

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

**Методические указания и контрольные
задания по аналитической химии и ФХМА
для студентов заочного факультета**

Составители: М.И. Базанов
Л.А. Кочергина
Н.В. Чернявская
А.В. Волков
В.В. Черников

Иваново 2014

Составители: М.И. Базанов, Л.А. Кочергина, Н.В. Чернявская, А.В. Волков, В.В. Черников

УДК 543(07.08)

Методические указания и контрольные задания по аналитической химии и ФХМА для студентов заочного факультета/ сост.: М.И.Базанов, Л.А.Кочергина, Н.В.Чернявская, А.В.Волков, В.В.Черников; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2014.- 102 с.

Методические указания содержат краткие теоретические сведения об основных наиболее распространенных химических и физико-химических методах анализа, даны варианты двух контрольных заданий и рекомендации к их выполнению.

Предназначены для студентов заочного факультета.

Рецензент

доктор химических наук, профессор
О.В. Лефедова

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Оглавление

1.	Рекомендации к выполнению контрольных заданий по аналитической химии и физико-химическим методам анализа	5
2.	Краткая программа курса "Количественный анализ"	7
3.	Программа курса "Физико-химические методы анализа"	8
3.1.	Оптические методы анализа	8
3.2.	Электрохимические методы анализа	9
3.3.	Хроматографические методы анализа	10
3.4.	Другие методы анализа	10
4.	Введение	11
4.1.	Гравиметрический (весовой) анализ	11
4.2.	Титриметрический метод анализа	16
4.3.	Методы осаждения. (Осадительное титрование)	24
4.4.	Методы комплексометрического анализа	25
4.5.	Окислительно-восстановительное титрование	30
5.	Варианты контрольного задания № 1	33
6.	Теоретические основы физико-химических методов анализа	39
6.1.	Абсорбционная спектроскопия	39
6.1.1.	Теоретические основы абсорбционной спектроскопии	39
6.1.2.	Закон светопоглощения	41
6.1.3.	Спектр поглощения	42
6.1.4.	Выбор оптимальных условий количественного анализа для спектрофотометрии	44
6.1.5.	Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии	45
6.1.6.	Приемы и методы, используемые в фотометрических измерениях	47
6.1.7.	Фотометрическое определение смеси двух окрашенных веществ	51
6.2.	Нефелометрия и турбидиметрия	53
6.3.	Атомно-абсорбционная спектроскопия	55
6.4.	Эмиссионная спектроскопия	58
6.4.1.	Происхождение атомных эмиссионных спектров	58
6.4.2.	Основные узлы спектральных приборов	59
6.4.3.	Качественный спектральный анализ	61
6.4.4.	Количественный спектральный анализ	62
6.4.5.	Метод трех эталонов	64
6.4.6.	Пламенная эмиссионная спектроскопия	64
6.5.	Люминесцентный анализ	65
7.	Электрохимические методы анализа	69
7.1.	Кондуктометрия	69
7.1.1.	Прямая кондуктометрия	71

7.1.2.	Кондуктометрическое титрование	72
7.1.3.	Высокочастотное титрование	73
7.2.	Потенциометрия	75
7.2.1.	Классификация электродов	76
7.2.2.	Прямая потенциометрия	81
7.2.3.	Потенциометрическое титрование	82
7.3.	Вольтамперометрия и амперометрическое титрование	83
7.3.1.	Вольтамперометрия (полярография)	83
7.3.2.	Амперометрическое титрование	89
7.4.	Кулонометрия и кулонометрическое титрование	90
7.4.1.	Прямая потенциостатическая кулонометрия	91
7.4.2.	Кулонометрическое титрование	93
8.	Варианты контрольного задания № 2	96

1. Рекомендации к выполнению контрольных заданий по аналитической химии и физико-химическим методам анализа

В соответствии с учебным планом студенты-заочники выполняют 2 контрольные работы: по аналитической химии (количественный анализ) и физико-химическим методам анализа.

Методические указания включают краткую программу двух разделов курса, список рекомендуемой литературы, варианты первого и второго контрольных заданий, краткие теоретические сведения.

Приводится по 27 вариантов заданий. Номер варианта должен соответствовать сумме трех последних цифр шифра студента (например, шифр Т-87-0234 соответствует варианту № 9).

Вариант задания включает два вопроса и две задачи. Ответы на вопросы должны быть достаточно полными, включать уравнения реакций и условия проведения анализа. Решение задач должно содержать уравнения реакций, расчетные формулы с подстановкой численных значений и пояснением при выполнении вспомогательных расчетов.

При подготовке материала необходимо использовать рекомендуемую литературу. Основным учебником для ответов на теоретические вопросы является книга В.П.Васильева "Аналитическая химия" [1]. Задачи для решения первого домашнего задания следует брать из первой части указанной выше книги; для второго домашнего задания – из "Сборника задач по аналитической химии (физико-химические методы анализа)" [2].

Перед каждым номером задачи указана глава. Например, глава 10 №5 (3). Цифра в скобках, следующая за номером задачи, означает конкретный вариант данной задачи.

В каждой главе сборника задач первые задачи являются типовыми – они даны с решениями.

Студенты могут обратиться на кафедру аналитической химии и получить подробную консультацию.

Рекомендуемая литература

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч./ В.П. Васильев. – М.: Высш. шк., 1989.
2. Базанов М.И. Сборник задач по аналитической химии (физико-химические методы анализа)/ М.И. Базанов [и др.]; под ред. М.И. Базанова, В.П. Васильева; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2000. – 208 с.
3. Васильев В.П. Практикум по аналитической химии/ В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Химия, 2000.
4. Алексеев В.Н. Количественный анализ/ В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1972.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии/ А.П. Крешков. – М.: Химия, 1976.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989.
7. Морозова Р.П. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа (фотометрические и турбидиметрические методы)/ Р.П. Морозова, Н.Г. Дмитриева, А.В. Волков; под ред. М.И. Базанова; Иван. гос. хим.- технол. ун-т. – Иваново, 2004.
8. Базанов М.И. Физико-химические методы анализа (электрохимические и хроматографические методы анализа): метод. указания/ М.И. Базанов [и др.]; Иван. гос. хим.- технол. ун-т. – Иваново, 2005. -116 с.
9. Кочергина Л.А. Лабораторные работы по химическим методам анализа. /Кочергина Л.А., Жуков Ю.А.; под ред. В.П. Васильева; Иван. гос. хим.- технол. ун-т. - Иваново, 1991. (библ. № 370).
10. Базанов М.И. Расчеты в количественном анализе/ М.И. Базанов, Л.А. Кочергина, Т.Д. Орлова; под ред. М.И. Базанова; Иван. гос. хим.- технол. ун-т. – Иваново, 2005. (библ. № 949).

2. Краткая программа курса "Количественный анализ"

Программа курса аналитической химии (количественный анализ) включает следующие основные положения.

Аналитическая химия – предмет и методы. Сущность количественного анализа. Гравиметрический анализ. Форма осаждения. Гравиметрическая форма. Требования к ним. Условия осаждения кристаллических осадков. Условия осаждения аморфных осадков. Вычисление результатов гравиметрических определений. Понятие о методах количественного разделения. Практическое применение гравиметрического метода анализа.

Титриметрический анализ, его сущность. Классификация методов титриметрического анализа. Основные понятия. Способы выражения концентраций. Способы титрования – прямое, обратное, по заместителю.

Метод кислотно-основного титрования. Принцип построения кривых титрования. Титрование сильной кислоты сильным основанием. Титрование слабой кислоты сильным основанием. Титрование солей. Титрование многоосновных кислот. Индикаторы метода. Теории индикаторов. Выбор индикатора. Практическое применение метода кислотно-основного титрования.

Осадительное титрование. Общая характеристика метода. Принцип построения кривых титрования. Способы фиксирования точки эквивалентности. Практическое применение.

Методы комплексообразования, общая характеристика. Принцип построения кривых титрования. Фиксирование точки эквивалентности. Практическое применение метода.

Методы окисления-восстановления. Уравнение Нернста. Константа равновесия окислительно-восстановительных реакций. Принцип построения кривых титрования. Фиксирование точки эквивалентности. Кинетика и механизм реакций окисления-восстановления. Практическое применение метода.

3. Программа курса "Физико-химические методы анализа"

3.1. Оптические методы анализа

Абсорбционная спектроскопия

Теоретические основы абсорбционной спектроскопии. Основной закон светопоглощения, оптическая плотность, светопропускание, молярный коэффициент светопоглощения. Условия соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера. Спектры поглощения, их происхождение, способы изображения. Приборы для фотометрии и спектрофотометрии. Выбор оптимальных условий фотометрического определения. Основные приемы определения концентрации вещества в растворе фотометрическими методами.

Фотометрическое определение индивидуального окрашенного соединения. Определение смеси двух окрашенных веществ. Фотометрическое титрование. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа, их краткая характеристика и практическое применение.

Атомно-абсорбционный анализ

Сущность атомно-абсорбционной спектроскопии. Основные узлы атомно-абсорбционных спектрофотометров (источник излучения, атомизатор, монохроматизатор, детектор). Теоретические основы и приемы количественного анализа атомно-абсорбционным методом. Аналитические характеристики метода (чувствительность, точность, селективность), его достоинства и недостатки.

Эмиссионная спектроскопия

Происхождение спектров излучения, их вид. Основные узлы приборов для эмиссионной спектроскопии. Качественный и количественный эмиссионный спектральный анализ. Пламенная эмиссионная спектроскопия. Устройство пламенного фотометра, его оптическая схема. Области применения, достоинства и недостатки метода эмиссионной спектроскопии.

Люминесцентный анализ

Люминесценция и ее основные закономерности. Виды люминесценции. Флуоресценция. Происхождение люминесцентных

спектров, их вид. Закон Стокса – Ломмеля. Энергетический и квантовый выход люминесценции. Тушение люминесценции. Интенсивность флуоресценции и ее связь с концентрацией (аналитическая функция). Приборы для флуоресцентного анализа, их основные узлы, принципиальная схема флуориметра.

Качественный флуоресцентный анализ. Его достоинства и области применения. Количественный флуоресцентный анализ: метод шкалы, метод градуировочного графика, метод добавок. Практическое применение метода.

3.2. Электрохимические методы анализа

Сущность и классификация электрохимических методов анализа. Свойства, используемые для измерения (электрическая проводимость, равновесный потенциал, сила тока, заряд), их зависимость от концентрации анализируемого вещества. Аппаратура и принципы измерения свойств. Методы нахождения концентраций – прямые и косвенные.

Кондуктометрия и высокочастотное титрование

Кондуктометрический анализ, его сущность, теоретические основы, аппаратура, прямая и косвенная кондуктометрия. Высокочастотное титрование. Достоинство, недостатки и области применения кондуктометрии.

Ионометрия и потенциометрическое титрование

Теоретические основы потенциометрического анализа. Электроды, их типы и характеристики. Аппаратура для измерения ЭДС (или разности потенциалов). Прямая потенциометрия (ионометрия). Потенциометрическое титрование, его особенности и области применения.

