой: а) при погружении кадмиевой пластинки в раствор сульфата кадмия: б) при погружении серебряной пластинки в раствор нитрата серебра?
3. Что такое электродный потенциал, от чего зависит его величина? Напишите уравнение Нернста для реакции, протекающей на цинковой пластинке в растворе хлорида цинка.
4. Как можно измерить электродный потенциал?
5. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов, сравните восстановительную способность железа и никеля, олова и меди, свинца и золота.
6. Какой электрод будет служить катодом при электролизе раствора сульфата меди? Какой электрод будет служить катодом, если погрузить медную и цинковую пластинки в раствор кислоты? Напишите уравнения реакций, протекающих на этих электродах.
7. Окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста - Петерса. Сравните окислительную способность разбавленной и концентрированной азотной кислоты и восстановительную способность хлорид- и иодид-анионов.
8. ЭДС окислительно-восстановительной реакции. Условие самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции.

9. Электроды сравнения и электроды определения. Приведите примеры электродов сравнения. Могут ли эти электроды служить электродами определения?

10. Гальванический элемент. Приведите примеры биметаллического, окислительно-восстановительного, изометаллического концентрационного и газового концентрационного элементов. Изобразите их схемы.

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

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

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

Решение типовых задач

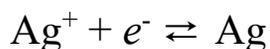
1. Рассчитать равновесный потенциал серебряной пластинки, опущенной в раствор сульфата серебра с концентрацией 0,001 моль/л при температуре 27 °С.

Решение. Уравнение Нернста для равновесного потенциала серебряного электрода принимает вид:

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{z} \lg C(\text{Ag}^+)$$

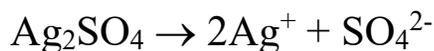
Найдем значения φ° , T , z и C .

На серебряном электроде, опущенном в раствор соли серебра, устанавливается равновесие:



В таблице 1 для указанной реакции находим значение стандартного электродного потенциала, равное +0,799 В. Заряд потенциалопределяющих ионов $z = 1$, абсолютная температура $27 + 273 = 300$ К.

В соответствии с уравнением диссоциации сульфата серебра



определяем, что концентрация катионов серебра вдвое больше концентрации сульфата серебра:

$$C(\text{Ag}^+) = 2C(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,001 = 0,002 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Подставляем найденные величины в уравнение Нернста:

$$\varphi = 0,799 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot 300 \lg 2 \cdot 10^{-3} = 0,799 - 0,162 = 0,637 \text{ В}$$

2. Рассчитать равновесный потенциал платиновой проволоки, которая опущена в раствор, содержащий сульфат натрия с концентрацией 0,002 моль/л и сульфид натрия с концентрацией 0,001 моль/л, при pH = 3 и температуре 17 °С.

Решение. На платиновом электроде в растворе, содержащем SO_4^{2-} -ионы (окисленная форма) и S^{2-} -ионы (восстановленная форма), протекает окислительно-восстановительная реакция:



Равновесное значение окислительно-восстановительного потенциала можно рассчитать по уравнению Нернста-Петерса:

$$\varphi(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}) = \varphi^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}) + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{8} \lg \frac{C(\text{SO}_4^{2-}) \cdot C^8(\text{H}^+)}{C(\text{S}^{2-})}$$

Здесь 8 - число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе. В таблице 3 для указанной реакции находим значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала, равное +0,149 В. Абсолютная температура $17 + 273 = 290 \text{ К}$.

Для разбавленного раствора можно принять:

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,002 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$C(\text{S}^{2-}) = C(\text{Na}_2\text{S}) = 0,001 = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Концентрация ионов H^+ определяется значением pH раствора:

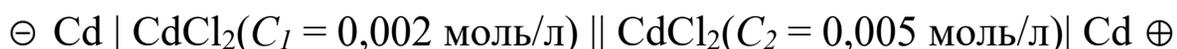
$$C(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Подставляем найденные величины в уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} \varphi(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}) &= 0,149 + \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 290}{8} \lg \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-3})^8}{10^{-3}} = \\ &= 0,149 + 0,00725 \lg 2 \cdot 10^{-24} = 0,149 - 0,172 = -0,023 \text{ В} \end{aligned}$$

3. Рассчитать ЭДС концентрационной цепи, составленной из двух кадмиевых электродов, опущенных в растворы хлорида кадмия с концентрациями 0,005 и 0,002 моль/л, при температуре 22 °С.

Решение. Схему полученного гальванического элемента можно представить следующим образом:



ЭДС концентрационного гальванического элемента рассчитывается по формуле:

$$E = 2 \cdot 10^{-4} T \lg \frac{C_2(\text{Cd}^{2+})}{C_1(\text{Cd}^{2+})}$$

Для разбавленных растворов можно принять:

$$a(\text{Cd}^{2+}) = C(\text{Cd}^{2+})$$

Поскольку $C(\text{Cd}^{2+}) = C(\text{CdCl}_2)$, при абсолютной температуре $T = 22 + 273 = 295\text{K}$ ЭДС элемента составит:

$$E = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 295 \lg 0,005/0,002 = 0,0236 \text{ В}$$

4. Рассчитать ЭДС элемента, который составлен из цинкового электрода, опущенного в раствор хлорида цинка с концентрацией 0,002 моль/л, и медного электрода, опущенного в раствор сульфата меди с концентрацией 0,001 моль/л. Температура 32 °С.

Решение. На цинковом электроде протекает реакция



которая характеризуется величиной стандартного электродного потенциала $-0,763 \text{ В}$.

На медном электроде протекает реакция



для которой значение стандартного электродного потенциала составляет $+0,337 \text{ В}$.

Поэтому схему элемента можно записать следующим образом:



ЭДС такого элемента рассчитывается как разность потенциалов более положительного электрода (катода) и более отрицательного электрода (анода):

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}}$$

Вычислим их значения по уравнению Нернста, принимая для разбавленных растворов активности равными концентрациям:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{катода}} &= \varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 2 \cdot 10^{-4} T/z \lg C(\text{Zn}^{2+}) = \\ &= -0,763 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot 305/2 \lg 0,002 = -0,763 - 0,082 = -0,845 \text{ В} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{анода}} &= \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 2 \cdot 10^{-4} T/z \lg C(\text{Cu}^{2+}) = \\ &= +0,337 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot 305/2 \lg 0,001 = +0,337 - 0,092 = 0,245 \text{ В} \end{aligned}$$

Таким образом, ЭДС элемента составляет:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = 0,245 - (-0,845) = 1,09 \text{ В}$$

5. Рассчитать ЭДС гальванического элемента, составленного из двух водородных электродов. В электроде, служащем катодом, в качестве электролита использован раствор хлорида аммония с концентрацией 0,01 моль/л. В электроде, служащем анодом, электролитом является раствор аммиака с концентрацией 0,01 моль/л. Температура 27°C. $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,85 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Схему элемента можно записать следующим образом:



Электродный потенциал водородного электрода определяется рН раствора:

$$\varphi_{\text{вэ}} = -2 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}$$

ЭДС элемента, составленного из двух водородных электродов, равен разности величин катода (более положительного электрода) и анода (более отрицательного электрода):

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = -2 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}_k - (-2 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}_a) = \\ &= 2 \cdot 10^{-4} T \cdot (\text{pH}_{\text{анода}} - \text{pH}_{\text{катода}}) \end{aligned}$$

Вычислим рН используемых электролитов.

В растворе хлорида аммония протекает гидролиз по катиону слабого основания, вследствие чего устанавливается концентрация ионов водорода, которую можно рассчитать по формуле:

$$[\text{H}^+] = \frac{\sqrt{K_w \cdot C}}{\sqrt{K_b}} = \frac{\sqrt{10^{-14} \cdot 10^{-2}}}{\sqrt{1,85 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{5,41 \cdot 10^{-12}} = 2,32 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 2,32 \cdot 10^{-6} = 5,63$$

Концентрацию ионов OH^- в растворе аммиака считаем по формуле для растворов слабых оснований:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C} = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-7}} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

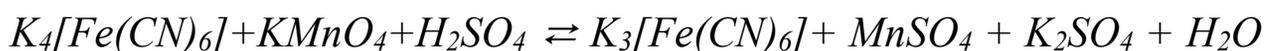
$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 4,3 \cdot 10^{-4} = 3,37$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,37 = 10,63$$

Таким образом, ЭДС элемента составит:

$$E = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 300 (10,63 - 5,63) = 0,3 \text{ В}$$

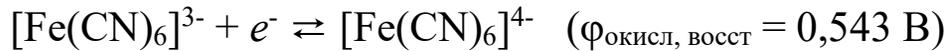
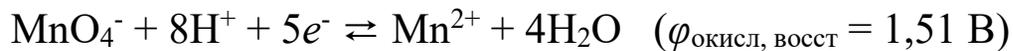
6. Определить направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции



при температуре 25°C, рН = 3

и концентрациях $C(K_4[Fe(CN)_6]) = C(KMnO_4) = 0,005$ моль/л и $C(K_3[Fe(CN)_6]) = C(MnSO_4) = 0,001$ моль/л; методом ионных полуреакций подобрать коэффициенты.

Решение. Данная окислительно-восстановительная реакция состоит из двух процессов:



На основании уравнения Нернста-Петерса рассчитаем окислительно-восстановительные потенциалы этих реакций, принимая активности ионов равными их молярным концентрациям:

$$\begin{aligned} \varphi(MnO_4^-/Mn^{2+}) &= \varphi^{\circ}(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{5} \lg \frac{C(MnO_4^-) \cdot C^8(H^+)}{C(Mn^{2+})} = \\ &= 1,51 + \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 298}{5} \lg \frac{0,005 \cdot (10^{-3})^8}{0,001} = 1,51 - 0,278 = 1,232 \text{ В} \end{aligned}$$

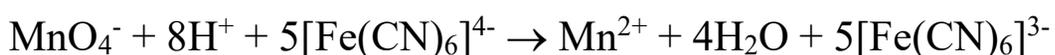
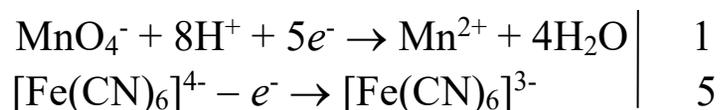
$$\begin{aligned} \varphi([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) &= \\ &= \varphi^{\circ}([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{1} \lg \frac{C([Fe(CN)_6]^{3-})}{C([Fe(CN)_6]^{4-})} = \\ &= 0,543 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot 298 \lg \frac{0,001}{0,005} = 0,543 - 0,042 = 0,501 \text{ В} \end{aligned}$$

Условием самопроизвольного протекания процесса является положительная величина ЭДС ($E = \varphi_{\text{окисл}} - \varphi_{\text{восст}}$). Это возможно, если

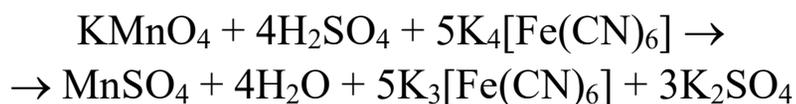
$$E = 1,232 - 0,501 = 0,731 \text{ В}$$

Значит, в данных условиях окислителем служит MnO_4^- , а восстановителем - $[Fe(CN)_6]^{4-}$, т.е. реакция возможна только в прямом направлении.

Чтобы подобрать коэффициенты в уравнении реакции, уравнием количество электронов, которое восстановитель отдает окислителю, и просуммируем ионные полуреакции:



Добавляя к полученному ионному уравнению недостающие ионы (K^+ и SO_4^{2-}), получаем молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:



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

Решение. Схема гальванического элемента:



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

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{\text{нас. кал. эл.}} - (-2 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}) = \varphi_{\text{нас. кал. эл.}} + 2 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}$$

Отсюда

$$\text{pH} = \frac{E - \varphi_{\text{нас. кал. эл.}}}{2 \cdot 10^{-4} T} = \frac{0,2566 - 0,197}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 298} = 1$$

Задачи для самостоятельного решения

(При решении задач принимать значение кажущейся степени диссоциации сильных электролитов равной 1, если в условии не указаны другие величины).

1. Рассчитать равновесный потенциал кадмиевого электрода, опущенного в раствор сульфата кадмия с концентрацией 0,01 моль/л при температуре 35 °С.

2. Рассчитать равновесный потенциал цинкового электрода, опущенного в раствор хлорида цинка с концентрацией 0,001 моль/л при температуре 25 °С.

3. Рассчитать равновесный потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор сульфата серебра с концентрацией 0,005 моль/л при температуре 17 °С.

4. Рассчитать равновесный потенциал медного электрода, опущенного в раствор сульфата меди с концентрацией 0,01 моль/л при температуре 15°C.

5. Рассчитайте ЭДС концентрационной цепи, составленной из цинковых электродов, опущенных в растворы сульфата цинка с концентрациями 0,001 моль/л и 0,005 моль/л, при температуре 17°C.

6. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов; в одном из них электролитом служит раствор уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, в другом - раствор соляной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента при температуре 25°C. Степень диссоциации уксусной кислоты принять равной 3%, кажущаяся степень диссоциации соляной кислоты 90%.

7. Вычислить ЭДС цепи, составленной из двух платиновых электродов, один из которых опущен в раствор, содержащий 0,01 моль/л хлорида олова (IV) и 0,001 моль/л хлорида олова (II), а другой - в раствор, содержащий 0,05 моль/л сульфата железа (III) и 0,005 моль/л сульфата железа (II). Температура 27°C.

8. Вычислить ЭДС цепи, составленной из двух платиновых электродов, один из которых опущен в раствор, содержащий 0,05 моль/л сульфата олова (IV) и 0,005 моль/л сульфата олова (II), а другой - в раствор, содержащий 0,01 моль/л перманганата калия и 0,001 моль/л манганата калия. Температура 27°C.

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

10. Гальванический элемент составлен из цинкового электрода, опущенного в раствор хлорида цинка, и насыщенного хлорсеребряного электрода. Величина ЭДС этого элемента при температуре 25°C составляет 1028,5 мВ. Какова концентрация хлорида цинка в растворе?

11. Гальванический элемент составлен из двух водородных электродов; в одном из них электролитом служит раствор масляной кислоты с концентрацией 0,005 моль/л, в другом - раствор соляной кислоты с концентрацией 0,001 моль/л. Рассчитайте константу диссоциации масляной кислоты при температуре 25°C, если ЭДС этого элемента составила 34 мВ.

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

13. Определить направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции

$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25°C, pH = 1 и концентрациях

$C(\text{KMnO}_4) = C(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 0,01$ моль/л и

$C(\text{Na}_3\text{AsO}_3) = C(\text{MnSO}_4) = 0,005$ моль/л;

методом ионных полуреакций подобрать коэффициенты.

14. Определить направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции

$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

при температуре 25°C, pH = 3 и концентрациях

$C(\text{KMnO}_4) = C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,01$ моль/л и

$C(\text{Na}_2\text{SO}_3) = C(\text{MnSO}_4) = 0,005$ моль/л;

методом ионных полуреакций подобрать коэффициенты.

15. Определить направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при

температуре 25°C, pH = 2 и концентрациях

$C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(\text{SnSO}_4) = 0,01$ моль/л и

$C(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = C(\text{Sn}(\text{SO}_4)_2) = 0,02$ моль/л;

методом ионных полуреакций подобрать коэффициенты.

16. Определить направление самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции

$\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH}$

при температуре 25°C, pH = 10 и концентрациях

$C(\text{KMnO}_4) = C(\text{KNO}_2) = 0,001$ моль/л и

$C(\text{KNO}_3) = C(\text{K}_2\text{MnO}_4) = 0,005$ моль/л;

методом ионных полуреакций подобрать коэффициенты.

2.2. Кондуктометрия

Кондуктометрия – это метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электрической проводимости (электропроводности).

Электропроводность растворов электролитов

Электропроводностью называют способность растворов электролитов проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

Количественно электропроводность представляет собой величину, обратную электрическому сопротивлению ($1/R$). Единицей электропроводности является сименс (См). Таким образом, $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$.

Для определения электропроводности используют кондуктометрическую ячейку – стеклянный сосуд без дна с двумя платиновыми электродами известной площади (S), укрепленными на фиксированном расстоянии друг от друга (L). Ячейку погружают в раствор электролита, как показано на рис. 7.

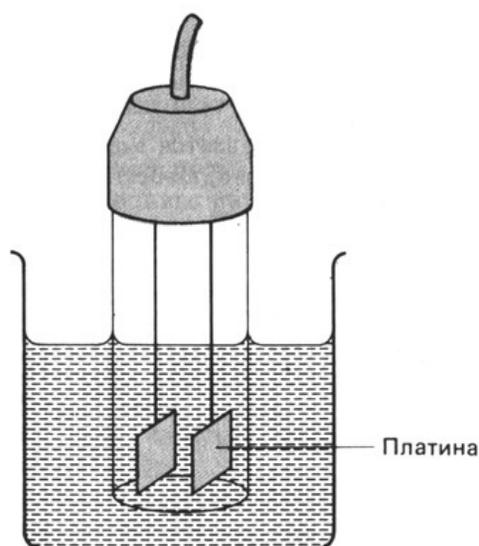


Рис. 7. Кондуктометрическая ячейка

Сопротивление кондуктометрической ячейки измеряют при помощи специального устройства – мостика Уитстона (рис. 7). Скользящий кон-

такт перемещается по проволочному сопротивлению до тех пор, пока осциллограф не зарегистрирует минимальный сигнал. В этом положении контакта (точка X) сопротивление ячейки определяется соотношением:

$$R_{я} = \frac{BX \cdot R_p}{AX}$$

где R_p – сопротивление реостата.

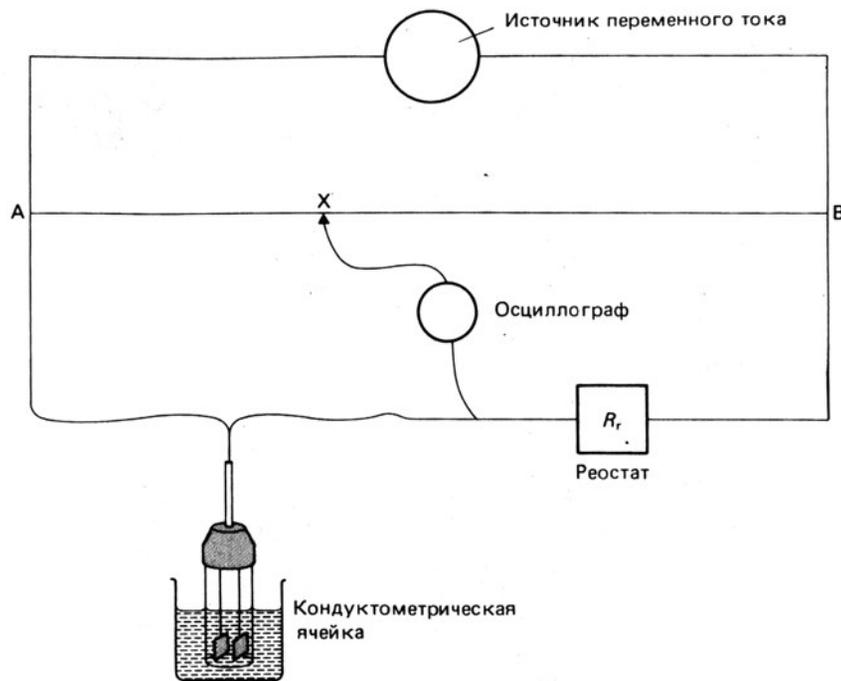


Рис. 8. Мостик Уитстона

После того, как найдено сопротивление ячейки, вычисляют электропроводность раствора. Для измерения электропроводности необходимо использовать высокочастотный источник переменного тока. Использование источника постоянного тока невозможно из-за того, что это вызовет электролиз раствора.

Отношение $\frac{L}{S}$ представляет собой постоянную величину, характерную для данной ячейки. Она называется постоянной или константой ячейки. Её можно определить, измеряя с помощью данной ячейки со-

противление какого-либо раствора с известной электролитической проводимостью.

Различают удельную и молярную электропроводность.

Удельная электропроводность

Удельная является величиной, обратной удельному сопротивлению, и обозначается символом χ (каппа):

$$\chi = \frac{1}{\rho},$$

где ρ - удельное сопротивление (измеряется в единицах Ом·см).

Молярная электропроводность - это электрическая проводимость плоского слоя раствора электролита толщиной 1 см, содержащего 1 моль растворённого вещества (эта величина обозначается греческой буквой λ). Зная удельную электропроводность, можно рассчитать молярную электропроводность по формуле:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C}$$

где C – молярная концентрация раствора, моль·л⁻¹; χ - удельная электропроводность Ом⁻¹·см⁻¹.

Молярная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов возрастает с увеличением разведения, т.е. с уменьшением концентрации, и достигает некоторого предельного значения. Это объясняется тем, что у слабых электролитов по мере разбавления растёт степень диссоциации, т.е. увеличивается число ионов; у сильных электролитов увеличивается расстояние между ионами, ослабляются силы взаимного притяжения между ними и, следовательно, увеличиваются скорости движения ионов.

Электропроводность бесконечно разбавленных растворов, для которых достигается максимальное значение молярной электропроводности, называется молярной электропроводностью при бесконечном разведении (λ_{∞}).

Удельная и молярная электропроводность растворов электролитов повышается с увеличением температуры за счет понижения вязкости раствора и уменьшения степени гидратации ионов. В водных растворах повышение составляет 2-2,5% на градус.

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

Закон Кольрауша:

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

Если электролит $K_t A_n$ диссоциирует по уравнению:



то согласно закону Кольрауша:

$$\lambda^{\circ}(K_t A_n) = n \cdot \lambda^{\circ}(K^{t^{m+}}) + m \cdot \lambda^{\circ}(A^{n^{-}})$$

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

– для сильных электролитов коэффициент электрической проводимости:

$$f_{эл} = \lambda/\lambda^0;$$

– для слабых электролитов степень диссоциации $\alpha = \lambda/\lambda^0$ и константу диссоциации:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{(\lambda/\lambda^0)^2 \cdot C}{1 - \lambda/\lambda^0}.$$

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

$$v = u \cdot E$$

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

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

Предельной подвижностью иона u^0 называется средняя скорость его направленного движения в бесконечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряжённостью 1 В/м. Она измеряется в м²/(В·с).

Её величина используется для сравнительной оценки скорости пере-

мещения различных ионов.

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

Катион	$u_{+}^{\circ} \cdot 10^8,$ м ² /(В·с)	$\lambda_{+}^{\circ},$ См·см ² /моль	Анион	$u_{-}^{\circ} \cdot 10^8,$ м ² /(В·с)	$\lambda_{-}^{\circ},$ См·см ² /моль
H ⁺ (H ₃ O ⁺)	36,3	349,8	ОН ⁻	20,6	199,2
Li ⁺	4,0	38,7	F ⁻	5,7	55,4
Na ⁺	5,2	50,3	Cl ⁻	7,9	76,3
K ⁺	7,6	73,5	I ⁻	8,0	76,9
Rb ⁺	8,0	77,5	NO ₃ ⁻	7,4	71,5
Cs ⁺	8,0	77,2	CH ₃ COO ⁻	4,2	40,9
NH ₄ ⁺	7,6	73,7	HCO ₃ ⁻	4,6	44,5
Mg ²⁺	5,5	106,1	CO ₃ ²⁻	7,2	138,6
Ca ²⁺	6,2	119,0	H ₂ PO ₄ ⁻	3,7	36,0
Fe ²⁺	5,5	107,0	HPO ₄ ²⁻	6,8	114,0
Fe ³⁺	7,0	204,0	SO ₄ ²⁻	8,3	159,6

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

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

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

- 1) проводить определения в мутных и окрашенных растворах, а также в присутствии окислителей и восстановителей, ограничивающих применение органических индикаторов;
- 2) анализировать не только концентрированные растворы, но и разбавленные до 10^{-4} моль/л;
- 3) проводить исследование не только водных, но и неводных, а также смешанных водно-органических растворов;
- 4) широко использовать разнообразные типы реакций: нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления, присоединения, замещения, омыления и т.д., сопровождающиеся изменением электропроводности исследуемых растворов;
- 5) во многих случаях избегать предварительного отделения примесей, обычно мешающих определению другими методами.

Кондуктометрическое титрование.

Электропроводность раствора может служить индикаторным свойством при проведении объёмного анализа. Так, например, содержание вещества в растворе может быть определено по изменению электропроводности в процессе добавления к раствору соответствующего реагента.

Об эквивалентной точке титрования судят по изменению характера зависимости электропроводности раствора от объёма добавляемого титранта. Точку эквивалентности определяют по резкому излому кривой титрования (пересечению двух прямых), отражающему изменение электропроводности исследуемого раствора по мере прибавления титранта в

процессе титрования. Такой метод анализа называется кондуктометрическим титрованием. Метод особенно удобен при анализе мутных или окрашенных растворов, когда нельзя использовать обычные индикаторы.

Факторами, влияющими на электропроводность исследуемого раствора при титровании, являются изменение концентрации ионов и их подвижности.

Рассмотрим вид этих кривых применительно к кислотно-основному титрованию.

Титрование сильной кислоты сильным основанием

При титровании сильной кислоты, например HCl , сильным основанием, например раствором NaOH , в растворе в любой момент находятся ионы H^+ , Cl^- , Na^+ и OH^- , а электрическая проводимость будет определяться их концентрациями и подвижностями.

Изменение электропроводности до точки эквивалентности (рис. 9) будет определяться действием двух взаимно противоположных тенденций: понижающей за счет уменьшения концентрации ионов водорода и возрастающей за счет увеличения концентрации ионов натрия.

Результирующая этих вкладов приводит к резкому уменьшению электропроводности до точки эквивалентности. Таким образом, падение проводимости вызывается уменьшением концентрации иона H^+ , имеющего намного большую подвижность, по сравнению с ионом Na^+ . В момент полной нейтрализации в растворе остаются только ионы Na^+ и Cl^- .

После точки эквивалентности начинается резкий подъем электропроводности, так как в растворе нарастает, в частности, концентрация

ионов OH^- , с более высокой подвижностью по сравнению с ионом Na^+ , хотя и не такой высокой, как у H^+ .