Вольтамперометрия и амперометрическое титрование

Вольтамперометрия. Кривые ток – потенциал, диффузионный ток, потенциал полуволны. Схема полярографической установки. Прямая полярография, амперометрическое титрование, особенности этих методов и практическое применение.

Электролиз и кулонометрия

Законы электролиза. Сущность электрогравиметрического анализа. Кулонометрия при контролируемом потенциале (прямые методы), кулонометрия при контролируемой силе тока (кулонометрическое титрование). Схемы установок для электрогравиметрии и кулонометрии. Достоинства, недостатки и области применения.

3.3. Хроматографические методы анализа

Общие принципы хроматографических методов. Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по методике проведения анализа. Особенности адсорбционной, осадочной, газовой, газо-жидкостной, жидкостной адсорбционной, жидкостной распределительной и ионообменной хроматографии. Сущность качественного и количественного анализа методами газовой и жидкостной хроматографии. Примеры определений. Аппаратура для хроматографического анализа.

3.4. Другие методы анализа

Экстракционно-фотометрический анализ. Радиометрические методы анализа. Рентгеноспектральный анализ. Физическая сущность перечисленных методов, измеряемые свойства и их зависимость от концентрации, приборы и принцип измерения, применение.

4. Введение

Аналитическая химия – это наука о методах определения химического состава и структуры веществ. Она включает два раздела: качественный и количественный анализ.

Качественный анализ дает информацию о том, из каких компонентов, элементов (ионов) состоит анализируемый объект; с помощью этого метода проводится идентификация тех или иных соединений.

Методами количественного анализа устанавливают содержание отдельных компонентов в пробе (в граммах, процентах и т. д.).

Методы количественного анализа подразделяются на химические и физико-химические. Все они основаны на зависимости какого-либо измеряемого свойства (аналитического сигнала) от количества (или концентрации) вещества.

В химических методах измеряемым свойством является масса осадка (гравиметрический анализ) или объем титранта (рабочего раствора) (титриметрический анализ).

В физико-химических методах измеряются физико-химические свойства: оптические, электрохимические, магнитные и др.

Аналитическая химия используется в самых различных областях науки, техники, медицины и сельского хозяйства. Методами аналитической химии контролируют качество сырья, полупродуктов и готовой продукции, проводят диагностику заболеваний, решают задачи, связанные с изучением космических объектов и охраной окружающей среды.

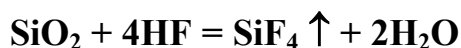
4.1. Гравиметрический (весовой) анализ

Гравиметрический метод анализа основан на измерении массы вещества, полученного в результате химической реакции.

В ходе гравиметрического анализа определяемое вещество или отгоняется в виде какого-либо летучего соединения (метод отгонки), или осаждается из раствора в виде малорастворимого соединения (метод осаждения).

Метод отгонки состоит в переводе одного из компонентов в летучее соединение и удалении его из образца.

При определении SiO_2 в силикатных породах взвешивают прокаленный осадок кремниевой кислоты, содержащий примеси, и получают массу m_1 . При обработке породы плавиковой кислотой протекает реакция:



После завершения реакции и прокаливания до постоянной массы взвешивают остаток – m_2 . Разность $m_1 - m_2$ равна массе SiO_2 в образце.

Наиболее распространенным методом выделения вещества из анализируемой пробы является метод осаждения. Сущность его заключается в том, что определяемый компонент осаждают из раствора в виде малорастворимого соединения; осадок фильтруют, промывают, высушивают или прокаливают до постоянной массы и взвешивают. По величине массы полученного соединения вычисляют содержание определяемого компонента в пробе.

Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают из анализируемого раствора, называют формой осаждения.

К форме осаждения предъявляется ряд требований.

1. Анализируемый компонент должен осаждаться полностью. Произведение растворимости (ПР) образовавшегося малорастворимого соединения должно обеспечивать остаточную концентрацию иона в растворе не более 10^{-6} моль/л.

2. Осадок должен легко фильтроваться. Это достигается в том случае, если кристаллические осадки имеют крупные кристаллы, а аморфные осадки получаются более плотными, с меньшей поверхностью.

3. Осадок должен быть химически чистым (не должен содержать посторонних включений и химических примесей).

4. Форма осаждения должна полностью и легко превращаться в гравиметрическую форму.

Соединение, которое получают после прокаливания до постоянной массы и взвешивают для получения окончательного результата анализа, называют гравиметрической (весовой) формой. Она должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1) состав гравиметрической формы должен соответствовать химической формуле;
- 2) она должна быть устойчива в широком температурном интервале и не взаимодействовать с компонентами окружающей атмосферы;
- 3) гравиметрическая форма должна иметь большую молярную массу, что позволяет определять меньшие количества вещества с большей точностью.

В гравиметрическом методе анализа необходимо выполнение определенных условий аналитического осаждения.

Следует знать, что растворимость осадка уменьшается при уменьшении величины ПР, с понижением температуры и при добавлении избытка осадителя. Однако присутствие «посторонних» электролитов увеличивает растворимость осадка вследствие солевого эффекта, поэтому избыток осадителя не должен быть слишком большим (обычно полуторакратный, реже 2-х или 3-х-кратный).

Размер частиц кристаллического осадка связан с величиной относительного пересыщения (О.П.) раствора в процессе осаждения, которое определяется по формуле:

$$\text{О.П.} = \frac{Q - S}{S}, \quad (4.1)$$

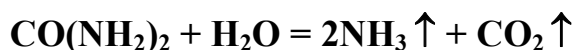
где Q – концентрация осаждаемого компонента;
S – растворимость осадка.

Чем меньше величина О.П., тем больше размер кристаллов.

Для уменьшения числа центров кристаллизации (уменьшение О.П.) и создания условий образования крупных кристаллов необходимо: разбавление раствора (уменьшение Q); повышение температуры и добавление «посторонних» электролитов, как правило, солей аммония (увеличение S); медленное осаждение при постоянном перемешивании. Перед фильтрованием горячие растворы охлаждают и выдерживают при низких температурах.

Наилучшие условия для получения крупных кристаллов создаются при гомогенном осаждении. В этом случае осадитель образуется в ходе химической реакции непосредственно в растворе, и тем самым исключается его локальный избыток.

Например, при осаждении CaC_2O_4 в раствор, содержащий ионы Ca^{2+} и щавелевую кислоту, вводят карбамид (мочевину), который при нагревании медленно гидролизуются:



Образующийся аммиак уменьшает кислотность раствора, что приводит к медленному увеличению концентрации ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, а следовательно, к осаждению крупнокристаллического осадка CaC_2O_4 .

Выпадение в осадок вместе с определяемым веществом примесей, для которых в условиях осаждения произведение растворимости не достигнуто, называется соосаждением (сопряженным осаждением).

Соосаждение примесей на поверхности осадка называют адсорбцией.

Соосаждение, при котором примеси или маточный раствор захватывается внутрь кристалла, называют окклюзией.

Аналитические приемы для борьбы с соосаждением

Настаивание осадка

Кристаллический осадок вместе с маточным раствором выдерживают длительное время. В процессе старения (созревания) осадка

происходит растворение мелких и рост крупных кристаллов, превращение осадка в устойчивую модификацию. При этом протекает также обменная адсорбция.

2. Переосаждение (повторное осаждение) - наиболее радикальное средство борьбы с загрязнением осадка. Для этого осадок фильтруют, промывают на фильтре, растворяют в кислоте и снова осаждают. В результате содержание примеси в полученном таким образом осадке снижается.

3. Обменная адсорбция

Сущность обменной адсорбции заключается в замене ионов, не удаляющихся при прокаливании осадка, на ионы – удаляющиеся, как правило, ионы аммония, соли которых при прокаливании образуют газообразные продукты разложения и не вносят погрешности при взвешивании осадка.

4. Медленное осаждение

Медленное осаждение применяется для борьбы с окклюзией.

Кристаллические осадки осаждают медленно из горячих, разбавленных растворов в присутствии солей аммония при интенсивном перемешивании раствора. После осаждения раствор охлаждают и настаивают с осадком. При настаивании происходит созревание осадка. Крупные кристаллы растут, а мелкие – растворяются.

Аморфные осадки в отличие от кристаллических имеют склонность к пептизации (коллоидообразованию), что очень затрудняет их фильтрование и промывание. Поэтому в данном случае осаждение проводят быстро из горячих, концентрированных растворов в присутствии солей аммония. После осаждения раствор разбавляют, чтобы уменьшить адсорбцию на осадке. Горячие растворы фильтруют.

Осадки промывают водой или растворами электролитов.

После фильтрования и промывания осадок прокалывают до постоянной массы и взвешивают.

Расчет результатов гравиметрического анализа

Массу определяемого вещества (m) рассчитывают по формуле:

$$m = m_{гр.ф.} F, \quad (4.2)$$

где $m_{гр.ф.}$ – масса гравиметрической формы;

F – гравиметрический фактор (фактор пересчета, аналитический множитель).

Гравиметрический фактор (F) – это отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы:

$$F = \frac{aM_{\text{опред.вещество}}}{bM_{\text{грав.форма}}}, \quad (4.3)$$

где a и b – целые числа, на которые нужно умножить молярные массы, чтобы число молей исследуемого вещества было химически эквивалентно числу молей гравиметрической формы.

Гравиметрический фактор показывает, какой массе определяемого компонента соответствует 1 г гравиметрической формы.

Массовая доля ω (%) определяемого вещества в образце рассчитывается по формуле:

$$\omega = m_{\text{гр.ф.}} F \frac{100}{m_{\text{обр}}} \quad \text{или} \quad \omega = m_{\text{гр.ф.}} F \frac{100V_{\text{к}}}{m_{\text{обр}} V_{\text{п}}}, \quad (4.4)$$

где $V_{\text{к}}$ – объем колбы, в которой растворили образец;

$V_{\text{п}}$ – объем пипетки (т. е. аликвоты раствора), который взяли на одно определение.

Химические методы разделения

Разделение анализируемой пробы на компоненты основано на различной растворимости осадков.

Разделение при контролируемом pH выполняют при осаждении гидроксидов (отделение Fe^{3+} от Mg^{2+} , отделение Al^{3+} от Mg^{2+}), при осаждении 8-оксихинолинатов (отделение Al^{3+} от Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) и т. д.

Разделение с помощью комплексообразования используют при отделении Ca^{2+} от Mg^{2+} ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Отделение с помощью селективных органических реактивов проводят при осаждении Ni^{2+} диметилглиоксимом, Co^{2+} - α - нитрозо - β - нафтолом и др.

Все большее применение в анализе находят физико-химические методы разделения: хроматографические методы, экстракция, электролиз.

Гравиметрический метод анализа – наиболее старый «классический» метод – применим и в настоящее время для анализа образцов массой 0,01 – 1,00 г, при содержании определяемого компонента не менее 0,1 %. Погрешность метода для большинства определений составляет 0,2 – 0,5 %.

Существенным недостатком гравиметрического анализа является его длительность. Это практически исключает применение гравиметрического анализа для текущего технологического контроля производства.

Гравиметрический метод используют в тех случаях, когда основным требованием к анализу является высокая точность и время анализа не ограничено жесткими рамками: для анализа эталонов, используемых в других методах; в арбитражном анализе; для установления состава минералов или синтезированных соединений и др.

4.2. Титриметрический метод анализа

Титриметрический (объемный) анализ основан на измерении объема стандартного раствора, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Раствор реагента с точно известной концентрацией, применяемый для титрования, называют стандартным (рабочим, титрованным) раствором или титрантом.

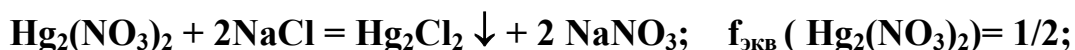
Основная операция объемного анализа – операция титрования – заключается в постепенном добавлении стандартного раствора к анализируемому веществу до достижения точки эквивалентности. Момент титрования, когда число молей добавленного титранта равно числу молей определяемого вещества (с учетом фактора эквивалентности) называют точкой эквивалентности.

Для фиксирования точки эквивалентности используют специальные вещества, называемые индикаторами.

Эквивалент – это реальная или условная частица, соответствующая одному иону водорода в данной реакции (кисотно-основного взаимодействия) или одному иону однозарядного элемента (в реакции осаждения) или одному электрону в данной окислительно-восстановительной полуреакции.

Фактор эквивалентности – $f_{\text{экв}}(X)$ - это число, показывающее, какая доля реальной частицы соответствует одному иону водорода в реакции кислотно-основного взаимодействия или одному иону однозарядного элемента в реакции осаждения или одному электрону в окислительно-восстановительной полуреакции.

Примеры:



Способы выражения концентрации титранта

Молярная концентрация – число молей вещества, содержащееся в 1 л раствора.

Нормальная концентрация выражается числом моль-эквивалента вещества, содержащимся в 1 л раствора. При выполнении однотипных определений часто используют поправочный коэффициент (κ), равный отношению нормальной концентрации истинной к табличной или заданной.

Титром (Т) называется число граммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора.

Условный титр или титр по определяемому веществу ($T_{A/B}$) показывает, какому количеству граммов определяемого вещества (В) соответствует 1 мл титранта (А).

Связь между условным титром раствора HCl ($T_{HCl/NaOH}$) и нормальной концентрацией – $c(HCl)$ дается формулой:

$$T = \frac{c(HCl) \cdot M(NaOH)}{1000}, \quad (4.5)$$

где $M(NaOH)$ – молярная масса эквивалента NaOH.

Нормальная концентрация раствора HCl – $c(HCl)$ и его титр (T_{HCl}) связаны соотношением:

$$c(HCl) = \frac{T(HCl) \cdot 1000}{M(HCl)}, \quad (4.6)$$

где $M(HCl)$ – молярная масса эквивалента HCl.

Способы приготовления титрованных растворов

Существует два основных способа приготовления стандартных растворов. По первому способу точную навеску стандартного вещества помещают в мерную колбу и после растворения доводят раствор в колбе до метки, фиксируя таким образом точный объем полученного раствора. Такие растворы называются приготовленными.

По второму способу точную концентрацию раствора устанавливают путем титрования им раствора первичного стандарта (с точно известной концентрацией). Такие растворы называются установленными.

Стандартные вещества, которые используются для приготовления первичного стандарта, должны удовлетворять следующим требованиям:

1) быть химически чистыми;

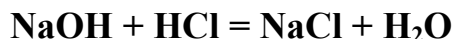
- 2) иметь состав, отвечающий химической формуле;
- 3) быть устойчивыми при хранении и в твердом виде, и в растворе;
- 4) обладать большой молярной массой эквивалента.

Основные приемы титрования

Выделяют следующие приемы титрования:

- 1) прямое титрование;
- 2) обратное титрование (титрование по остатку);
- 3) титрование по замещению (титрование заместителя).

В методах прямого титрования определяемое вещество (NaOH) непосредственно реагирует с титрантом (HCl). Для проведения анализа в этом случае достаточно одного титрованного раствора:



Результат анализа рассчитывается по формуле:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} M(\text{NaOH}), \quad (4.7)$$

где $m(\text{NaOH})$ – масса определяемого вещества NaOH;

$c(\text{HCl})$ – нормальная концентрация стандартного раствора HCl;

$V(\text{HCl})$ – объем титранта;

$M(\text{NaOH})$ – молярная масса эквивалента NaOH.

В методах обратного титрования используется два стандартных раствора. К определяемому веществу добавляют точно известный избыток первого стандартного раствора, а количество его, не вступившее в реакцию (остаток), находят с помощью титрования вторым стандартным раствором.

Например, при определении солей аммония к анализируемому раствору сначала добавляют избыток стандартного раствора NaOH:



После полного удаления аммиака при нагревании не вступившее в реакцию избыточное количество (остаток) NaOH оттитровывают вторым рабочим раствором HCl.

Результаты обратного титрования вычисляют по формуле:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} M(\text{NH}_4\text{Cl}), \quad (4.8)$$

где $m(\text{NH}_4\text{Cl})$ – масса определяемого вещества NH_4Cl ;
 $c(\text{NaOH})$, $V(\text{NaOH})$ и $c(\text{HCl})$, $V(\text{HCl})$ – нормальные концентрации основного (NaOH) и вспомогательного (HCl) рабочих растворов и их объемы; $M(\text{NH}_4\text{Cl})$ – молярная масса эквивалента NH_4Cl .

Третьим основным видом титриметрических определений является титрование заместителя или титрование по замещению (косвенное титрование). В этом методе к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Затем один из продуктов реакции оттитровывают стандартным раствором.

По типу используемых реакций в титриметрическом анализе различают:

- 1) кислотно-основное титрование;
- 2) осадительное титрование;
- 3) комплексометрическое титрование;
- 4) окислительно-восстановительное титрование.

К реакциям, используемым для титриметрического анализа предъявляются следующие требования:

- 1) скорость реакции должна быть достаточно велика;
- 2) реакция должна протекать практически нацело;
- 3) реакция не должна осложняться побочными процессами;
- 4) фиксирование точки эквивалентности должно быть возможным.

Кислотно-основное взаимодействие

В методах кислотно-основного титрования основной является реакция передачи протона или от титранта титруемому веществу или от титруемого вещества титранту:



Согласно протолитической теории кислоты – это вещества, являющиеся донором протона, а основания – вещества, проявляющие тенденцию к приобретению протона.

Рабочими растворами в методе кислотно-основного титрования являются растворы сильных кислот (HCl , H_2SO_4 и др.) – это так называемая ацидиметрия или сильных оснований (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.) – алкалиметрия. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколь угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, однако их рекомендуется хранить в парафинированной или фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом.

Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают диоксид углерода из воздуха.

Точную концентрацию стандартных растворов кислот и щелочей устанавливают по одному из первичных стандартов (установочных веществ).

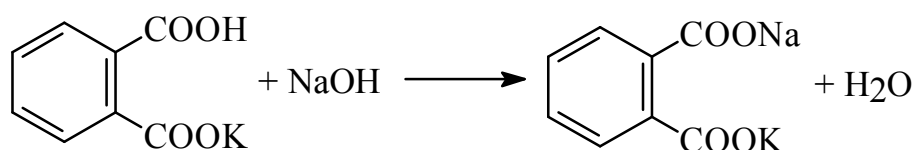
Для стандартизации раствора кислоты часто используется карбонат натрия Na_2CO_3 (сода) или декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура).



$$f_{\text{экв}} (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{2}$$

Достоинством буры как вещества для установки титра является большая молярная масса эквивалента.

Раствор щелочи стандартизируют по щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бензойной кислоте $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ или гидрофталату калия:

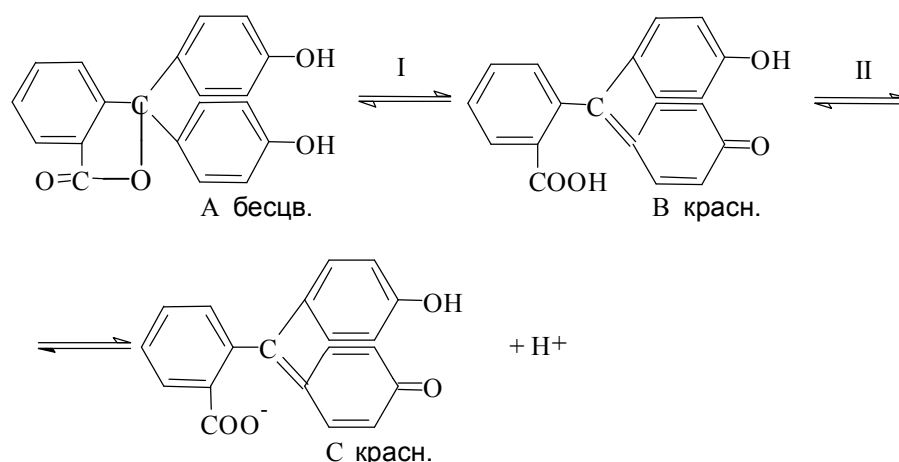


Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение фиксаналов в виде ампул, содержащих известное количество вещества.

Кислотно-основные индикаторы

Индикаторы метода кислотно-основного титрования – это органические вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от pH раствора.

Основные положения хромофорно-ионной теории индикаторов иллюстрирует схема структурного превращения молекулы фенолфталеина:



При введении в раствор OH^- - ионов равновесие сдвигается вправо. Следствием этого является изменение окраски индикатора из бесцветной в красную. Форма индикатора В является промежуточной.

Важнейшие характеристики индикаторов:

- 1) интервал перехода индикатора – область значений рН, внутри которой индикатор изменяет свою окраску;
- 2) показатель титрования индикатора – (рТ) – то значение рН, при котором заканчивают титрование с данным индикатором;
- 3) pK_i – силовой показатель индикатора ($\text{pK}_i = -\lg K_i$, где K_i – константа ионизации индикатора).

Способы выбора индикатора

1. С помощью кривой титрования

Построив кривую титрования и выбрав индикатор, следует помнить, что интервал перехода индикатора должен полностью или частично совпадать с областью скачка титрования.

2. По величине рТ

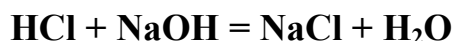
Индикатор пригоден для данного титрования, если его рТ (показатель титрования) лежит в пределах скачка титрования.

3. Пригодность индикатора для данного титрования можно количественно характеризовать индикаторной ошибкой титрования.

В ряде случаев для выбора индикатора важно рассчитать величину рН раствора в точке эквивалентности. Рассмотрим несколько примеров.

Пример № 1. Титрование сильного основания сильной кислотой.

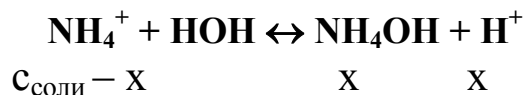
Пусть 100 мл 0,1 М раствора NaOH титруют 0,1 М раствором HCl. В точке эквивалентности $V_{\text{HCl}} = 100$ мл, следовательно, полностью завершилась реакция (вся кислота полностью прореагировала со щёлочью):



и pH раствора будет определяться наличием в водном растворе соли NaCl, которая гидролизу не подвергается. Очевидно, что pH раствора определяется лишь автопротолизом воды и будет равен 7,0, т.е. среда нейтральная.