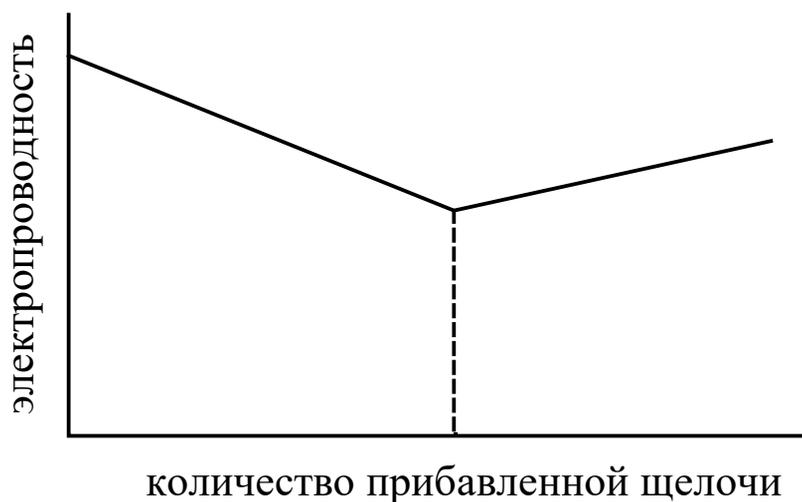


Рис. 9. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием

Титрование слабой кислоты сильным основанием

Если кислота слабая, то электропроводность исходного раствора мала, так как ионов H^+ мало. По мере добавления раствора сильного основания (рис. 10) электропроводность, в отличие от предыдущего случая, сразу же увеличивается из-за накопления ионов соли, так как соль диссоциирует полностью. После достижения точки эквивалентности электропроводность растет за счет увеличения концентрации ионов Na^+ и ионов OH^- с высокой подвижностью.

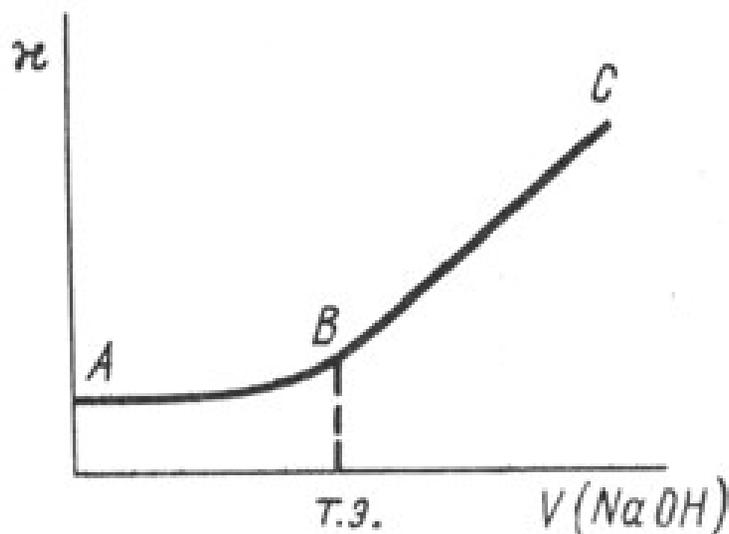


Рис.10. Кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое электрическая проводимость? Ее связь с электрическим сопротивлением раствора.
2. Удельная и молярная электрические проводимости, их взаимосвязь. Какие факторы влияют на их величину?
3. Зависимость удельной и молярной проводимостей от концентрации раствора.
4. Приготовлены растворы азотной кислоты и азотистой кислоты с одинаковой молярной концентрацией. У какого раствора молярная проводимость больше?
5. Сформулируйте закон Кольрауша. Сравните значения предельных проводимостей растворов сульфата калия и нитрата кальция.
6. Какие величины, характеризующие диссоциацию молекул электролита в растворе, можно рассчитать, сравнивая значения молярной и предельной молярной проводимостей электролита?
7. Как можно использовать знания об электрической проводимости биологических объектов для диагностики заболеваний?
8. Сущность кондуктометрического метода анализа. Какое применение находят прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование? В чем их достоинства и недостатки?

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

Решение типовых задач

1. В кондуктометрическую ячейку с электродами площадью $2,25 \text{ см}^2$, расположенными на расстоянии 4 см друг от друга, помещен раствор хлорида калия с концентрацией $0,01 \text{ моль/л}$. Измеренное при температуре 25°C сопротивление раствора составило $1259,56 \text{ Ом}$. Рассчитать удельную и молярную электрические проводимости раствора и коэффициент электрической проводимости хлорида калия.

Решение. Согласно закону Ома

$$R = \frac{\rho l}{S}$$

Следовательно, удельное сопротивление раствора составляет:

$$\rho = \frac{R S}{l} = \frac{1259,56 \text{ Ом} \cdot 2,25 \text{ см}^2}{4 \text{ см}} = 708,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$$

Удельная проводимость раствора - величина, обратная удельному сопротивлению:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{708,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}} = 0,001411 \text{ См/см}$$

Рассчитаем молярную проводимость раствора:

$$\lambda = \frac{1000 \chi}{C} = \frac{1000 \cdot 0,001411 \text{ См/см}}{0,01 \text{ моль/л}} = 141,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$$

По таблице 1 определяем предельные молярные проводимости ионов. Они составляют: для K^+ $73,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ и для Cl^- $76,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$. Согласно закону Кольрауша, предельная молярная проводимость хлорида калия представляет собой сумму этих величин:

$$\lambda^\circ(\text{KCl}) = \lambda^\circ(\text{K}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 73,5 + 76,3 = 149,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$$

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

$$f_{\text{эл}} = \lambda/\lambda^{\circ} = 141,1 : 149,8 = 0,94$$

2. Удельная электрическая проводимость раствора уксусной кислоты с концентрацией 10 % (плотность 1,06 г/мл) при температуре 25 °С составляет 1,1707 См/м. Вычислить молярную электрическую проводимость раствора и степень диссоциации уксусной кислоты.

Решение. Рассчитаем молярную концентрацию уксусной кислоты в растворе.

$$\omega = \frac{m \cdot 100}{V \cdot \rho} \qquad C = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot M}$$

откуда

$$m = \frac{\omega \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{C \cdot V \cdot M}{1000}$$

Поэтому молярная концентрация связана с массовой долей выражением:

$$C = \frac{10 \omega \cdot \rho}{M} = \frac{10 \cdot 10\% \cdot 1,06 \text{ г/мл}}{60 \text{ г/моль}} = 1,77 \text{ моль/л}$$

Вычислим молярную проводимость раствора:

$$\lambda = \frac{\chi}{1000C} = \frac{1,1707 \text{ См/см}}{1000 \cdot 1,77 \text{ моль/л}} = 141,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$$

Предельные молярные проводимости ионов составляют: для H^+ 349,8 См·см²/моль и для CH_3COO^- 40,9 См·см²/моль (справочные величины). Согласно закону Кольрауша, предельная молярная проводимость хлорида калия представляет собой сумму этих величин:

$$\lambda^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^{\circ}(\text{H}^+) + \lambda^{\circ}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 349,8 + 40,9 = 390,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$$

Определяем степень диссоциации уксусной кислоты в растворе:

$$\alpha = \lambda/\lambda^{\circ} = 6,61 : 390,7 = 0,017 = 1,7\%$$

3. Как изменится степень диссоциации аммиака в растворе с удельной электрической проводимостью 0,0066 См/м при разбавлении этого раствора в 5 раз, если его удельная проводимость снизилась до 0,0028 См/м?

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

$$\alpha_1 = \lambda_1/\lambda^o \qquad \alpha_2 = \lambda_2/\lambda^o$$

Отношение степеней диссоциации старого и нового растворов:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda^o}{\lambda_2 \cdot \lambda^o} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\chi_1 \cdot 1000 \cdot C_2}{1000 \cdot C_1 \cdot \chi_2} = \frac{\chi_1 \cdot C_2}{\chi_2 \cdot C_1}$$

Поскольку $C_1 = 5C_2$, получаем:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\chi_1}{\chi_2 \cdot 5} = \frac{0,0066 \text{ См/м}}{0,0028 \text{ См/м} \cdot 5} = \frac{1}{2,12}$$

Степень диссоциации аммиака уменьшится в 2,12 раза.

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

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

$$\lambda = \frac{\chi}{1000C}$$

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

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^o} = \frac{\chi}{1000C \cdot \lambda^o}$$

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

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C = \frac{\chi \cdot C}{1000C \cdot \lambda^o} = \frac{\chi}{1000 \lambda^o}$$

Вычислим концентрацию ионов водорода в растворе, принимая пре-

дельную электрическую проводимость уксусной кислоты равной 390,7 См·м²/моль .

$$[\text{H}^+] = \frac{0,1526 \text{ См/м}}{1000 \cdot 390,7 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}} = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Таким образом, рН раствора уксусной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 3,9 \cdot 10^{-7} = 6,41$$

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

Решение. Рассчитаем молярную проводимость раствора:

$$\lambda = \frac{\chi}{1000C} = \frac{0,0463 \text{ См/м}}{1000 \cdot 0,1 \text{ моль/л}} = 0,000463 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль} = 4,63 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}.$$

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

$$\begin{aligned} \lambda^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) &= \lambda^{\circ}(\text{H}^+) + \lambda^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) = 349,8 + 35,8 = \\ &= 385,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль} \end{aligned}$$

Определяем степень диссоциации пропионовой кислоты:

$$\alpha = \lambda/\lambda^{\circ} = 4,63 : 385,6 = 0,012 = 1,2\%$$

Вычисляем константу диссоциации пропионовой кислоты по закону разведения Оствальда:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(0,012)^2 \cdot 0,1}{1 - 0,012} = 1,46 \cdot 10^{-5}$$

Задачи для самостоятельного решения

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

2. Вычислить удельную электрическую проводимость раствора гидроксида натрия с концентрацией $0,05 \text{ моль/л}$, если его коэффициент электрической проводимости составляет $0,818$.

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

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

5. Вычислить удельную электрическую проводимость раствора гидроксида кальция с концентрацией $0,0075 \text{ моль/л}$ при температуре 25°C . Коэффициент электрической проводимости $0,9$.

6. Вычислить рН раствора уксусной кислоты с удельной электрической проводимостью $0,1619 \text{ См/м}$.

7. Вычислить рН раствора гидроксида аммония с концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$, если его удельная электрическая проводимость при температуре 25°C составляет $0,033 \text{ См/м}$.

8. Рассчитать рН раствора аммиака с удельной электрической проводимостью при температуре 25°C $0,0675 \text{ См/м}$.

9. У некоторой слабой кислоты с $pK_a = 4,73$ предельная молярная электрическая проводимость составляет $390,7 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$ при 25°C . Определить удельную проводимость раствора этого электролита с концентрацией $0,1 \text{ моль/л}$.

10. Предельная молярная проводимость формиат-анионов составляет $47 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$. Вычислить константу диссоциации муравьиной кислоты и ее степень диссоциации в растворе с массовой долей $4,94\%$ (плотность $1,012 \text{ г/мл}$), если удельная проводимость этого раствора $0,55 \text{ См/м}$.

11. Предельная молярная проводимость пропионат-анионов составляет $35,8 \text{ См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$. Вычислить константу диссоциации пропионовой

кислоты и ее степень диссоциации в 1% растворе, если удельная проводимость этого раствора 0,0479 См/м. Плотность раствора принять равной 1 г/мл.

12. В одномолярном растворе уксусной кислоты степень диссоциации составляет 0,4%. Какова удельная проводимость этого раствора?

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

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

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

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

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

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

3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

Хроматографический метод разделения и анализа веществ открыт в 1903 году русским ботаником М.С. Цветом при пропускании сложной смеси растительных пигментов (петролейно-эфирной вытяжки из листьев растений) через трубку с карбонатом кальция. В колонке образовался ряд окрашенных зон, что и дало название методу. Слово “хроматография” состоит из двух корней греческого происхождения, означающих “цвет” и “писать”. М.С. Цвет назвал метод хроматографией, то есть цветописью, указывая на возможность разделения и бесцветных веществ. Автор метода опубликовал ряд статей по хроматографии, однако метод не развивался вплоть до 1931 года, когда Куном, Винтерштейном и Ледераром были воспроизведены опыты М.С. Цвета. Более того, им удалось выделить в кристаллическом виде α - и β -каротины из сырого каротина и продемонстрировать препаративную ценность метода.

В 1938 году появился вариант тонкослойной хроматографии. Он был предложен отечественными учеными Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер. Однако широкие возможности этого метода были открыты позднее благодаря работам Ю. Кирхнера и Э. Шталя.

Началом современной хроматографии принято считать 1941 год, когда американские ученые Л. Мартин и Р. Синдж разработали метод распределительной хроматографии и дали его теоретическое обоснование. Эти же авторы указали на возможность осуществления газо-жидкостной хроматографии. Середина 70-х годов 20 века ознаменована рождением высокоэффективной колоночной хроматографии

(ВЭЖХ). В это время появились первые жидкостные хроматографы. В настоящее время хроматография - один из самых распространенных методов в исследовательской работе, нашедший применение в медицине, биологии, экологии и на производстве.

Хроматография - физико-химический метод разделения, концентрирования и анализа смесей веществ, основанный на различиях в распределении разделяемых веществ между подвижной и неподвижной фазами.

Смесь веществ вводится в устройство (хроматографическую колонку), содержащее неподвижную фазу (твердый адсорбент). Через колонку пропускается подвижная фаза (жидкий растворитель или газ). При перемещении подвижной фазы по колонке на твердом носителе чередуются процессы адсорбции веществ и их десорбции под действием новых порций подвижной фазы. Каждый компонент смеси распределяется между подвижной и неподвижной фазами в соответствии с его сродством к этим фазам. Чем больше сродство вещества к неподвижной фазе и меньше к подвижной фазе, тем меньше скорость его перемещения по колонке вместе с подвижной фазой. Различия в адсорбционной способности компонентов приведут к появлению на неподвижной фазе отдельных зон, содержащих разделяемые компоненты смеси. Из колонки каждая фракция, содержащая отдельный компонент смеси, будет выходить в свою очередь. Эти фракции можно собрать по отдельности и при необходимости с помощью других методов физико-химического анализа определить концентрацию каждого вещества.

Подбирая природу неподвижной и подвижной фаз и условия хроматографирования (скорость движения подвижной фазы, температуру,

время разделения), можно добиться разделения веществ с очень близкими физико-химическими свойствами и определить их содержание в смеси.

Хроматографические методы очень разнообразны.

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

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

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

Для проведения газовой хроматографии используют газовый хроматограф (рис. 11). Анализируемая смесь вводится в испаритель и с потоком газа-носителя попадает в колонку с неподвижной фазой, помещенную в термостат. Для увеличения эффективности разделения компонентов смеси используют колонки большой протяженности в виде спирали. На выходе из колонки помещают детектор, который измеряет какое-либо физическое свойство газового потока (теплопроводность, ионизацию вещества в пламени, захват веществом электронов и др.) и преобразует его в электрический сигнал, фиксируемый самописцем в виде *хроматограммы* (рис. 12). Поскольку каждый компонент смеси движется к

выходу из колонки с определенной скоростью, хроматограмма представляет собой несколько пиков. Каждый пик соответствует выходу из колонки определенного компонента смеси, а площадь пика пропорциональна его содержанию.

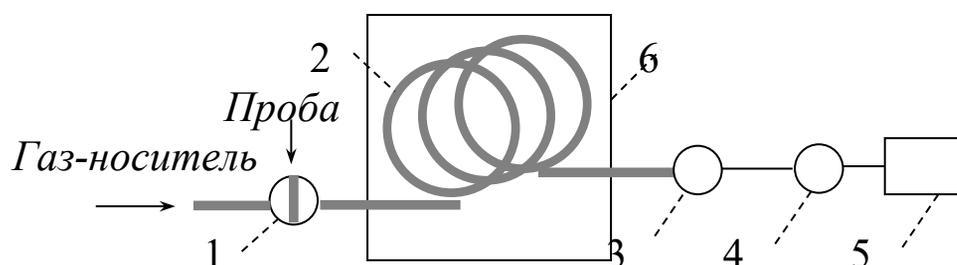


Рис. 11. Схема газового хроматографа:
1 – дозатор; 2 – колонка; 3 – детектор; 4 – электронный преобразователь сигнала; 5 – самописец; 6 - термостат.

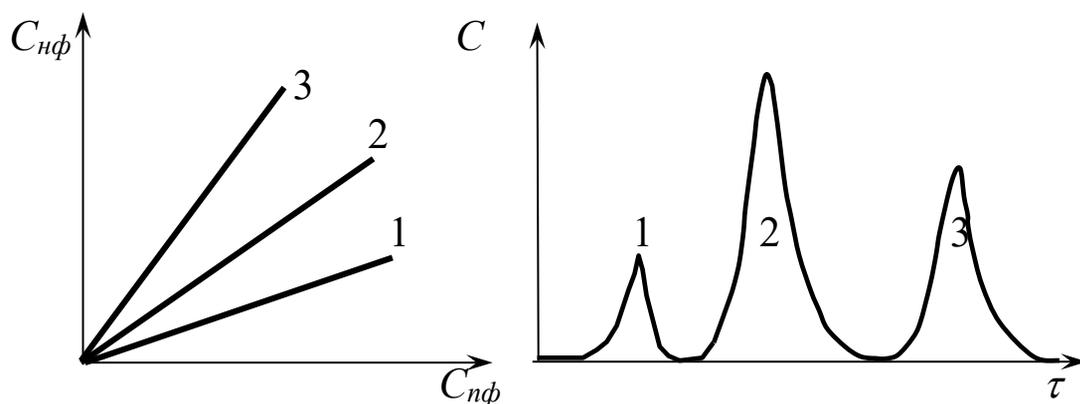


Рис. 12. Линейные изотермы сорбции трехкомпонентной смеси и соответствующие им пики на хроматограмме.

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

Газовая хроматография находит применение в химической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности. С повы-

шением экологических требований к среде обитания, продуктам, лекарствам резко возросла роль газовой хроматографии как метода анализа. Так, этот метод широко используется в настоящее время в анализе органических суперэкоотоксикантов. С помощью метода газовой хроматографии определяют хлор-, азот- и фосфорорганические пестициды, полихлорированные и полибромированные бифенилы, нитроароматические соединения и многие другие вещества.

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

Применение газовой хроматографии в биохимических целях сравнительно долго не получало должной оценки. Считалось, что биологические объекты недостаточно летучи и мало устойчивы к различным физико-химическим воздействиям, применяемым в газохроматографическом анализе. Успехи в разработке методов расщепления липидов, углеводов и белков до более простых компонентов и превращение их в летучие соединения открыли широкую дорогу для применения метода в биохимическом анализе. Особенно велики успехи в исследовании

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

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

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

В классическом варианте жидкостной хроматографии, который отличается простотой аппаратного оформления, жидкость (раствор) са-

мотеком пропускают через колонку, собирая отдельные порции на ее выходе. Более современный вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) использует прокачку жидкой фазы через колонку с помощью специального насоса; по своему оформлению ВЭЖХ похожа на газовую хроматографию.

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

Адсорбент в общепринятом смысле представляет собой твёрдое вещество, способное удерживать на своей поверхности молекулы или ионы. Эта способность особенно ярко выражена в тех случаях, когда поверхность адсорбента содержит большое количество мелких пор.

Адсорбенты подразделяются на неполярные (гидрофобные) – активированный уголь – и полярные (гидрофильные) – силикагель, оксид алюминия, искусственные и природные силикаты. Адсорбционное сродство полярных веществ с полярными адсорбентами значительно выше неполярных. Это различие используется при выборе адсорбентов. Сорбция может быть специфической, что позволяет избирательно адсорбировать одно вещество из смеси.

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

***В колоночной хроматографии** собирают отдельные порции на выходе из колонки, заполненной твёрдым гранулированным носителем. Хроматограмму получают с помощью разнообразных детекторов, измеряющих различные физические свойства жидкой фазы (электропровод-*

ность, оптическую плотность и др.).

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

Если исследуемые вещества окрашены, то при разделении можно видеть движение по колонке окрашенных зон. Образующиеся в результате разделения зоны извлекают одним из двух способов. В первом случае столбик сорбента выталкивают из колонки, зоны разделяют шпателем. Затем элюируют из зон разделенный материал. Другой способ состоит в том, что растворитель (элюент) пропускают через колонку до тех пор, пока не соберут все фракции по мере их выхода. Этот способ применяется чаще.

Если разделяемые с помощью хроматографии на колонке вещества не окрашены, то весь выходящий из колонки раствор (элюент) собирают в виде фракций, а потом анализируют их. При этом часто элюат контролируют, освещая, например, ультрафиолетовыми лучами. При выходе чистого растворителя флуоресценция отсутствует, а возникает во время появления примесей компонентов.

Для получения адсорбционных хроматограмм применяют растворители, обладающие слабой адсорбируемостью на применяемых адсорбентах. При выборе растворителя руководствуются правилом, согласно которому неполярные адсорбенты адсорбируют из полярных

растворителей, особенно из воды и спирта, значительно хуже, чем из полярных; полярные же адсорбенты слабее адсорбируют из полярных растворителей. В большинстве случаев вымывание осуществляется за счет увеличения полярности растворителя (градиентная элюция).

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

В тонкослойной хроматографии в качестве твёрдого носителя выступает тонкий слой силикагеля, оксида алюминия или различных полимеров, нанесённый на пластинку. Вблизи нижнего края пластинки на слой сорбента наносят пятно анализируемой смеси. После высыхания пятна пластинку погружают в ёмкость с подвижной фазой, которая начинает подниматься по пластинке под действием капиллярных сил. Вместе с подвижной фазой по пластинке перемещаются компоненты смеси, причем с разными скоростями, которые определяются их сорбционными свойствами. После того, как фронт подвижной фазы достигнет верхнего края пластинки, её вынимают, высушивают и при необходимости обнаруживают разделенные зоны по собственной окраске или обработкой окрашивающим реагентом. Хроматограмма имеет вид нескольких окрашенных пятен различного размера. Отношение пути, пройденного данным веществом, к пути, пройденному подвижной фазой, служит для идентификации вещества (путем сравнения с эталоном), а размер пятна и интенсивность его окрашивания пропорциональны со-

держанию данного компонента в смеси.

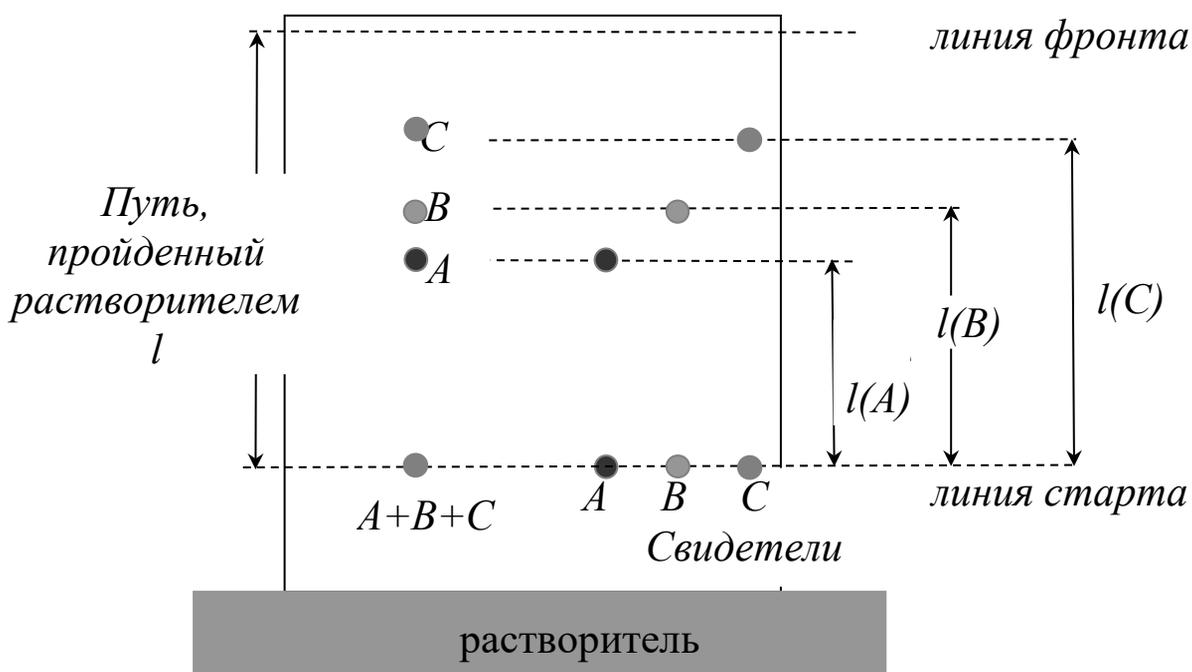


Рис. 13. Тонкослойная хроматография.

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

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

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

В адсорбционной хроматографии в основе разделения веществ ле-

жат их различия в адсорбционной способности на твёрдом адсорбенте.

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

В ионообменной хроматографии разделяются ионы из-за их различной склонности к ионному обмену между раствором и ионитом. Методом ионной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде, в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. Описаны методики определения свыше 70 анионов неорганических и органических кислот, в том числе галогенидов, нитрита, нитрата, сульфата, ацетата. Число определяемых катионов значительно меньше – главным образом катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также органические катионы замещённых солей аммония.

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

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

Проникающая или эксклюзионная хроматография

Подвижной фазой в проникающей хроматографии является растворитель (жидкость), а неподвижной – та же жидкость, заполнившая

поры сорбента (геля), т.е. и подвижную, и неподвижную фазы составляет одно и то же вещество или одна и та же смесь веществ. Гель готовят на основе декстрана, полиакриламида или других природных и синтетических соединений.

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

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

В биоспецифической (аффинной) хроматографии используется уникальная способность некоторых биологических субстратов избирательно взаимодействовать с определенными веществами, например, фермента с субстратом, антигена с антителом и др. Иначе говоря, аф-

финная хроматография основана на исключительной способности биологически активных веществ связывать специфически и обратимо другие вещества. Научные основы метода заложены в 1951 году в США, хотя первые экспериментальные указания на большие потенциальные возможности аффинной хроматографии были получены еще в 1910 году Штаркенштейном, использовавшим крахмал для выделения амилазы. В основе аффинной хроматографии лежит уникальное свойство биологически активных соединений узнавать строго определенные вещества, в процессе которого реализуется так называемый принцип молекулярного распознавания. Фермент узнает свой субстрат, антиген – антитело, гормон – рецептор.

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

освобожден из комплекса изменением природы элюента, рН или ионной силы.

Применение методов хроматографии

Наибольшей разрешающей способностью отличается интенсивно разрабатываемая в последние годы высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Этот метод хроматографии позволяет проводить микроколичественный анализ веществ в ультрамалых количествах и за короткое время с использованием высокочувствительных детекторов в микроколоночном варианте. Удобство и быстрота обработка аналитической информации, получаемой на хроматографах, обеспечивается вычислительным комплексом, укомплектованным пакетом программ широкого назначения. ВЭЖХ приходит на смену гель-проникающей хроматографии и другим хроматографическим методам. Метод широко применяется для анализа белков, производных аминокислот и других соединений.