Пример № 2. Титрование слабого основания сильной кислотой.

Пусть 100 мл 0,1 М раствора NH_3 титруют 0,1 М раствором HCl. В точке эквивалентности $V_{\text{HCl}} = 100$ мл. Эквивалентное количество кислоты приведет к образованию в растворе 0,1 моль/л ионов аммония. При взаимодействии катионов аммония с молекулами воды раствор приобретает кислую реакцию:



Константа равновесия этой реакции:

$$K^a_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K^b_{\text{NH}_3}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

Обозначим равновесные концентрации частиц и подставим их в выражение для константы равновесия. Тогда

$$\frac{x^2}{0,1 - x} = 5,68 \cdot 10^{-10}, \text{ т.к. } x - \text{мало, то } 0,1 - x \approx 0,1.$$

Окончательно получаем:

$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot c_{\text{соли}}}{K^b_{\text{NH}_3}}} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg 7,54 \cdot 10^{-6} = 5,12.$$

Применение метода кислотно-основного титрования

Методами кислотно-основного титрования определяют концентрацию сильных и слабых кислот, сильных и слабых оснований как органических, так и неорганических; солей и т.д. Возможно определение веществ, не обладающих кислотно-основными свойствами, но взаимодействующих с кислотами и основаниями. Анализируются карбонаты, фосфаты, цианиды и т.п. Содержание их обычно определяется методами прямого титрования, хотя в некоторых случаях используют методику обратного титрования и титрования по замещению.

Так, при определении солей аммония по методу обратного титрования к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток стандартного раствора NaOH:



После полного удаления аммиака при нагревании остаток NaOH оттитровывают рабочим раствором HCl.

Результаты обратного титрования вычисляют по формуле:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} M(\text{NH}_4\text{Cl}), \quad (4.9)$$

где $m(\text{NH}_4\text{Cl})$ – масса определяемого вещества NH_4Cl , г;

$c(\text{NaOH})$, $V(\text{NaOH})$ и $c(\text{HCl})$, $V(\text{HCl})$ – молярные концентрации эквивалента основного (NaOH) и вспомогательного (HCl) титрантов и их объёмы; $M(\text{NH}_4\text{Cl})$ – молярная масса эквивалента NH_4Cl .

При определении солей аммония по методу замещения к анализируемому раствору добавляют раствор формальдегида:



а выделившееся эквивалентное количество ионов H^+ титруют стандартным раствором NaOH.

Массу определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{NH}_4\text{Cl}), \quad (4.10)$$

где $c(\text{NaOH})$, $V(\text{NaOH})$ – молярная концентрация эквивалента и объём стандартного раствора NaOH.

Анализ органических соединений проводится на основании кислотно-основного титрования функциональных групп, входящих в состав молекул. Некоторые примеры реакций и условия проведения процесса приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Кислотно-основное титрование функциональных групп органических соединений

Функциональная группа	Реакция	Титрование
Сульфогруппа	$\text{RNHSO}_3\text{H} + \text{NaOH} = \text{RNHSO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$	Раствором NaOH
Карбоксильная группа	$\text{RCOOH} + \text{NaOH} = \text{RCOONa} + \text{H}_2\text{O}$	Раствором NaOH
Амины: а) алифатические б) ароматические	$\text{RNH}_2 + \text{HCl} = \text{RNH}_3\text{Cl}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HClO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$	Раствором HCl Раствором HClO_4 в среде ледяной уксусной кислоты (неводное титрование)
Сложные эфиры	$\text{R}_1\text{COOR}_2 + \text{OH}^-_{\text{изб.}} = \text{R}_1\text{COO}^- + \text{HOR}_2$	Избыток NaOH титруют HCl
Карбонильная группа	$\begin{matrix} \text{R}_1 \\ >\text{C}=\text{O} \\ \text{R}_2 \end{matrix} + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \rightarrow$ $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ >\text{C}=\text{NOH} \\ \text{R}_2 \end{matrix} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$	Образовавшуюся HCl титруют NaOH

4.3. Методы осаждения. (Осадительное титрование)

Методы осаждения основаны на применении реакций, сопровождающихся образованием малорастворимых соединений.

К реакциям осаждения, применяемым в титриметрическом анализе, предъявляются следующие требования:

- 1) малая растворимость осадков;
- 2) высокая скорость выпадения осадков (не должно образовываться пересыщенных растворов);
- 3) минимальное загрязнение осадков за счет адсорбции и окклюзии;
- 4) возможность определения точки эквивалентности.

В табл. 4.2 приведены различные методы, рабочие растворы и индикаторы для определения ряда анионов и катионов с использованием осадительного титрования.

Таблица 4.2

Примеры осадительного титрования

Название метода	Рабочий раствор	Определяемый ион	Индикаторы
Аргентометрия	AgNO ₃	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	Безиндикаторный метод
		Cl ⁻	K ₂ CrO ₄ , флюоресцеин
		Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	Эозин
Тиоцианатометрия	KSCN	Ag ⁺ (прямое титрование) Cl ⁻ , Br ⁻ (обратное титрование)	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O
Меркурометрия	Hg ₂ (NO ₃) ₂	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻	Fe(SCN) _n ³⁻ⁿ , Дифенилкарбазон
Гексациано-ферроатометрия	K ₄ Fe(CN) ₆	Zn ²⁺	Дифениламин в присутствии K ₃ [Fe(CN)] ₆

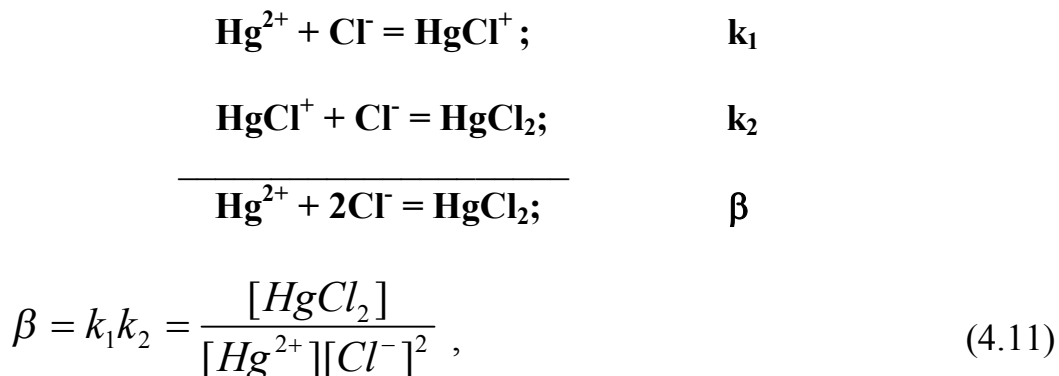
Величина скачка титрования зависит от концентрации растворов, произведения растворимости продукта реакции, температуры и ионной силы раствора.

Наиболее широкое применение в практике имеет метод Фольгарда (тиоцианатометрия), с помощью которого находят содержание галогенидов в кислой среде. Кроме галогенидов этим методом можно определять арсенаты, оксалаты, фосфаты, сульфиды и другие анионы, образующие малорастворимые соединения с ионом Ag⁺.

4.4. Методы комплексометрического анализа

В титриметрическом анализе нередко используют реакции комплексообразования, которые протекают быстро, строго стехиометрически. При этом образующиеся комплексные соединения должны быть достаточно устойчивыми; необходимо также иметь возможность фиксировать точку эквивалентности.

Устойчивость комплексных соединений в растворе характеризуется константой устойчивости (β). Например, для реакции взаимодействия ионов ртути (II) с анионами хлора, которая протекает в две стадии, общая константа устойчивости рассчитывается по уравнению (4.11):



где β - общая константа;

k_1 и k_2 – ступенчатые константы устойчивости комплекса.

Примером титрования с помощью неорганических комплексообразующих титрантов может служить метод меркуриметрии.

В основе метода лежит реакция:

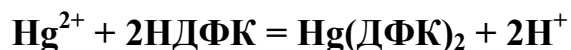


где $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$.

Рабочим раствором в методе меркуриметрии является раствор нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, точную концентрацию которого устанавливают по стандартному раствору NaCl в результате титрования по реакции:



Индикаторами служат нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, который с ионом ртути (II) образует белый мелкокристаллический осадок $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, а также дифенилкарбазид и дифенилкарбазон. Ионы Hg^{2+} в нейтральной или слабокислой среде образуют с дифенилкарбазидом (НДФК) соединение, окрашенное в сине-фиолетовый цвет:



Одним из наиболее важных практических применений меркуриметрии является определение хлорид-иона в природных и сточных водах; метод используется при анализе биологических жидкостей, медицинских проб. Этим методом можно определять также бромиды,

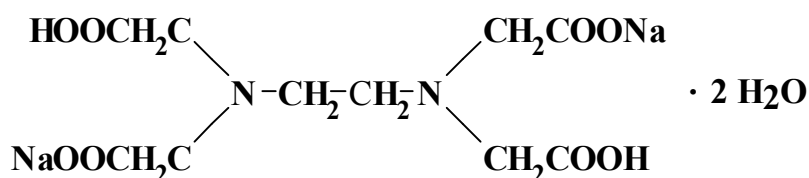
тиоцианаты и цианиды различных металлов, используя дифенилкарбазон в качестве индикатора.

Основными веществами, используемыми в комплексонометрии, являются комплексоны.

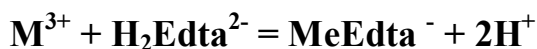
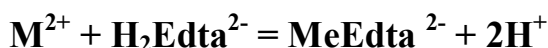
Комплексоны называют группу полиаминополикарбоновых кислот. Простейшим комплексонем является иминодиуксусная кислота (ИДА):



Широко известным представителем этого класса соединений служит этилендиаминтетрауксусная кислота или комплексон II. Однако для целей количественного анализа наиболее часто в качестве титранта используется двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – комплексон III или трилон Б (торговое название), или Edta (ЭДТА):



Метод комплексонометрии основан на образовании прочных комплексных соединений ионов металлов с комплексоном III (так называемых комплексонатов металлов) в соотношении M:L = 1:1 по схеме:



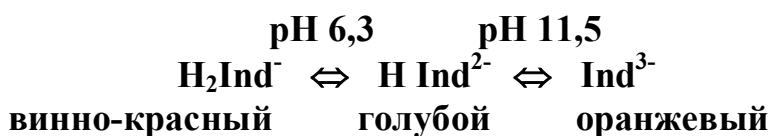
Как видно, в ходе титрования выделяются ионы водорода; следовательно, полнота протекания реакции зависит от pH среды. Влияние кислотности раствора особенно заметно при титровании катионов, образующих сравнительно малоустойчивые комплексы (Mg^{2+} , Ca^{2+} и др) – их можно титровать лишь в щелочной среде. Катионы, образующие более прочные комплексы с ЭДТА, титруются в аммиачном буферном растворе (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др.). В кислом растворе могут быть оттитрованы лишь катионы, образующие очень устойчивые комплексы (Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zr (IV) и др).

Основным рабочим раствором комплексонометрии является раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Точную концентрацию ЭДТА устанавливают по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в минеральной кислоте.

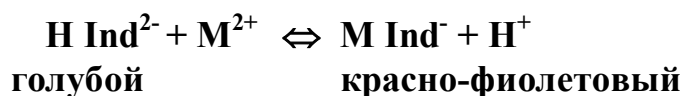
Металлохромные индикаторы

Металлоиндикаторы – это вещества, образующие с ионами металлов окрашенные комплексные соединения, уступающие по устойчивости соответствующим комплексонам.

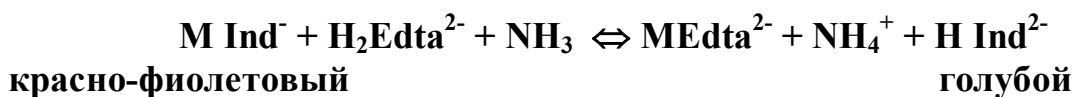
Одним из наиболее широко применяемых в комплексонометрии индикаторов является этиохром черный Т, относящийся к азокрасителям. Окраска этого индикатора зависит от pH раствора:



В аммиачном растворе доминирует анион H Ind^{2-} , который взаимодействует с ионом металла, образуя соединение красно-фиолетового цвета:



При титровании стандартным раствором трилона Б с этиохром черным в аммиачной среде комплекс металла с индикатором разрушается за счет образования более прочного комплексона MEdta^{2-} :



Таким образом, в точке эквивалентности окраска раствора изменится с красно-фиолетовой на голубую.

Если константа устойчивости комплекса металла с индикатором (MInd^-) больше, чем константа устойчивости комплексона этого металла (MEdta^{2-}), то титрование с таким индикатором становится невозможным вследствие "блокирования" индикатора. В связи с этим нельзя титровать катионы Hg^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} раствором трилона Б с индикатором этиохром черным Т; эти катионы образуют с индикатором очень прочный комплекс, и соответствующие комплексоны образоваться не могут.

При комплексонометрическом титровании в кислой среде используют индикаторы: ксиленоловый оранжевый или пирокатехиновый фиолетовый.

Практическое применение метода комплексонометрии

1. Методом прямого титрования стандартным раствором трилона Б определяют катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} и др.

2. В методе обратного титрования к определяемому веществу добавляют избыток стандартного раствора ЭДТА, а остаток его титруют рабочим раствором ZnSO_4 или CdSO_4 .

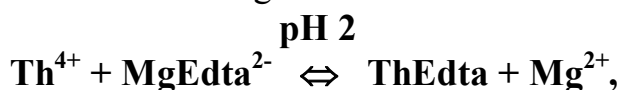
Этот способ используют для анализа растворов солей марганца (II), ртути (II), алюминия (III), хрома (III) и др. Результаты анализа рассчитывают по формуле:

$$m(\text{Mn}^{2+}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - c(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{1000} M(\text{Mn}^{2+}), \quad (4.12)$$

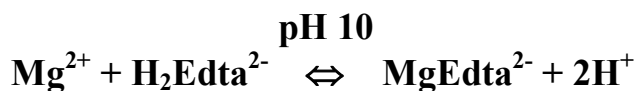
где $c(\text{ЭДТА})$, $V(\text{ЭДТА})$ и $c(\text{ZnSO}_4)$, $V(\text{ZnSO}_4)$ – молярные концентрации основного (ЭДТА) и вспомогательного (ZnSO_4) титрантов и их объемы; $M(\text{Mn})$ – атомная масса марганца.

Методом обратного титрования также определяют содержание катионов в нерастворимых в воде осадках (Ca^{2+} в $\text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$; Mg^{2+} в $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow$; Pb^{2+} в $\text{PbSO}_4\downarrow$ и др.).

3. Методом замещения (титрование заместителя) определяют содержание Hg^{2+} , Cu^{2+} , Th^{4+} и др. К анализируемому раствору добавляют избыток комплексоната магния MgEdta^{2-} :



а затем выделившиеся ионы Mg^{2+} титруют стандартным раствором ЭДТА:



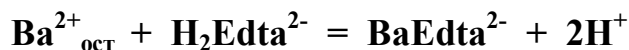
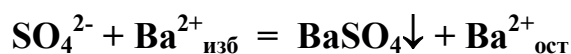
Массу определяемого вещества вычисляют по формуле (4.13):

$$m(\text{Th}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{Th}) . \quad (4.13)$$

Определение анионов – сульфат-иона, фосфат-иона и др. – основано на осаждении их малорастворимых соединений титрованным раствором

катиона металла, избыток которого затем оттитровывается стандартным раствором ЭДТА (метод обратного титрования).

Например, определение иона SO_4^{2-} ведется по схеме:



$$m(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{c(\text{BaCl}_2) \cdot V(\text{BaCl}_2) - c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} M(\text{SO}_4^{2-}). \quad (4.14)$$

Метод комплексонометрии широко используется для анализа сплавов, руд, концентратов, органических соединений; определения жесткости воды.

4.5. Окислительно-восстановительное титрование

В основу метода положено использование окислительно-восстановительных реакций.

Основной характеристикой окислительно-восстановительной системы является ее окислительно-восстановительный потенциал E . Он зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, среды (рН раствора), температуры и вычисляется по уравнению Нернста (4.15):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок.ф.}}}{a_{\text{восст.ф.}}} \quad (4.15)$$

или

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ок.ф.}} \gamma_{\text{ок.ф.}}}{c_{\text{восст.ф.}} \gamma_{\text{восст.ф.}}}, \quad (4.16)$$

где E^0 - стандартный окислительно-восстановительный потенциал – это потенциал системы, в которой все участники полуреакции находятся в стандартном состоянии, а растворенные вещества – в стандартном растворе; R - универсальная газовая постоянная;

T - температура, К;

F - постоянная Фарадея;

n - число электронов;

$a_{\text{ок.ф.}}$, $a_{\text{восст.ф.}}$ - активности окисленной и восстановленной форм;

c и γ - концентрации и коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм соответственно.

В справочных таблицах приводятся значения E^0 , измеренные относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого при любой температуре принимается равным нулю.

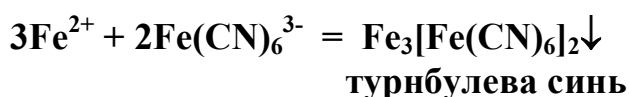
Индикаторы методов окисления-восстановления

1. Безиндикаторное титрование основано на специфических свойствах окислителя – титранта. Оно возможно, например, в случае перманганатометрического определения восстановителей в кислой среде. Красно-фиолетовая окраска иона MnO_4^- при титровании исчезает в результате восстановления его до почти бесцветного иона Mn^{2+} . Когда весь восстановитель будет оттитрован, одна лишняя капля $KMnO_4$ окрасит весь раствор в розовый цвет.

2. Внешние индикаторы.

Их не вводят в анализируемый раствор, а применяют для капельных проб на присутствие определяемого иона.

Примером может служить хроматометрическое титрование железа (II) с внешним индикатором $K_3[Fe(CN)_6]$:



3. Окислительно-восстановительные индикаторы – это вещества, способные обратимо окисляться или восстанавливаться, причем окисленная и восстановленная формы их имеют различную окраску.

Интервал перехода окраски редокс-индикаторов определяется формулой (4.17):

$$\Delta E = E^0_{инд} \pm \frac{0,059}{n}, \quad (4.17)$$

где $E^0_{инд}$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал индикатора;

n – число электронов.

4. Необратимые редокс-индикаторы разрушаются и обесцвечиваются под действием избытка окислителя. Примером может служить использование метилового оранжевого при броматометрических определениях.

В табл. 4.3 приведены примеры определения катионов и анионов с использованием окислительно-восстановительного титрования, указаны титранты и способы фиксации точки эквивалентности.

Таблица 4.3

Применение окислительно-восстановительного титрования

№ п/п	Метод	Титрант	Определяемые вещества	Фиксирование точки эквивалентности
1	Перманганатометрия	KMnO ₄	<p><u>Восстановители</u>: Fe(II), H₂O₂, NO₂⁻, C₂O₄²⁻, As(III), Sn(II), Sb(III), Mo(IV), W(III) (прямое титрование)</p> <p><u>Окислители</u> – Fe(III), MnO₂, K₂Cr₂O₇ (обратное титрование – 1-й станд.раствор – H₂C₂O₄, Fe(II))</p> <p><u>Индиферентные вещества</u> Ca, Mg, Zn, Co, Ba, Sr, Ag, Pb (метод замещения – осаждение оксалатов, растворение их в кислоте, титрование эквивалентного количества H₂C₂O₄)</p>	Метод безиндикаторный – избыточная капля KMnO ₄ окрашивает раствор в розовый цвет
2	Дихроматометрия	K ₂ Cr ₂ O ₇	<p><u>Восстановители</u> – Fe(II) (прямое титрование)</p> <p><u>Окислители</u> – MnO₄⁻, хлорат (обратное титрование – первый станд. раствор– Fe(II))</p>	Дифениламин, дифениламин-сульфоная кислота
3	Иодометрия	I ₂	<p><u>Восстановители</u> – As(III), Sb(III), Sn(II), H₂S, SO₂ (прямое титрование)</p> <p>SO₃²⁻ - обратное титрование (1-й станд. раствор I₂); (Na₂S₂O₃ – 2-й станд. раствор)</p>	Крахмал
4	Броматометрия	KBrO ₃	<p>Восстановители – As(III), Sb(III), Fe(II), H₂O₂, H₂C₂O₄ (прямое титрование)</p> <p>Индиферентные вещества -Al³⁺, Mg²⁺ (метод замещения-осаждение оксихинолинатов металлов, растворение их, титрование эквивалентного количества оксихинолина KBrO₃ (в присутствии KBr))</p>	Метиловый красный, метиловый оранжевый

5. Варианты контрольного задания № 1

Номера задач следует брать из учебника: В.П.Васильев. Аналитическая химия: Ч. 1. – М.: Высш. шк., 1989.

Вариант 1

1. Какие вещества называют кислотно-основными индикаторами? Назвать основные характеристики индикаторов этого типа. Охарактеризовать способы выбора индикаторов.
2. Как перманганатометрическим методом определяют восстановители? Привести уравнения реакций, расчетные формулы. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 11 № 6; гл. 12 № 4.

Вариант 2

1. Объяснить механизм действия металлохромных индикаторов при комплексонометрических определениях. Привести примеры.
2. Как перманганатометрическим методом определяют окислители? Привести уравнения реакций, расчетные формулы. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титрантов.

Задачи: гл. 10 № 60; гл. 12 № 5.

Вариант 3

1. Что называется гравиметрической формой? Какие требования к ней предъявляются? Какое соединение наиболее пригодно в качестве гравиметрической формы: оксид алюминия или оксихинолят алюминия?
2. Дать общую характеристику метода хроматометрии. Указать рабочий раствор, индикаторы, область применения. Привести уравнения реакций и расчетные формулы.

Задачи: гл. 10 № 61; гл. 11 № 8.