Метод ВЭЖХ в последние годы считается одним из наиболее важных в определении следовых количеств пестицидов и полиароматических углеводородов, в анализе пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. В отличие от газовой хроматографии этот метод используется для анализа термически нестойких, нелетучих или очень полярных соединений.

Различные варианты хроматографии широко применяются в медицине. Качественный и количественный анализ крови и мочи - экспрессный метод определения алкоголя, наркотиков, допинга. Количественное соотношение жирных кислот в физиологических средах, определённое хроматографически, позволяет диагностировать заболевания жёлчного

пузыря, печени, сахарный диабет, нарушения сердечной деятельности и другие болезни. Хроматографический анализ незаменим при разработке новых лекарственных средств и для контроля качества промышленно выпускаемых препаратов.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность хроматографического процесса?
2. Какого назначения подвижной и неподвижной фаз?
3. Какие процессы происходят в колонке?
4. Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по способу хроматографирования?
5. В чем состоит проявительный (элюентный) анализ?
6. В чем преимущество элюентной хроматографии перед фронтальной и вытеснительной?
7. Как классифицируют методы хроматографии по технике проведения эксперимента и цели?
8. Как влияет температура на хроматографический процесс?
9. В чем сущность ионообменной хроматографии?
10. Какие функциональные группы обеспечивают обменные свойства различных синтетических ионообменных смол? Какие типы катионитов и анионитов вам известны?
11. Что такое «обменная емкость» ионита?

Решение типовых задач.

Задача №1.

Через колонку с катионитом в H^+ – форме пропустили 20 мл раствора KCl . Элюат оттитровали 15 мл 0,1 моль/л раствора $NaOH$. Определить содержание KCl в анализируемом растворе.

Решение. При пропускании через катионит в H^+ – форме раствора KCl в результате ионообменной реакции ($RH + KCl \leftrightarrow RK + HCl$) в элюате появляется соляная кислота, количество которой эквивалентно количеству соли, т.е.

$$(C \cdot V)_{HCl} = (C \cdot V)_{KCl}$$

При титровании кислоты раствором щелочи справедливо равенство:

$$(C \cdot V)_{HCl} = (C \cdot V)_{NaOH}$$

или

$$(C \cdot V)_{KCl} = (C \cdot V)_{NaOH}$$

Тогда содержание KCl в анализируемом растворе рассчитывают следующим образом:

$$m(KCl) = (C \cdot V)_{NaOH} \cdot M(KCl) = 15 \cdot 0,1 \cdot 74,5 = 118,8 \text{ мг} = 0,1188 \text{ г.}$$

$$M(KCl) = 74,5 \text{ г/моль}$$

Задача №2.

Какая масса Co^{2+} останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита в H^+ – форме, пропустили 200 мл 0,1 моль/л раствора $CoCl_2$. Полная динамическая емкость катионита равна 1,6 моль/г.

Решение.

1. Рассчитаем количество Co^{2+} – ионов, пропущенных через колонку с катионитом:

$$n_1 = (C \cdot V)_{Co^{2+}} = 0,1 \cdot 200 = 20 \text{ моль}$$

2. Количество Co^{2+} – ионов, поглощенных 5 г катионита вычисляем из формулы:

$$DE = \frac{n}{m(\text{ионита})} \left(\frac{\text{моль}}{\text{г}} \right),$$

$$n_2 = 1,6 \cdot 5 = 8 \text{ моль}$$

3. Количество Co^{2+} – ионов, оставшихся в растворе, равно:

$$n_3 = n_1 - n_2 = 20 - 8 = 12 \text{ моль}$$

4. Масса Co^{2+} – ионов, оставшихся в растворе, составляет:

$$m(\text{Co}^{2+}) = n_3 \cdot M(\text{Co}^{2+}) = 12 \cdot 58,93 = 707,16 \text{ мг} = 0,707 \text{ г.}$$

$$M(\text{Co}^{2+}) = 58,93 \text{ г/моль}$$

Задача №3.

Для определения полной динамической емкости (ПДЕ) катионита через колонку с 5 г катионита в H^+ – форме пропустили 350 мл 0,05 моль/л раствора CaCl_2 . При определении Ca^{2+} в элюате в порциях по 50 мл были получены следующие значения концентраций: 0,003; 0,008; 0,015; 0,025; 0,040; 0,050 и 0,050 моль /л. Определить ПДЕ катионита по кальцию.

Решение.

1. Вычислим количество Ca^{2+} – ионов, пропущенных через катионит:

$$n_1 = (C \cdot V)_{\text{Ca}^{2+}} = 350 \cdot 0,05 = 17,5 \text{ моль.}$$

2. Рассчитаем количество Ca^{2+} – ионов, содержащихся в элюате:

$$n_2 = \sum_{i=1}^n (C \cdot V), \text{ т.е.}$$

$$n_2 = 0,003 \cdot 50 + 0,008 \cdot 50 + 0,015 \cdot 50 + 0,025 \cdot 50 + 0,04 \cdot 50 + 0,05 \cdot 50 = 10,9 \text{ моль}$$

3. Количество Ca^{2+} – ионов, поглощенных катионитом, равно:

$$n_3 = n_1 - n_2 = 17,5 - 10,9 = 6,6 \text{ моль.}$$

4. Полная динамическая емкость катионита составляет:

$$\text{ПДЕ} = \frac{n_3}{m(\text{ионита})} = \frac{6,6}{5} = 1,32 \text{ моль/г.}$$

Задача №4.

Определить массовую долю (%) метана и этана в газовой смеси, если площади хроматографических пиков и поправочные коэффициенты этих компонентов равны, соответственно: 80 мм^2 и 1,23 мм^2 , 40 мм^2 и 1,15 мм^2 .

Решение. Массовую долю компонента ω_i (%) в методе внутренней нормализации рассчитывают по формуле:

$$\omega_i(\%) = \frac{K_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n K_i \cdot S_i} \cdot 100$$

Тогда, $\omega(\text{метана}) = \frac{1,23 \cdot 80}{1,23 \cdot 80 + 1,15 \cdot 40} \cdot 100 = 68,14 (\%)$.

$$\omega(\text{этана}) = \frac{1,15 \cdot 40}{1,23 \cdot 80 + 1,15 \cdot 40} \cdot 100 = 31,86(\%)$$

Следует заметить, что при правильном расчете суммарное содержание определяемых компонентов в газовой смеси составляет 100%:
 $68,14 + 31,86 = 100(\%)$.

Задача №5.

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

Компонент	Толуол	Этилбензол
Площадь пика, мм ²	307	352
Поправочный коэффициент	1,01	1,02

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

$$\omega_i(\%) = \frac{K_i \cdot S_i}{K_{ст.} \cdot S_{ст.}} \cdot \frac{m_{ст.}}{m_{пр.}} \cdot 100(\%)$$

где K_i и $K_{ст.}$ – поправочные коэффициенты определяемого компонента и внутреннего стандарта;

S_i и $S_{ст.}$ – площади хроматографических пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта;

$m_{ст.}$ – массы внутреннего стандарта, г.

$m_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы, г.

Тогда,

$$\omega(\text{толуола}) = \frac{1,01 \cdot 307}{1,02 \cdot 352} \cdot \frac{1,25}{12,75} \cdot 100 = 8,47 (\%).$$

Задача №6.

Рассчитать время удерживания и удерживаемый объем компонента, элюирующегося из колонки, имеющей 200 теоретических тарелок, при скорости движения диаграммной ленты 720 мм/ч, если полуширина хроматографического пика составляет 3 мм. Объемная скорость газа-носителя равна 30 мл/мин.

Решение:

1. Число теоретических тарелок (N) связано с полушириной хроматографического пика ($b_{0,5}$) следующей формулой:

$$N = 5,54 \cdot \left[\frac{l_R}{b_{0,5}} \right]^2, \quad \text{т.е.} \quad 200 = 5,54 \cdot \left[\frac{l_R}{3} \right]^2, \quad \text{откуда } l_R = 18 \text{ мм.}$$

2. Рассчитаем время удерживания t_R , зная скорость движения ленты самописца,

$$U_{\text{л}} (U_{\text{л}} = \frac{720}{60} = 12 \text{ мм/мин}) : \quad t_R = \frac{l_R}{U_{\text{л}}}, \quad \text{т.е.} \quad t_R = \frac{18}{12} = 1,5 \text{ мин}$$

3. Зная объемную скорость газа-носителя (F_R), измеренную с помощью расходомера на выходе из колонки, можно вычислить удерживаемый объем компонента (V_R) по формуле:

$$V_R = F_R \cdot t_R, \quad \text{т.е.} \quad V_R = 30 \cdot 1,5 = 45 \text{ (мл)}.$$

Задачи для самостоятельного решения.

1. Через колонку, содержащую 5 г катионита, пропустили 250 мл 0,05 моль/л раствора $ZnSO_4$. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями по 50 мл. В каждой порции определяли содержание ионов цинка и получили следующие значения концентраций (моль/л): 1 – 0,016; 2 – 0,058; 3 – 0,076; 4 – 0,100;

5 – 0,100. Вычислить полную динамическую обменную емкость катионита.

2. Через колонку с катионитом в H^+ – форме пропущено 200 мл раствора, содержащего 2,35 г технического медного купороса. На нейтрализацию кислоты в каждой порции фильтрата по 50 мл затрачено 47,5 мл 0,092 моль/л раствора КОН. Определить массовую долю меди в растворенной навеске медного купороса.

3. Через колонку, заполненную катионитом массой 10 г, пропустили 250 мл 0,08 моль/л раствора $CuSO_4$. Выходящие из колонки порции раствора по 50 мл титровали 0,1 моль/л раствором тиосульфата натрия и получили следующие объемы тиосульфата, пошедшие на титрование в мл: 1 – 0; 2 – 12; 3 – 25; 4 – 39.20; 5 – 39.2. Вычислить динамическую обменную емкость катионита по меди.

4. Какая масса кобальта останется в растворе, если через колонку, заполненную 5 г катионита, пропустили 200 мл раствора $CoSO_4$ с концентрацией 0,05 моль/л? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 1.6 моль/г.

5. К 75 мл 0,05 моль/л раствора $Ni(NO_3)_2$ прибавили 5 г катионита в H^+ – форме. После установления равновесия концентрация раствора уменьшилась до 0,008 моль/л. Определить статическую обменную емкость катионита.

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

7. Сколько граммов никеля останется в растворе, если через колонку с 10 г катионита в H^+ – форме пропустили 500 мл раствора $Ni(NO_3)_2$ с титром, равным 0,01399 г/мл? Полная динамическая обменная емкость катионита в данных условиях разделения равна 5 моль/г.

8. Из 250 мл анализируемого раствора 25 мл было пропущено через колонку с катионитом в H^+ – форме. Определить, раствор какой соли ($NaCl$ или $NaNO_3$) подвергался анализу, если на титрование полученного элюата пошло 15 мл раствора $NaOH$ с титром, равным 0.0002667 г/мл, а содержание соли в анализируемом растворе составило 58.5 мг.

9. Навеску 2 г образца, содержащего $NaNO_3$, растворили в 100 мл воды. 10 мл этого раствора пропустили через колонку с катионитом в

H^+ – форме, а элюат оттитровали 15 мл раствора NaOH с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ г/мл. Рассчитать массовую долю $NaNO_3$ в образце.

10. 20 мл NaCl из мерной колбы емкостью 200 мл пропустили через катионит КУ-2 в H^+ – форме. Элюат оттитровали 5 мл раствора NaOH с $T(NaOH/HCl) = 0.003580$ г/мл. Определить содержание соли в анализируемом растворе.

11. Рассчитать удерживаемый объем вещества, элюирующегося из колонки с 200 теоретических тарелок при скорости движения диаграммной ленты самописца, равной 600 мм/ч, скорости пропускания газа-носителя – 38 мл/мин., и имеющего полуширину хроматографического пика, равную 2 мм.

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

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

13. На колонке длиной 3 м расстояние удерживания одного из компонентов равно 20 мм, а полуширина хроматографического пика этого компонента – 4 мм. Рассчитать:

- число теоретических тарелок;
- высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

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

	динитробензол	бензол
Площадь пика, мм ²	305	12
Поправочный коэффициент	1,22	1,07

15. Рассчитать эффективный объем удерживания для пропана по следующим данным газохроматографического анализа:

$$L_R = (\text{пропана}) = 10 \text{ мм}, F_s = 30 \text{ мл/мин}, U_L = 600 \text{ мм/ч}, P_i = 2 \text{ атм}, t_0 = 3 \text{ с.}$$

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

Компонент	Метан	Этан
Площадь пика, мм ²	207	4
Поправочный коэффициент	1,23	1,15

17. Определить длину хроматографической колонки, если удерживаемый объем одного из компонентов равен 60 мл, а полуширина пика этого компонента – 2 мм. Расход газа-носителя – 30 мл/мин. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна 2,5 мм. Скорость движения диаграммной ленты – 720 мм/ч.

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

Компоненты	Стандартный образец		Исследуемый образец	
	фурфурол	о-ксилол	фурфурол	о-ксилол
Площадь пика, мм ²	11	25	18,5	22

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

19. Рассчитать время удерживания компонента, элюирующегося из колонки с 200 теоретических тарелок при скорости движения диаграммной ленты 720 мм/ч, если полуширина хроматографического пика составляет 3 мм.

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

4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ (ОПТИЧЕСКИЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие при этом сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, его природу, а интенсивность сигнала связана с количеством анализируемого соединения.

Оптические методы включают в себя большую группу спектральных методов анализа. Для наблюдения и исследования получаемых сигналов используются различные физические закономерности. Благодаря этому методы спектроскопии позволяют получать детальную информацию о составе, строении и количественном содержании исследуемых веществ.

Сочетание высокой чувствительности, точности и быстрого действия объясняет широкое распространение спектральных методов в биологии, экологии, химии, медицине и других областях знаний. Оптические методы позволяют получить сведения о строении и свойствах молекул и веществ в целом, они применяются для изучения состояния биообъектов и характера изменений этого состояния в биологических системах (процессы полимеризации, деградациии, связывание с другими молекулами, образование и распад фермент-субстратных комплексов, первичные фотофизические, а также фото- и радиационно-химические процессы с участием неустойчивых лабильных продуктов радикальной природы и т.д.). Спектральные методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитно-

го излучения с веществом. Существуют два случая такого взаимодействия.

В первом из них излучение направляется на вещество и частично им поглощается. Метод анализа, в котором используются спектры поглощения, называется абсорбционной спектроскопией. Другая область спектрального анализа рассматривает собственное излучение вещества, приведенного в возбуждённое состояние каким-либо посторонним источником энергии. В большинстве случаев вещество нагревают в пламени газовой горелки, вольтовой дуги, в плазме электрического искрового разряда. В люминесцентных методах и при изучении комбинационного светорассеяния анализируемое вещество облучают потоком электромагнитных волн, энергия которых превращается во вторичное излучение. Перечисленные методы относятся к эмиссионной спектроскопии.

Основные характеристики электромагнитного излучения

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу – оно обладает волновыми и корпускулярными свойствами. К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число, к квантовым – энергия квантов.

Частота колебаний (ν) – число колебаний в единицу времени. Единицей частоты служит герц (Гц) или с^{-1} ($1 \text{ Гц} = 1$ колебание в секунду).

Длина волны (λ) есть расстояние между соседними максимумами. Длина волны в Международной системе единиц (СИ) измеряется в метрах (м) и его долях - сантиметрах (см), миллиметрах (мм), нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Ещё одной удобной величиной является волновое число (κ): $\kappa = 1/\lambda$ [см^{-1}]. Волновое число показывает, сколько длин волн данного излучения укладывается в 1 см. По сложив-

шейся традиции излучение в инфракрасной области определяют в волновых числах. Спектр электромагнитных колебаний удобно разбить на несколько областей (табл.1). Деление спектра на области важно потому, что взаимодействие излучения с изучаемой системой в каждой из них протекает по различным механизмам и даёт разную информацию.

Таблица 1.

Спектр электромагнитных колебаний

Область спектра	Интервал длин волн (λ)
Радиоволны	> 1 м
Микроволны	$10^{-3} - 1$ м
Инфракрасное излучение	750– 10^6 нм или $7,5 \cdot 10^{-7} - 10^{-3}$ м
Видимый свет	400–750 нм или $4 \cdot 10^{-7} - 7,5 \cdot 10^{-7}$ м
Ультрафиолетовое излучение	10–400 нм или $10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$ м
Рентгеновское излучение	$10^{-2} - 10$ нм или $10^{-11} - 10^{-8}$ м
γ -Излучение	$10^{-4} - 0,1$ нм или $10^{-13} - 10^{-10}$ м

Диапазоны отдельных областей спектра ограничивается либо способом получения излучения, либо возможностями его регистрации. Особо чёткие границы можно установить для видимого света. Протяжённость ультрафиолетовой (УФ) области в сторону более коротких волн резко ограничена: $\lambda = 200$ нм. Ниже этого значения начинается поглощение УФ-излучения воздухом, поэтому исследования в области $\lambda < 200$ нм возможны только в вакууме (так называемый вакуумный ультрафиолет). Границы между другими областями спектра менее чёткие, и сами эти области частично перекрываются. В отдельных областях спектра использу-

ют различные единицы измерения длин волн и частоты. В области радио- и микроволн для измерения частот используют герцы, килоггерцы, мегагерцы. Однако, при частотах выше 10^{12} Гц (инфракрасная область – ИК), точность измерения частот по сравнению с точностью измерения длин волн становится неудовлетворительной. Кроме того, пропорциональность между энергией и величиной, обратной длине волны, позволяет быстро оценить энергетические характеристики, поэтому вместо частоты или длины волны удобнее использовать волновое число.

Поток фотонов с одинаковой частотой называют монохроматическим, с разными частотами – полихроматическим. Обычный наблюдаемый поток излучения от раскалённых тел, в частности солнечный свет, является полихроматическим.

При прохождении излучения через прозрачный слой твёрдого тела, жидкости или газа происходит селективное поглощение излучения с определёнными частотами. Электромагнитная энергия в этом случае передается атомам или молекулам вещества и переводит поглощающие частицы из нормального (основного) состояния в возбуждённое.

Оптические методы анализа основаны на измерении интенсивности потока излучения, прошедшего через вещество, раствор или суспензию вещества, а также отражённого суспензией вещества. В зависимости от длины волны, способа измерения, ширины полосы измеряемого излучения различают: колориметрию – измерение светового потока, прошедшего через вещество, визуальными способами; фотоколориметрию – измерение светового потока, прошедшего через вещество, фотоэлектрическими способами; нефелометрию – измерение светового потока, рассеянного веществом, визуальными способами; фотонейфелометрию – из-

мерение светового потока, рассеянного веществом, фотоэлектрическими способами; спектрофотометрию – измерение монохроматического (определенной длины волны) потока излучения, прошедшего через вещество. В зависимости от длины волны различают спектрофотометрию в ультрафиолетовой (УФ), видимой (В) и инфракрасной (ИК) областях спектра.

Любое вещество способно поглощать световые лучи определённой длины волны. В зависимости от состава вещество может поглощать лучи (определённой длины волны) в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областях спектра. Вещества, поглощающие один из участков спектра в видимой области, окрашены. Интенсивность поглощения света веществом определяется специфическими свойствами вещества, его концентрацией, толщиной слоя. Взаимосвязь всех этих величин выражается основным законом фотометрии – законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = KCB; \quad D = KCB,$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения; I – интенсивность излучения, прошедшего через вещество; K – специфическая физическая константа вещества; C – концентрация вещества (в растворе); B – толщина слоя вещества. Величина $\lg \frac{I_0}{I}$ называется оптической плотностью и обозначается буквой D . Величина K представляет собой показатель поглощения раствора, концентрация которого равна единице. Если концентрация раствора выражается в моль/л, то K – показатель поглощения одномолярного раствора вещества при толщине слоя 1 см и называется **молярным показателем поглощения** или **экстинкцией**,

обозначается ε . Если концентрация раствора выражена через массовую долю (в процентах), то K – показатель поглощения раствора, содержащего 1 г вещества в 100 г раствора при толщине слоя 1 см и называется **удельным показателем поглощения $E_1^{1\%}$** .

Если измерена оптическая плотность D , то по закону Бугера-Ламберта-Бера может быть рассчитана концентрация раствора:

$$C = \frac{D}{\varepsilon \cdot B} \frac{\text{моль}}{\text{л}} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{D}{E_1^{1\%} \cdot B} \%$$

Применяя растворы известной концентрации, из этих же формул можно узнать молярный и удельный показатели поглощения.

В медицине, биологии и сопряжённых областях применяются все виды спектрального анализа, но наибольшее распространение получила спектрофотометрия в видимой и ультрафиолетовой областях, которая применяется в решении самых разнообразных рутинных и научных задач.

Электронная спектроскопия (ультрафиолетовая и видимая области)

Механизм поглощения видимых и ультрафиолетовых лучей

По механизму взаимодействия с веществом видимые лучи близки прилежащей к ней ультрафиолетовой части спектра. Выделение видимой части спектра в самостоятельную область обусловлено субъективными причинами – границами восприятия электромагнитного излучения человеческим глазом.

При поглощении видимых и ультрафиолетовых лучей изменяется энергетическое состояние электронных оболочек атомов и молекул. Спектры поглощения, полученные в этих областях, называются элек-

тронными. Поглощение веществом электромагнитных колебаний в ультрафиолетовой и видимой области обусловлено переходом электронов со связующих орбиталей на разрыхляющие орбитали. Такое состояние молекулы называется возбуждённым.

Группировки, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного колебания в видимой и ультрафиолетовой частях спектра, называются **хромофорами**. Основными хромофорами, дающими максимум поглощения в области 200-800 нм, являются системы сопряжённых двойных связей. Сопряжённые двойные связи поглощают кванты излучения с большей длиной волны, чем изолированные двойные связи. Для изолированных кратных связей в используемом для измерений интервале проявляется только переход карбонильной группы C=O ($\lambda_{\max}=270$ нм). В ароматических системах переход электрона в возбуждённое состояние осуществляется также при меньшей затрате энергии, чем в случае изолированной двойной связи. Таким образом, основными хромофорами в УФ-спектроскопии являются сопряженные C=C-связи, карбонильная группа C=O, системы C=C-C=O, ароматическое ядро.

Если плавно изменять длину волны падающего на вещество светового потока, то коэффициент ослабления вещества изменяется по довольно сложной зависимости. Функция, связывающая коэффициент ослабления с длиной волны, называется **спектром поглощения (абсорбции) вещества**.

Спектр поглощения удобен для качественного анализа и идентификации, и может претендовать на роль своеобразного паспорта вещества. Практически нет случаев, чтобы различные по химическому строению вещества имели полностью совпадающие спектры. УФ-спектр органиче-

ского вещества характеристичен, т.к. поглощение определяется только собственно хромофором и его ближайшим окружением, т.е. один и тот же хромофор проявляется практически одинаково как в исключительно простых, так и самых сложных молекулах.

В зависимости от непосредственного окружения одной и той же хромофорной группировки положение максимума поглощения в УФ-спектрах различных соединений может несколько меняться. Введение в молекулу различных заместителей или изменение внешних условий, например растворителя, обычно вызывает сдвиг полосы поглощения. Сдвиг максимума в сторону более длинных волн принято называть bathochromным сдвигом (обусловлен наличием атома галогена, гидрокси-, аминно-, алкильных групп), а сдвиг в сторону более коротких волн – гипсохромным (например, образование водородной связи с растворителем).

УФ-спектр в большинстве случаев представляет собой кривую с одним пологим максимумом (рис. 14).

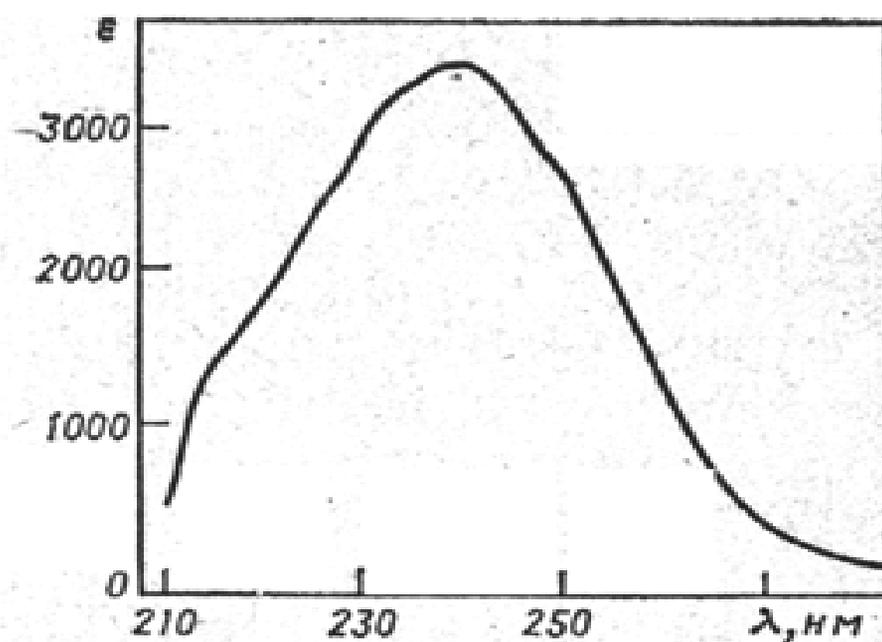


Рис. 14. УФ-спектр циклопентадиена.

Обычно УФ-спектр характеризуют длиной волны, при которой наблюдается максимум поглощения, и молярным коэффициентом ослабления в этом максимуме. Например, спектр циклопентадиена (рис. 14) может быть передан записью: λ_{\max} (в гексане) 240 нм (ϵ 3400). УФ-спектр вещества может иметь несколько максимумов поглощения, каждый из которых соответствует различным типам электронных переходов. В этом случае при цифровой записи спектра перечисляются длины волн максимумов поглощения и в скобках приводятся значения “ ϵ ”, соответствующие данному максимуму.

Молярный коэффициент ослабления для каждого поглощающего в УФ-области вещества при данной длине волны в одном растворителе имеет строго постоянное значение (справочные данные).

УФ-спектры для целей качественного анализа используются нечасто, так как они обычно бывают представлены небольшим числом широких полос поглощения, которые часто накладываются одна на другую и полностью или частично перекрываются. Однако по УФ-спектрам часто удаётся провести эффективный анализ качественного состава вещества: определить в исследуемом соединении наличие или отсутствие группировки-хромофора.