Вариант 4

1. Какими способами определяют содержание азота в органических соединениях с помощью метода кислотно-основного взаимодействия? Привести расчетные формулы.
2. Как перманганатометрическим методом определяют содержание кальция в извести? Привести уравнения реакций, расчетные формулы. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 11 № 9; гл. 12 № 7.

Вариант 5

1. Как определяют содержание NaOH и Na_2CO_3 при совместном присутствии? Привести уравнения реакций и расчетные формулы.
2. Привести примеры титрований: а) прямого; б) обратного; в) по замещению в методе перманганатометрии. Написать уравнения реакций, расчетные формулы.

Задачи: гл. 11 № 10; гл. 12 № 8.

Вариант 6

1. В чем сущность определения галогенидов по методу Фольгарда? Указать рабочие растворы, индикатор. Привести уравнения реакций и расчетную формулу.
2. Привести примеры титрований: а) прямого; б) обратного; в) по замещению в методах окисления-восстановления. Написать уравнения реакций, расчетные формулы.

Задачи: гл. 10 № 64; гл. 11 № 11;

Вариант 7

1. Каковы особенности комплексонометрического определения Ni^{2+} ? Привести уравнения реакций (основной и индикаторной), расчетную формулу.
2. Как перманганатометрическим методом определяется содержание пероксида водорода в растворе? Привести уравнение реакции, расчетную формулу. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 10 № 65; гл. 12 № 10.

Вариант 8

1. Как определяется карбонатная и постоянная жесткость воды методом кислотно-основного титрования? Привести уравнения реакций и расчетные формулы.
2. Как иодометрическим методом определяют окислители? Привести уравнения реакций, расчетные формулы. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 11 № 13; гл. 12 № 11.

Вариант 9

1. Что такое установочные вещества? Какие требования к ним предъявляются? Назвать установочные вещества для определения концентрации щелочи. Привести формулы для расчета молярной концентрации NaOH .

2. Как проводится комплексометрическое определение жесткости воды? Привести уравнения реакций и расчетную формулу.

Задачи: гл. 12 № 12; гл. 13 № 17.

Вариант 10

1. От каких факторов и как зависит величина скачка титрования в комплексометрии? Охарактеризовать условия комплексометрических определений.

2. Привести примеры титрований: а) прямого; б) обратного; в) по замещению в методе иодометрии. Написать уравнения реакций, расчетные формулы.

Задачи: гл. 10 № 68; гл. 12 № 13.

Вариант 11

1. Каковы особенности комплексометрического определения Fe^{3+} ? Привести уравнение реакции, указать индикатор, расчетную формулу.

2. Как проводится иодометрическое определение кислот? Привести уравнения реакций и расчетные формулы. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 10 № 69; гл. 12 № 14.

Вариант 12

1. В чем сущность формальдегидного метода определения солей аммония? Привести уравнение реакции и расчетную формулу.

2. Как проводится иодометрическое определение окислителей? Привести уравнение реакций, расчетные формулы. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 11 № 17; гл. 12 № 15.

Вариант 13

1. Что такое комплексоны? Охарактеризовать условия комплексометрических определений.

2. Дать общую характеристику метода хроматометрии. Указать рабочие растворы, индикаторы, область применения. Привести уравнения реакций и расчетные формулы.

Задачи: гл. 10 № 71; гл. 12 № 16.

Вариант 14

1. Написать формулу для расчета результатов обратного титрования, если концентрации рабочих растворов выражены в единицах: а) нормальной концентрации; б) титра. Привести конкретный пример определения.

2. Как проводится иодометрическое определение восстановителей? Привести уравнения реакций и расчетные формулы. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 10 № 47; гл. 11 № 19.

Вариант 15

1. В чем сущность метода меркуриметрии? Указать рабочий раствор, индикаторы. Привести уравнения реакций и расчетные формулы.

2. Как приготовить рабочий раствор перманганата калия и установить его точную концентрацию? Почему при титровании щавелевой кислоты перманганатом калия первые капли титранта обесцвечиваются медленно?

Задачи: гл. 10 № 48; гл. 12 № 18.

Вариант 16

1. В чем сущность метода замещения при кислотно-основном титровании? Привести примеры. Указать уравнения реакций и расчетные формулы.

2. Как перманганатометрическим методом определяют содержание железа в рудах? Привести уравнения реакций, расчетную формулу. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 11 № 21; гл. 12 № 19.

Вариант 17

1. Как подбираются редокс-индикаторы для окислительно-восстановительного титрования? Привести примеры. Каков фактор эквивалентности перманганата калия при проведении титрования: а) в кислой; б) в нейтральной; в) в щелочной – среде? Привести уравнения соответствующих полуреакций.

2. Дать общую характеристику метода комплексонометрии: рабочие растворы, определяемые вещества, индикаторы.

Задачи: гл. 10 № 50; гл. 13 № 31.

Вариант 18

1. Как определяется содержание карбонатов в щелочи методом кислотно-основного титрования? Привести уравнения реакций и расчетную формулу. Указать индикаторы.

2. Дать общую характеристику метода иодометрии. Указать рабочие растворы, индикаторы, область применения. Привести уравнения реакций и расчетные формулы.

Задачи: гл. 8 № 49; гл. 11 № 23.

Вариант 19

1. Написать формулу для расчета результатов прямого титрования, если концентрация рабочего раствора выражена в единицах: а) нормальной концентрации; б) титра; в) титра по определяемому веществу. Привести конкретный пример.
2. Как перманганатометрическим методом определяют содержание кальция в извести? Привести уравнения реакций, расчетные формулы. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 11 № 18; гл. 12 № 16.

Вариант 20

1. Каковы особенности комплексометрического определения Ni^{2+} ? Привести уравнения реакций (основной и индикаторной), расчетную формулу.
2. Дать общую характеристику метода хроматометрии. Указать рабочий раствор, индикаторы, область применения. Привести уравнения реакций и расчетные формулы.

Задачи: гл. 8 № 31; гл. 12 № 4.

Вариант 21

1. Как приготовить рабочий раствор нитрата серебра и установить его точную концентрацию? Каковы условия хранения этого раствора?
2. В чем сущность метода комплексометрии? (Основное уравнение реакции, рабочий раствор, индикаторы, область применения.)

Задачи: гл. 10 № 59; гл. 13 № 10.

Вариант 22

1. Что называется формой осаждения? Какие требования к ней предъявляются? Какое соединение наиболее пригодно в качестве формы осаждения при определении ионов: а) кальция (II); б) железа (III)?
2. Как определяют содержание Na_2CO_3 и NaHCO_3 при совместном присутствии методом кислотно-основного титрования? Привести уравнения реакций и расчетные формулы.

Задачи: гл. 11 № 7; гл. 13 № 11.

Вариант 23

1. При каких условиях (температура, кислотность раствора, наличие маскирующего агента) выполняется комплексометрическое определение ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} ? Привести примеры.
2. Назвать наиболее распространенные адсорбционные индикаторы при титровании по методу осаждения. Каков механизм их действия?

Задачи: гл. 10 № 13; гл. 13 № 12.

Вариант 24

1. Что такое установочные вещества? Какие требования к ним предъявляются? Назвать установочные вещества для определения точной концентрации хлороводородной кислоты. Привести уравнения соответствующих реакций.
2. Как перманганатометрическим методом определяют содержание кальция с помощью обратного титрования? Привести уравнения реакций, расчетные формулы. Указать факторы эквивалентности определяемого вещества и титранта.

Задачи: гл. 11 № 10; гл. 13 № 14.

Вариант 25

1. С чем связаны различные условия получения кристаллических и аморфных осадков?
2. В чем сущность определения галогенидов по методам Мора и Фольгарда? Указать условия применения методов и привести формулы для расчета результатов анализа.

Задачи: гл. 10 № 63; гл. 13 № 15.

Вариант 26

1. Какими способами определяют содержание аммиака в солях аммония? Привести уравнения реакций и расчетные формулы.
2. Какими способами фиксируется точка эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании (безиндикаторное титрование, применение обратимых и необратимых редокс-индикаторов, использование внешних индикаторов)? Привести примеры.

Задачи: гл. 11 № 12; гл. 13 № 16.

Вариант 27

1. Написать формулу для расчета результатов прямого титрования, если концентрация рабочего раствора выражена в единицах: а) нормальной концентрации; б) титра; в) титра по определяемому веществу. Привести примеры.
2. Дать общую характеристику метода броматометрии. Указать рабочие растворы, индикаторы, область применения. Привести уравнения реакций и расчетные формулы.

Задачи: гл. 11 № 24; гл. 12 № 12.

6. Теоретические основы физико-химических методов анализа

В последнее время резко возросли требования к аналитическим методам в отношении быстроты выполнения анализов и возможности определения малых количеств элементов с достаточной точностью. Этим требованиям не удовлетворяют так называемые классические методы анализа – гравиметрический и титриметрический, которые применимы лишь для анализа проб с относительно большим содержанием определяемого компонента (не менее 0,1 – 0,2 %) и часто требуют больших затрат времени на выполнение анализа (особенно гравиметрический метод).

Для быстрого определения количеств веществ порядка 0,01 – 0,001 % и меньших с успехом применяются различные физические и физико-химические методы анализа, основанные на использовании физических и физико-химических свойств веществ. К ним относятся эмиссионный спектральный анализ, спектрофотометрия растворов, электрохимические методы, хроматография и ряд других методов.

Относительная погрешность определения при применении физико-химических методов анализа редко превышает ± 5 %, составляя в лучшем случае величину ± 1 % и в наихудшем – 15-20 %. Однако в области малых содержаний только с помощью физических и физико-химических методов анализа можно получить достаточно надежные результаты.

6.1. Абсорбционная спектроскопия

6.1.1. Теоретические основы абсорбционной спектроскопии

Любое вещество поглощает электромагнитные колебания с определенными длинами волн. Одни вещества поглощают колебания с длинами волн от 400 до 760 нм (видимый свет) – такие вещества являются окрашенными. Поглощение может происходить и в других областях электромагнитного спектра. В аналитической химии широко используется также ультрафиолетовая (200 – 400 нм) и инфракрасная (800 – 25000 нм) области спектра. Поглощение света веществами избирательно, а его интенсивность пропорциональна концентрации. Таким образом, на этой основе может быть осуществлен их качественный и количественный анализ.

Основные величины, характеризующие светопоглощение

Мерой количества излучения принято считать его **интенсивность (I)**, которая по физическому смыслу представляет количество энергии излучения, падающее на единицу поверхности в единицу времени.

Какова бы ни была интенсивность падающего света, вещество при данных условиях поглощает всегда одну и ту же долю энергии, т.е. отношение интенсивности падающего и прошедшего света при данных условиях постоянно.

При прохождении через раствор световой поток с начальной интенсивностью I_0 частично поглощается веществом ($I_{\text{погл}}$), а часть его отражается от границ раздела ($I_{\text{отр}}$), часть рассеивается ($I_{\text{расс}}$). Оставшаяся часть проходит через раствор (I). Таким образом, интенсивность падающего светового потока выражается уравнением:

$$I_0 = I + I_{\text{погл}} + I_{\text{отр}} + I_{\text{расс}} . \quad (6.1)$$

Обычно потерями излучения вследствие рассеяния можно пренебречь, а потери за счет отражения – компенсировать, тогда:

$$I_0 = I + I_{\text{погл}} . \quad (6.2)$$

Для количественной оценки поглощения используют пропускание (T) или поглощение (P):

$$T = I / I_0 \quad (6.3)$$

$$P = 1 - T . \quad (6.4)$$

Обычно величина T выражается в долях и изменяется от 0 до 1.

На практике чаще используют величину оптической плотности (A), которая представляет собой отрицательный десятичный логарифм пропускания:

$$- \lg T = \lg I_0 / I = A . \quad (6.5)$$

Теоретически величина оптической плотности может меняться от 0 до ∞ , однако рабочим диапазоном является область 0,05 – 2,0 единиц оптической плотности.

6.1.2. Закон светопоглощения

Основным законом светопоглощения является закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}, \quad (6.6)$$

где l – толщина поглощающего слоя раствора;

c – концентрация раствора;

ε – молярный коэффициент поглощения – величина, зависящая от природы вещества, температуры, растворителя и от длины волны падающего света.

Если концентрация вещества выражена в моль/л, а толщина слоя в см, то коэффициент ε называется молярным коэффициентом поглощения. Его величина может находиться в пределах от 0 до 10^5 , чем больше ε , тем ниже предел обнаружения вещества данным методом. Значение ε индивидуально для каждого вещества и не зависит от его концентрации.

С учетом выражения (6.5) уравнение (6.6) преобразуется в уравнение:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c. \quad (6.7)$$

Из уравнения (6.7) следует, что оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации вещества, поглощающего свет.

Физический смысл ε становится ясным, если принять $l = 1$ см и $c = 1$ моль/л, тогда $A = \varepsilon$. Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине светопоглощающего слоя 1 см.

Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив для монохроматического излучения. Для соблюдения закона необходимо также, чтобы при изменении концентрации вещества в растворе или других условий (рН, температуры и т.п.) не происходило химических превращений (гидролиз, ассоциация, полимеризация, комплексообразование и т.п.), т.е. чтобы сорт поглощающей свет частицы был постоянным.

Важным дополнением к закону Бугера-Ламберта-Бера является закон аддитивности оптической плотности. При наличии в растворе нескольких окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, каждое из них будет давать свой вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots A_n, \quad (6.8)$$

где A_1, A_2, A_3, A_n – оптические плотности веществ 1, 2 ... n.

С учётом уравнения (6.7) для одной и той же длины волны и толщины слоя получим:

$$A = l (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_n c_n) . \quad (6.9)$$

Таким образом, при данной длине волны оптическая плотность смеси компонентов равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов. Уравнение (6.9) положено в основу анализа многокомпонентных систем.

6.1.3. Спектр поглощения

Зависимость величины светопоглощения (T , A , ϵ или их логарифмов) от характеристики падающего света (длины волны λ , частоты или волнового числа ν) называют спектром поглощения. Способ изображения спектра зависит от поставленной задачи и свойств изучаемой системы.

Очень часто спектр поглощения представляют в виде графика $A = f(\lambda)$. Это простейший способ, так как значения A и λ можно фиксировать из показаний прибора. В автоматических спектрофотометрах зависимость оптической плотности от длины волны записывается автоматически.

Спектры поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра представляют собой кривую с одним или двумя, реже тремя максимумами (рис. 6.1.)

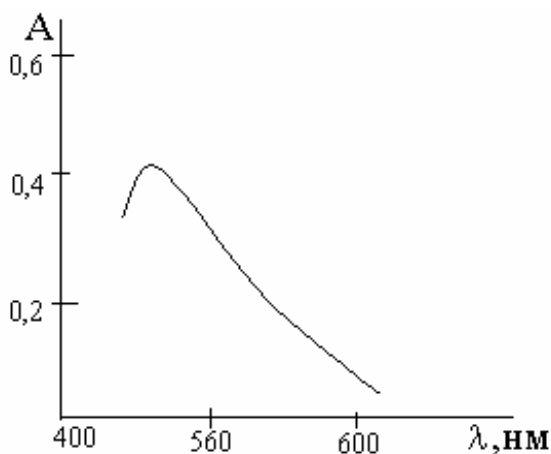


Рис. 6.1. Спектр поглощения $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

Спектр поглощения является фундаментальной характеристикой вещества, т.к. он связан со строением молекулы. Основными

характеристиками спектра, представляющими наибольший интерес с точки зрения аналитической химии, являются:

- 1) число максимумов (полос поглощения) и их положение по шкале длин волн (или частот);
- 2) интенсивность (высота) максимумов;
- 3) форма (ширина) полос поглощения.

Положение максимумов по шкале длин волн (рис. 6.2) зависит от механизма возбуждения молекулы: полосы в инфракрасной части спектра связаны с возбуждением вращательных и колебательных уровней энергии, полосы в видимом и ультрафиолетовом участках спектра – возбуждением главным образом электронных уровней.

Не все переходы в молекуле осуществляются на практике. Разрешенные переходы определяются так называемыми правилами отбора, указывающими, какие комбинации термов возможны и какие невозможны. Число полос будет, очевидно, определяться числом разрешенных переходов.

Из развиваемых представлений следует, что воспринимаемый на глаз цвет вещества является результатом возбуждения электронных уровней и электронных переходов в молекуле. Однако современная теория пока не всегда дает возможность предсказывать положение максимума с необходимой определенностью. Качественно можно ожидать, например, что чем более "рыхлой" является электронная оболочка, тем меньше энергии требуется для возбуждения и, следовательно, тем более длинноволновой будет полоса поглощения. В соответствии с этим фториды бесцветны, если бесцветен катион, а многие бромиды и иодиды окрашены (железа, висмута и др.); окрашенных сульфидов имеется больше, чем оксидов и т.д.

Форма максимума количественно характеризуется его полушириной (δ) - расстоянием по оси длин волн между половинными значениями максимального молярного коэффициента поглощения (рис. 6.2).

В подавляющем большинстве случаев спектры окрашенных соединений в растворе характеризуются довольно широкими полосами поглощения. Это связано с наложением колебательно-вращательных переходов на электронный переход, а также с сильным влиянием молекул растворителя на энергетические уровни.

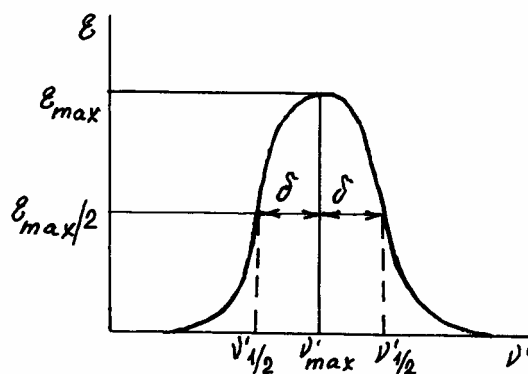


Рис. 6.2. Полоса поглощения

Высота максимума (ϵ_{\max}) (рис. 6.2) зависит от вероятности электронного перехода. Чем больше вероятность перехода, тем выше максимум, т.е. тем больше величина молярного коэффициента поглощения ϵ . Наиболее вероятны разрешенные переходы, наименее вероятны – запрещенные.

В абсорбционной спектроскопии разрешенными являются:

1. Переходы от одного атома к другому (полосы переноса заряда). Часто эти полосы связаны с переносом электрона с р-орбитали лиганда на d-орбиталь центрального иона и наоборот. Более правильно говорить о переносе электрона между молекулярными орбиталями, локализованными у разных атомов. Интенсивные полосы в спектре, появившиеся в результате такого рода переходов, имеют молярный коэффициент поглощения порядка 10^4 и более. К ним относятся многие $\pi - \pi^*$ и $n - \pi^*$ переходы. Переносом заряда можно объяснить, например, интенсивную окраску ионов MnO_4^- и CrO_4^{2-} и многих других.

2. Переходы с изменением орбитального квантового числа на 1, т.е. $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$ и т.д. Это внутриатомные переходы, при которых не затрагивается связь между атомами. Данные переходы характеризуются значениями ϵ порядка $n \cdot 10^2$.

Запрещенными являются переходы без изменения орбитального квантового числа. Однако при определенных условиях запрещенные переходы иногда реализуются, но значение ϵ для них характеризуется величиной, редко превышающей 100.

6.1.4. Выбор оптимальных условий количественного анализа для спектрофотометрии

1. Выбор рабочей длины волны.

Оптимальную длину волны выбирают с помощью спектров поглощения в координатах $A - \lambda$. Выбирают длину волны, обеспечивающую следующие условия: а) достаточно большое

светопоглощение данным веществом; б) высокую чувствительность рецептора к данному виду излучения; в) воспроизводимость результатов при небольших отклонениях в длине волны.

2. Выбор размера кюветы.

Уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера показывает, что чем больше толщина слоя, тем больше оптическая плотность и, следовательно, тем более чувствительным будет определение при прочих равных условиях. Однако с увеличением толщины слоя (длины оптического пути) возрастают потери на рассеяние света, особенно при работе с растворами. Кюветы с толщиной слоя большей, чем 5 см, для фотометрии растворов обычно не применяются. Если позволяют условия, лучше выбрать кювету с толщиной слоя 1 см.

3. Расчет концентрации определяемого вещества для приготовления анализируемого раствора.

Концентрация определяемого вещества в конечном растворе должна быть такой, чтобы оптическая плотность раствора находилась в пределах $A = 0,2 \div 0,8$. Доказано, что оптимальное значение оптической плотности равно 0,44. В этом случае относительная погрешность определения концентраций на всех типах приборов будет минимальной. Тогда значение оптимальной концентрации определяемого вещества в растворе находят из уравнения:

$$C_{opt} = \frac{0,44}{\varepsilon \cdot l} . \quad (6.10)$$

Например, молярный коэффициент поглощения комплекса никеля с диметилглиоксимом равен $1,3 \cdot 10^4$. При толщине поглощающего слоя в 1 см значение оптимальной концентрации равно:

$$C_{opt} = \frac{0,44}{1,3 \cdot 10^4 \cdot 1} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Зная требуемую концентрацию окрашенного вещества, рассчитывают навеску образца, необходимую для фотометрического определения.

6.1.5. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии

Несмотря на многообразие и различную степень сложности приборов абсорбционной спектроскопии, все они имеют несколько основных узлов, назначение которых одинаково для приборов любого

типа. Таких узлов четыре: источник излучения (возбуждения), монохроматизатор, абсорбционная ячейка и приемник излучения (рецептор).

Источник излучения. Его тип зависит от области спектра, которая используется в анализе. В видимой области это обычно лампа накаливания, дающая излучение с длиной волны 350 – 1000 нм. В УФ – области используются водородная и ртутная лампы; первая дает сплошной спектр в диапазоне 200 – 400 нм, вторая – линейчатый спектр с линиями строго определенной длины волны – 254; 302; 334 нм и др. Ртутная лампа часто используется для калибровки прибора. В ИК – области источники возбуждения дают собственное излучение лишь после накаливания их при пропускании электрического тока. Чаще всего применяется штифт Нернста – столбик, спрессованный из оксидов редкоземельных элементов, или глобар – столбик из карборунда (SiC). В современных приборах для этой цели используются стержни из специальной керамики.