В то же время УФ-спектроскопия дает возможность для количественного анализа веществ. Для этого записывают спектр поглощения анализируемого вещества при одной концентрации, выбирают максимум поглощения. Если в спектре имеется несколько полос, выбор обычно останавливается на наиболее интенсивной, так как работа в области максимума светопоглощения обеспечивает наиболее высокую чувствительность

определения. Далее делают несколько разведений и при выбранном одном максимуме поглощения снимают значения абсорбции вещества. Строят калибровочную кривую, затем измеряют величину оптической плотности анализируемого раствора и по графику определяют неизвестную концентрацию (рис. 15).

Поскольку измерение оптической плотности раствора вещества производится на волне максимума поглощения, это обстоятельство позволяет проводить количественный анализ раствора, содержащего сразу несколько веществ, имеющих различные длины волн максимумов поглощения.

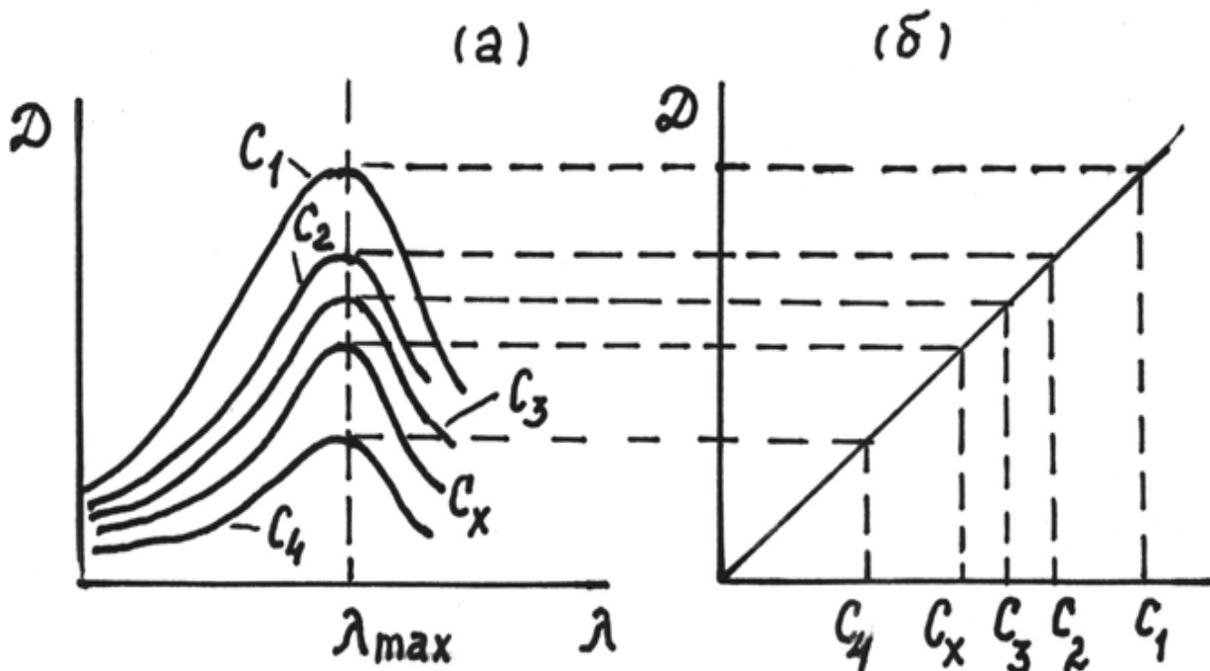


Рис. 15. Построение калибровочной кривой (б) по спектрам поглощения (а).

Цвет растворов, поглощающих в видимой области, зависит от положения главной полосы поглощения в спектрах. Окраска в проходящем солнечном свете является результатом избирательного поглощения веществом отдельных участков спектра. Выходящий световой поток имеет иной световой баланс, отличающийся от соотношения цветов в падаю-

щем световом потоке. Окраска придаётся раствору теми составляющими белого света, которые менее других поглотились веществом. Понятно, что красный раствор пропускает красные, а поглощает лучи другого цвета, в результате доля красных лучей в выходящем световом потоке увеличивается. Такие цвета называются дополнительными (табл. 2).

Таблица 2.

Цвет раствора	Область максимального поглощения, нм	Дополнительный цвет (цвет светофильтра)
Жёлто-зеленый	400-450	Фиолетовый
Жёлтый	450-480	Синий
Оранжевый	480-490	Зелёно-синий
Красный	490-500	Сине-зелёный
Пурпурный	500-560	Зелёный
Фиолетовый	560-575	Желто-зеленый
Синий	575-590	Жёлтый
Зелено-синий	590-625	Оранжевый
Сине-зеленый	625-700	Красный

Раствор перманганата калия окрашен в красный цвет, он поглощает зелёные лучи, и его полоса поглощения лежит в области 440–650 нм. Дихромат калия, согласно установленному соотношению, поглощает фиолетовые лучи, т.е. область, близкую 400 нм.

В приборах для определения абсорбции вещества (фотоэлектроколориметрах) имеются наборы светофильтров, выделяющих узкие интервалы видимого спектра. Для определения величины светопоглощения растворов необходимо выбрать светофильтр, пропускающий те лучи, которые всего сильнее поглощаются анализируемым веществом. Чтобы правильно выбрать светофильтр, необходимо определить абсорбцию раствора на

каждом светофильтре. Цвет светофильтра должен соответствовать области максимального поглощения раствора. Окраска раствора и цвет светофильтра относятся друг к другу, как дополнительные цвета. Таким образом, для анализа растворов KMnO_4 требуется зеленый светофильтр, а для $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – фиолетовый.

Метод спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра обычно называют **спектрофотометрией**. В зависимости от типа абсорбционных спектральных приборов различают **фотометрический** и **спектрофотометрический** методы.

Определение концентрации по закону Бера называется анализом по собственному поглощению. Анализ веществ с низким молярным коэффициентом ослабления во многих случаях имеет недостаточную чувствительность, а неокрашенные вещества, такие как вода, бензол, вообще нельзя определять по собственному поглощению в видимой части спектра, так как коэффициент ослабления близок к нулю. Неокрашенные соединения составляют основную часть органических и неорганических веществ, поэтому колориметрический анализ по собственному поглощению в видимой области имеет ограниченное применение. Для расширения круга веществ, которые можно анализировать в видимой области, используют специальные реагенты.

В фотоэлектроколориметрах световые потоки, проходящие через кюветы с растворами, имеют широкую полосу спектра (40-80 нм), поэтому свет здесь не является монохроматическим. Более точные данные получают на спектрофотометрах, в которых световой поток, проходящий через кювету, монохроматичен, т.е. имеет одну длину волны.

Вопросы для самоконтроля.

1. Сформулируйте первый закон светопоглощения (закон Бугера - Ламберта).
2. Сформулируйте второй закон светопоглощения (закон Бугера- Беера).
3. Дайте формулировку объединенного основного закона светопоглощения (закон Бугера –Ламберта- Беера-Бернара).
4. Каковы причины кажущихся отклонений от закона Бугера –Ламберта-Беера?
5. Сформулируйте связь между коэффициентом пропускания и оптической плотностью .
6. Какой фактор не влияет на молярный коэффициент поглощения?
7. В каких случаях сохраняется линейная зависимость оптической плотности от концентрации?
8. Какие процессы лежат в основе возникновения аналитического сигнала в методе молекулярно- абсорбционного анализа в УФ и видимой областях спектра?
9. Можно ли по цвету вещества предсказать его спектр поглощения в видимой и УФ- области? И наоборот – можно ли по спектру вещества предсказать его цвет? Приведите примеры для обоснования своего ответа.
10. Обсудите возможности применения метода спектрофотометрии в видимой и УФ-области для качественного анализа химических соединений и их смесей. Возможно ли применить этот метод, например, для анализа смеси алифатических спиртов? Смесей алифатических кетонов?
11. Что вы можете сказать об использовании метода спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой области для анализа примесей в веществе? Можно ли таким способом определить процентное содержание

воды в спирте? От чего зависит чувствительность этого метода и как ее можно повысить? Приведите другие примеры.

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

13. Укажите физический смысл молярного коэффициента поглощения.

14. Что такое максимум поглощения?

15. Что является основной характеристикой величины поглощения среды (раствора) при данной длине волны?

16. Какому требованию должен удовлетворять реагент, используемый при спектрофотометрическом определении?

17. Что используют в качестве раствора сравнения в дифференциальном спектрофотометрическом методе в случае соблюдения основного закона светопоглощения?

18. Дайте характеристику спектрофотометрии и фотометрического титрования. Что позволяет повысить точность титрования в методе спектрофотометрии по сравнению с химическими методами количественного анализа?

Решение типовых задач

Задача 1.

Светопропускание исследуемого раствора равно 80%.

Вычислить оптическую плотность этого раствора.

Решение.

Вычисление проводится по формуле:

$$A = -\lg T = -\lg 0,8 = 0,097$$

Задача 2.

Коэффициент молярного поглощения KMnO_4 при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0,80. Чему равен $T(\text{KMnO}_4/\text{Mn}^{+2})$, г/мл?

Решение.

Можно вычислить молярную концентрацию KMnO_4 из уравнения:

$$C(\text{KMnO}_4) = \frac{A}{\epsilon_{\lambda} \cdot l} = \frac{0,8}{2420 \cdot 2} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

$$T(\text{KMnO}_4/\text{Mn}^{+2}) = \frac{C(\text{KMnO}_4) \cdot A(\text{Mn}^{+2})}{1000} = \frac{1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 55}{1000} = 9,07 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл,}$$

Где $C(\text{KMnO}_4)$ – молярная концентрация раствора, $A(\text{Mn})$ – относительная атомная масса марганца.

Задача 3.

Рассчитать минимально определяемую массу (в мг) Fe^{+3} по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя 5 см; объем окрашенного раствора равен 5мл; коэффициент молярного поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

Решение.

Минимально определяемую концентрацию можно определить из уравнения

$$C_{\min} = \frac{A}{\epsilon_{\lambda} \cdot l}$$

подставив в него данные из условия задачи:

$$C_{\min} = \frac{0,011}{4000 \cdot 5} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Минимальную навеску определяют по уравнению $m = nM$,

где m – масса вещества, г;

A_r – относительная атомная масса, г/моль;

n – количество вещества;

$n = CV$, отсюда

$$m_{\text{мин}}(Fe^{3+}) = 55,85 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг} .$$

Задача 4.

Навеску никель-титаново-кобальтового стоматологического сплава массой 0,25 г растворили в смеси кислот. Раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100 мл. К 25мл полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода, фосфорную кислоту, разбавили до 50мл. Оптическая плотность полученного желтого раствора равна 0,22. К другой порции 25 добавили раствор, содержащий 0,2 мг титана, и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,5. Чему равна массовая доля титана в сплаве?

Решение.

В данном случае для определения массы титана использован метод добавок. В соответствии с основным законом светопоглощения можно записать два уравнения:

$$A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l ; \quad A(X+C_{\text{см}}) = \varepsilon \cdot (C_x + C_{\text{см}}) \cdot l$$

Поскольку ε и l не изменяются при измерениях первого и второго растворов, можно определить C_x (фактически это будет число, показывающее, сколько миллиграммов титана содержится в анализируемой пробе):

$$\frac{0,22}{0,5} = \frac{C_x}{C_x + 0220} \quad ; \quad C_x = 0,1571 \text{ мг}$$

Поскольку для анализа взята аликвотная часть, равная $\frac{1}{4}$ от всей пробы, содержание титана равно

$$m(\text{Ti}) = 0,1571 \cdot 4 = 0.629 \text{ мг.}$$

Массовую долю титана можно определить из пропорции:

$$0,25 \cdot 10^3 - 100\%$$

$$0,629 - W_{\text{Ti}}$$

$$W_{\text{Ti}} = \frac{0,629 \cdot 100}{250} = 0,25\%$$

Задача 5.

Для определения никеля в катализаторе гидрирования жиров навеску катализатора, равную 0,215 г, растворили, довели до метки в мерной колбе вместимостью 200 мл. К 10 мл этого раствора добавили тартрата калия-натрия, аммиак, персульфат аммония, диметилглиоксим, подогрели в течение 5 минут, охладили. По градуировочному графику определили, что в анализируемом растворе содержится 2,1 мг никеля. Определить массовую долю никеля в катализаторе.

Решение.

По результатам измерений найдено, что в $\frac{1}{20}$ части пробы содержится 2,1 мг никеля. Следовательно, во всей пробе содержание никеля равно

$$m_{\text{Ni}} = 20 \times 2.1 = 42 \text{ мг}$$

Массовую долю никеля можно определить из пропорции:

$$215 \text{ мг} - 100\%$$

$$42 \text{ мг} - W_{\text{Ni}}$$

Задачи для самостоятельного решения.

1. Переведите данные измерения пропускания в оптические плотности:

а) 19,4%; б) 0,863; в) 27,2%; г) 4,51%; д) 0,1; е) 79,8%

2. Пользуясь приведенными данными, рассчитайте недостающие в таблице величины:

Оптическая плотность А	Молярный коэффициент поглощения ϵ	Толщина слоя, см	концентрация
0,547		1,0	$3,64 \cdot 10^{-5}$ моль/л
	$3,69 \cdot 10^3$	2,5	$6,51 \cdot 10^{-5}$ моль/л
0,229	$2,96 \cdot 10^3$		$3,86 \cdot 10^{-5}$ моль/л
0,477	$6,12 \cdot 10^3$	1,0	

3. Пропускание раствора с концентрацией 10 моль/л вещества, измеренное в кювете длиной 1.3 мл равно 22%. Рассчитайте коэффициент поглощения вещества.

4. Пропускание раствора KMnO_4 с концентрацией 4.48 моль/л, измеренное в кювете длиной 1 см при 520 нм, равно 0,309. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения.

5. Какое соединение - $\text{Co}(\text{SCN})_4$ ($\epsilon_{620}=10^3$) или $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($\epsilon_{530}=10$) следует выбрать для определения «следов» ($\sim 10^{-4}$ моль/л) Co^{+2} ?

6. Определить содержание меди (%) в 10 граммах образцах, 1 грамм которого растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл. Оптическое поглощение полученного раствора в кювете с толщиной слоя 3 см составило

0,675, а $\varepsilon = 4.5 \cdot 10^4$.

7. Пропускание раствора с концентрацией 3,75 мг в 100 мл, измеренное в кювете длиной 1,5 см при 480 нм, равно 39.6%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества.

8. Молярный коэффициент поглощения комплекса V^{+3} с тиомочевинной равен $9,3 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 470 нм.

а) какова оптическая плотность $6.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора комплекса, измеренная при 470 нм в кювете длиной 1 см?

б) каково пропускание этого раствора в процентах?

с) какова должна быть концентрация комплекса в растворе, чтобы оптическая плотность равнялась найденной в п.(а) при 470 нм и толщине слоя 5 см?

9. Молярный коэффициент поглощения комплекса $[\text{FeSCN}^{2+}]$ при 580 нм (в максимуме поглощения) равен $7.0 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Рассчитайте:

а) оптическую плотность $2,5 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете длиной 1 см,

б) оптическую плотность раствора с концентрацией в два раза большей, чем в п.(а),

в) пропускание растворов с концентрацией, указанной в п.(а) и (б),

г) оптическую плотность раствора с концентрацией в два раза меньшей, чем в п.(а).

10. К аликвотной части 25 мл раствора, содержащего 3,8 г/мл Fe^{+3} , добавили избыток KSCN и разбавили до конечного объема 50 мл. Какова оптическая плотность полученного раствора, измеренная при 580 нм в кювете длиной 2,50 см? Молярный коэффициент поглощения равен $7.00 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

11. Zn^{+2} с лигандом L образует продукт, сильно поглощающий при 600 нм. При пятикратном и большем избытке L оптическая плотность зависит только от концентрации катиона. Ни Zn^{+2} , ни L не поглощают при 600 нм. Оптическая плотность раствора, содержащего $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л Zn^{+2} и $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л L, измеренная в кювете длиной 1 см при 600 нм, равна 0,464.

Рассчитайте:

- а) пропускание этого раствора в процентах;
- б) пропускание этого раствора в процентах при толщине слоя 2,50 см;
- в) толщину слоя, необходимую для уравнивания оптической плотности раствора (а) с оптической плотностью раствора с концентрацией комплекса $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и толщиной слоя 3 см.

12. Рассчитайте средний молярный коэффициент поглощения ϵ ($л \cdot см^{-1} \cdot моль^{-1}$), для кислых и водных растворов $KMnO_4$ при $\lambda=528$ нм по следующим значениям молярной концентрации c и оптической плотности A растворов ($l=1.0$ см).

$c,$ моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
A	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84

13. Молярный коэффициент поглощения $KMnO_4$ при $\lambda=546$ нм равен 2420.

Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0,80. Чему равен, T ($KMnO_4/ Mn^{+2}$), г/мл?

14. Рассчитайте минимальную определяемую массу (мг) Fe^{+3} по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя 5 см, объем окрашенного раствора объемом 5,0 мл, молярный коэффициент поглощения равен 4000, минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

15. Молярный коэффициент поглощения лекарственного препарата ретинола ацетата ($C_{22}H_{32}O_2$) в спиртовом растворе равен $\epsilon=50900$ при $\lambda=326$ нм. Рассчитайте оптимальную концентрацию в г/л ретинола ацетата в спиртовом растворе, если $l=1$ см.
16. Вычислите молярный коэффициент поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,4 мг меди в 250 мл при $l=1$ см равна 0,15.
17. Молярный коэффициент поглощения свинца с дитизоном при $\lambda=485$ нм равен $6,8 \cdot 10^4$. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3 мкг PbO_2 в 5 мл при измерении в 1-сантиметровой кювете?
18. Навеску стоматологического сплава, содержащего Ni, Ti, Co, массой 0,25 г растворили в смеси кислот, раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100 мл. К 25 мл полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода, фосфорную кислоту, разбавили до 50 мл. Оптическая плотность, полученного желтого раствора равна 0,22. К другой порции 25 мл добавили раствор, содержащий 0,2 мг титана, и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора оказалась равна 0,5. Чему равна массовая доля титана в сплаве?
19. Рассчитать концентрацию Fe^{+3} в исследуемом растворе по следующим данным фотометрического определения его с сульфосалициловой кислотой (при 416 нм) и кювете 2 см (исследуемый и стандартный раствор подготавливали для фотометрирования в одинаковых условиях). Стандартный раствор с концентрацией 2,0 моль/л имел оптическую плотность 0,285; раствор с концентрацией 4,0 моль/л – 0,56. Оптическая плотность исследуемого раствора равнялась 0,45. Рассчитать молярный коэффициент

ент светопоглощения окрашенных растворов, полученных при данных условиях.

20. Рассчитать концентрацию раствора, содержащего Fe^{3+} , по следующим данным и условиям фотометрического определения. К 1 мл раствора добавлен ацетон, раствор роданида аммония и вода до 100 мл. Фотометрирование проводилось в кювете 2 см. Оптическая плотность (при 480 нм) окрашенного раствора равнялась 0,75. Молярный коэффициент светопоглощения при данных условиях равняется 14000.

21. Из 10 кг руды получено (после отделения SiO_2 , выделения фосфата алюминия и растворения последнего в азотной кислоте) 200 мл азотнокислого раствора, содержащего фосфат-ионы.

К 20 мл этого раствора добавлен молибдат аммония, ванадат аммония и вода до 50 мл. Полученный раствор желтого цвета фотометрировали с синим светофильтром (400-480 нм). Оптическая плотность этого раствора (в кювете 2 см) равнялась 0,64.

К 20 мл стандартного раствора KN_2PO_4 , содержащего 0,025 мг фосфора в 1 мл, добавили раствор молибдата аммония и воды до 50 мл. Оптическая плотность этого раствора равна 0,60 (при кювете 2 см).

Рассчитать содержание фосфора в руде.

22. При колориметрическом титровании Fe^{3+} в присутствии салициловой кислоты 0.1 моль/л раствором Na-ЭДТА при $\text{pH}=2.4$ были получены следующие данные:

V, мл	0	2.0	4.0	8.0
		6.0		
D525	0,71	0.45	0.19	0
	0			

Рассчитать количество Fe^{3+} в растворе.

23. Пропускание раствора с концентрацией вещества 3,2 мг Al в 100 мл, измеренное при 480 нм в кювете с $l = 2$ см, равно 34,6%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества.
24. Коэффициент молярного поглощения комплекса $[\text{FeSCN}^{2+}]$ при 580 нм равен $6 \cdot 10^3$. Рассчитайте оптическую плотность $3 \cdot 10^{-5}$ моль/л раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете с $l = 2$ см.
25. Коэффициент молярного поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в CHCl_3 при 290 нм равен 30000. Какое минимальное содержание бериллия (в%) можно определить в навеске 1 г, растворенной в 50 мл в кювете с $l = 5$ см, если минимальное значение оптической плотности, которое с удовлетворительной точностью можно измерить на ФЭК-М, равно 0,02? В окрашенном соединении соотношение бериллия и ацетилацетона равно 1:1.
26. Навеску стали 1,2 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 50 мл. Из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки было получено 100 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,12. Из стандартного раствора, содержащего 0,1124 г. $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл раствора, были отобраны указанные ниже объемы и после обработки фенилгидразином и разбавлении до 100 мл получены следующие оптические плотности:

V, мл	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Оптическая плотность	0,05	0,11	0,16	0,21	0,25

Вычислить массовую долю молибдена в стали (в %).

27. Для определения меди в сплаве из навески 0,3 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 1 см была 0,250.

Определить массовую долю меди в сплаве (в %); коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 400.

28. Коэффициент молярного поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензоилдиоксимом при 406 нм равен 12500. Какую минимальную концентрацию никеля можно определить фотометрически в кювете с $l=0,5$ см, если минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, равна $\approx 0,02$?

29. При фотоколориметрическом определении Fe^{+3} методом сравнения оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 0,1750 мг Fe^{3+} равна 0,248. Какова массовая доля железа в сплаве, если навеску его, равную 0,2 г., растворили в 100 мл; для анализа отобрали 0,5 мл раствора, оптическая плотность полученного раствора после добавления всех реактивов равна 0,2?

30. Коэффициент молярного поглощения комплексного соединения алюминия с ализарином ϵ равен $1,6 \cdot 10^4$ при $\lambda=485$ нм. Какую кювету следует выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность раствора была не менее 0,3 при содержании алюминия 10^{-5} моль/л в фотометрируемом растворе?

33. Коэффициент молярного поглощения свинца с дитизоном при $\lambda=485$ нм равен $6,8 \cdot 10^4$. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3 мкг PbO_2 в 5 мл при измерении в 1-сантиметровой кювете?

31. Для определения в сточной воде суммарного содержания тяжелых металлов (свинец, медь, кадмий и т.д.) их извлекают из воды в виде дитизонатных комплексов четыреххлористым углеродом, далее, после удаления избытка дитизона, обрабатывают солью Hg^{2+} для перевода в

дитизонат ртути, который фотометрируют. Оптическая плотность дитизоната ртути, полученного обработкой 500 мл воды, равна 0,110 при $\lambda=485$ нм. 500мл стандартного раствора, содержащего 2мл $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с $T=0.00001542$ г/мл, провели через все стадии анализа аналогично исследуемому раствору. Оптическая плотность его оказалась равной 0,28. Каково суммарное содержание тяжелых металлов в сточной воде (в моль/л)?

Рекомендуемая литература :

1. Золотов Ю.А. Аналитическая химия : проблемы и достижения / Ю.А. Золотов Ю.А . М.: Наука, 1992.
2. Золотов Ю.А. История и методология аналитической химии / Ю.А. Золотов , В.И. Вершинин. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.
3. Основы аналитической химии : в 2 т./ под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Издательский центр «Академия», 2010.
4. Аналитическая химия. Качественный анализ. Титриметрия. Сборник упражнений: учебное пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2015.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии : в 3 кн / А.П. Крешков. М.: Химия. 1965.
6. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа : учеб. Для вузов / под ред. О.М. Петрухина. – М. : Химия, 2001.
7. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения / Я.И. Яшин. - : Химия, 1976.
8. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии : в 2 ч. / под ред. Э. Лебница, Х.Г. Штруппы. - : Мир, 1988.
9. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодыский и др. М.: Химия, 1993.
10. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа / В.П. Васильев. – М. : Высш. шк., 1979.
11. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек ; пер. с английского Б.С. Кохана; под ред. С.Г. Майрановского. - : Мир, 1985.
12. Агасян П.К. Кулонометрический метод анализа / П.К. Агасян, Т.К. Хамракулов. – М.: Химия, 1984.
13. Агасян П.К. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод / П.К. Агасян, Е.Р. Николаева. – М. : Изд-во МГУ, 1986.
14. Берштейн И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И.Я. Берштейн, Ю.Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986.
15. Короткова Е.И., Гиндуллина Т.М., Дубова Н.М., Воронова О.А. Физико-химические методы исследования и анализа. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. 12. Практикум по инструментальным методам анализа / под ред. Д. А. Князева, изд. МСХА, 1990.

16. В.Н. Казин, Г.А. Урванцева. Физико-химические методы исследования в экологии и биологии. Учебное пособие / Ярослав. гос. ун-т. 2002.

17. Общая химия: в 4-х ч/ Под ред. А.С. Берлянда. Ч 2. Учебное пособие. М.: МГМСУ. 2007.

18. Общая химия: в 4-х ч/ Под ред. А.С. Берлянда. Ч 4. Учебное пособие. М.: МГМСУ. 2011.

Афанасьев Андрей Викторович
Белова Елена Владимировна
Герман Константин Эдуардович
Жуков Александр Федорович
Копытин Александр Викторович
Легкодимова Надежда Сергеевна

Физико-химические методы исследования в медицине и биологии / Учебное пособие / Москва, Издательство «Граница», 2019, 148 с. Издание 2-ое, исправленное и дополненное.

ISBN 978-5-9933-0207-2

© Москва, Издательство «Граница», 2019,. 148 с.

©Афанасьев А.В., Белова Е.В., Герман К.Э., Жуков А.Ф., Копытин А.В., Легкодимова Н.С., 2019.

Компьютерный дизайн: Легкодимова Н.С.

Подписано в печать 04.10.2019 г. Формат 60x84/16. Бумага тип. Усл. печ. л. 7,2. Уч.-изд. л. 6,9. Тираж 400 экз. Заказ № 1314.

Оригинал-макет подготовлен в «Издательский дом «Граница»

Москва, ул. 1905 года, д. 7, стр. 1

granica_publish@mail.ru. телефоны: +7 (499) 259-88-13 , +7 (495) 971-00-75