Монохроматизатор служит для выделения узкого участка из сложного потока излучения. Простейшим монохроматизатором являются светофильтры – это стеклянные пластинки, окрашенные в тот или иной цвет. Это так называемые абсорбционные светофильтры. Они поглощают большую часть спектра и пропускают излучение с длинами волн в сравнительно узком интервале – $30 \div 50$ нм (полоса пропускания). Интерференционные светофильтры более эффективны, их полоса пропускания составляет $5 \div 10$ нм. В паспорте любого фотометрического прибора приводятся характеристики прилагаемых светофильтров.

Более совершенными монохроматизаторами являются призмы. Материал для изготовления призм выбирается в зависимости от области спектра, в которой проводят измерения. В приборах, предназначенных для работы в видимой области, применяются призмы из стекла, в УФ области – из кварца, а для ИК – области призмы изготавливаются из NaCl, KCl, AgCl, LiCl, CaF₂ и др.

Наконец, в качестве монохроматизаторов используются также дифракционные решетки. Приборы с дифрешетками значительно дороже, однако с их помощью достигается высокая степень монохроматичности и, следовательно, более высокая точность. Кроме того, дифракционные решетки можно применять в тех областях спектра, для которых трудно подобрать материал для призм.

Приемником излучения в абсорбционной спектроскопии может использоваться глаз (визуальные методы) или фотоэлементы (фотоэлектрические методы). В инфракрасной области рецепторами являются термопары, болометры и т.д.

Абсорбционная ячейка представляет собой кювету, в которую помещается анализируемый раствор или газ. Выбор материала для кювет также зависит от области спектра, в которой проводятся измерения.

Наиболее распространенными в абсорбционной спектроскопии приборами являются фотоэлектроколориметры (ФЭК) и спектрофотометры (СФ). Основное различие между ними заключается в типе монохроматизатора: у ФЭКов их роль выполняют разного рода светофильтры, а у спектрофотометров – призмы и диффрешетки. Приборы второй группы дороже по стоимости, но обеспечивают измерения в более широком спектральном интервале и дают большую точность измерений. Основной моделью отечественных фотоэлектроколориметров является в настоящее время прибор типа КФК, имеющий также ряд модификаций. Более совершенные модели приборов на основе КФК имеют микропроцессорную систему обработки информации (КФК-2МП), устройство для термостатирования кювет (МКМФ-02) и термопечатающее устройство для выхода результатов измерения на бумажную ленту (КФК-3). С оптической схемой и порядком работы КФК каждый студент ознакомится при выполнении лабораторных работ.

6.1.6. Приемы и методы, используемые в фотометрических измерениях

После того, как выбрана реакция для фотометрического анализа, рассчитана навеска и определены условия фотометрирования, необходимо выбрать способ определения концентрации анализируемого вещества.

Существует несколько методов, позволяющих определить содержание веществ. Выбор способа зависит от требований точности и скорости проведения анализа, от наличия приборов, а также от ряда других факторов. Все методы можно разделить на две группы – визуальные и инструментальные.

Визуальные методы – метод стандартных серий, метод колориметрического титрования, метод разбавления и т.д. – применяются для ориентировочных анализов и оправдывают себя при серийных определениях. Они не дают высокой точности, погрешность достигает 15 – 20 %, но просты, доступны в любых условиях, отличаются быстротой выполнения и не требуют подчинения закону Бугера-Ламберта-Бера.

Инструментальные методы основаны на измерении оптической плотности с использованием приборов.

Определение концентрации анализируемого вещества в растворе может производиться различными методами:

1. С помощью молярного коэффициента поглощения (метод молярного свойства).

Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и вычисляют концентрацию определяемого вещества по формуле:

$$c_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l} . \quad (6.11)$$

Молярный коэффициент поглощения ε берут из справочника или определяют в тех же условиях, измеряя оптическую плотность для серии стандартных растворов и в дальнейшем усредняя эти величины:

$$\varepsilon = \frac{A_{cm}}{l \cdot c_{cm}} . \quad (6.12)$$

2. С помощью одного стандартного раствора.

Измеряют оптическую плотность стандартного раствора $A_{ст} = \varepsilon l c_{ст}$, затем – анализируемого раствора $A_x = \varepsilon l c_x$, далее выражают величину ε из первого и второго уравнений и приравнивают оба выражения:

$$\frac{A_{cm}}{l \cdot c_{cm}} = \frac{A_x}{l \cdot c_x} . \quad (6.13)$$

Следовательно,
$$c_x = c_{cm} \frac{A_x}{A_{cm}} . \quad (6.14)$$

Ограничения указанных методов связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и обязательным подчинением анализируемой системы закону Бугера-Ламберта-Бера, по крайней мере, в области исследуемых концентраций.

3. С помощью градуировочного графика.

Готовят не менее трех стандартных растворов с различной концентрацией определяемого элемента и измеряют их оптические плотности. По этим данным строят градуировочный график в координатах $A - c$ (рис. 6.3).

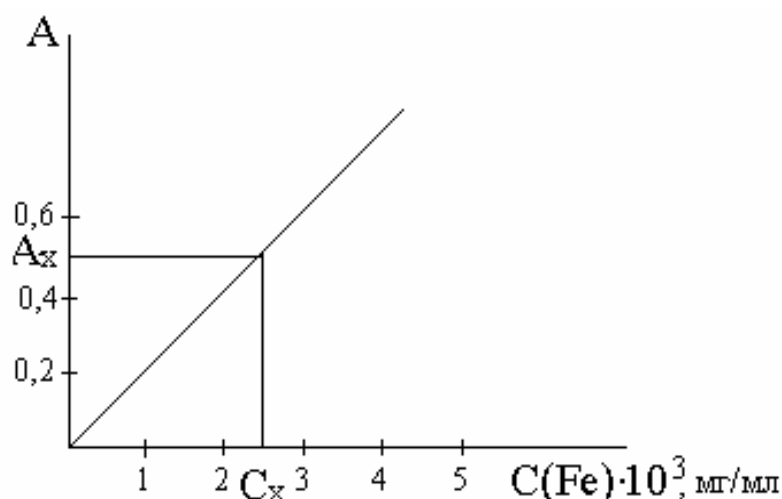


Рис. 6.3. Градуировочный график для определения железа в виде $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора (A_x) и по градуировочному графику находят концентрацию элемента в анализируемом растворе. Рассчитывают количество вещества в пробе, учитывая все произведенные разбавления. Обязательное условие метода – построение градуировочного графика и измерение стандартных и анализируемого растворов должно проводиться в одних и тех же условиях. Ограничения метода связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом влияния так называемых "третьих" компонентов, т.е. компонентов, которые находятся в пробе, сами не определяются, но на результат могут влиять.

4. Метод добавок.

Заключается он в следующем. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot c_x. \quad (6.15)$$

Затем в другую колбу берут то же количество исследуемого вещества и добавляют известное количество стандартного раствора определяемого вещества. Измеряют оптическую плотность полученного раствора:

$$A_{x+ст} = \varepsilon \cdot l \cdot (c_x + c_{ст}). \quad (6.16)$$

Составляют соотношение:

$$\frac{A_x}{A_{x+cm}} = \frac{c_x}{c_x + c_{cm}}, \quad (6.17)$$

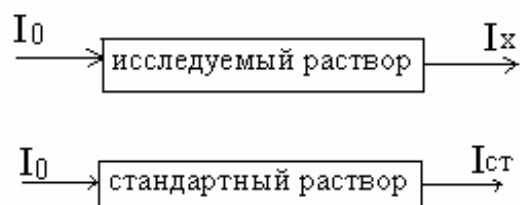
тогда
$$c_x = c_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}.$$

Метод добавок возможен также в графическом варианте (см. учебник [1] с. 80).

Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние "третьих" компонентов.

5. Метод дифференциальной фотометрии.

Этим методом пользуются для достаточно концентрированных растворов, когда оптическая плотность велика ($A > 1,3$) и разбавить раствор нельзя ввиду возможного изменения состава окрашенных частиц. Кроме того, всякое дополнительное разбавление увеличивает погрешность определения. Применение метода дифференциальной фотометрии позволяет сохранить, а иногда и увеличить точность определения по сравнению с обычной фотометрией. Один из вариантов метода заключается в следующем. В одну кювету помещают исследуемый раствор, в другую – стандартный раствор определяемого вещества (раствор сравнения).



Запишем выражение для T в первой и второй кювете:

$$\frac{I_x}{I_0} = T_x \quad ; \quad \frac{I_{cm}}{I_0} = T_{cm}. \quad (6.18)$$

Отношение $T_x/T_{cm} = T_{отн}$ - есть относительный коэффициент пропускания, $-\lg T_{отн} = A_{отн}$ - относительная оптическая плотность. Тогда

$$A_{отн} = -\lg \frac{T_x}{T_{cm}} = -\lg T_x + \lg T_{cm} = A_x - A_{cm}, \quad (6.19)$$

$$A_{\text{отн}} = \varepsilon \cdot l \cdot c_x - \varepsilon \cdot l \cdot c_{\text{ст}} = \varepsilon \cdot l \cdot c_x - \text{const.} \quad (6.20)$$

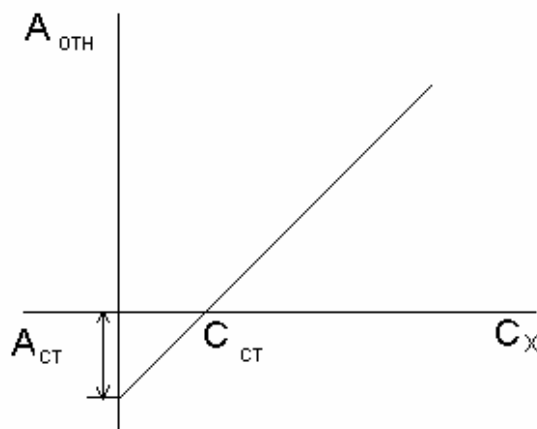


Рис. 6.4. Градуировочный график для дифференциальной фотометрии

Следовательно, градуировочный график, построенный в координатах "относительная плотность – концентрация определяемого вещества", будет представлять собой прямую, отсекающую некоторый отрицательный отрезок на оси ординат, соответствующий оптической плотности стандартного раствора, помещенного в кювету сравнения (рис. 6.4).

Для построения графика берут как минимум 4 стандартных раствора. Первый из них – с наименьшей концентрацией – помещают в кювету сравнения и измеряют значения $A_{\text{отн}}$ трех последующих растворов.

6.1.7. Фотометрическое определение смеси двух окрашенных веществ

Если в растворе находятся одновременно два окрашенных вещества, то во многих случаях можно без предварительного разделения определить содержание каждого из них, используя те или иные приемы.

Выбор способа определения зависит от спектров поглощения индивидуальных компонентов смеси. Поэтому анализ всегда начинают с того, что готовят растворы индивидуальных веществ, входящих в состав смеси, и снимают кривые светопоглощения, которые помещают на одном графике. Общий вариант расположения кривых по отношению друг к другу приведен на рис. 6.5.

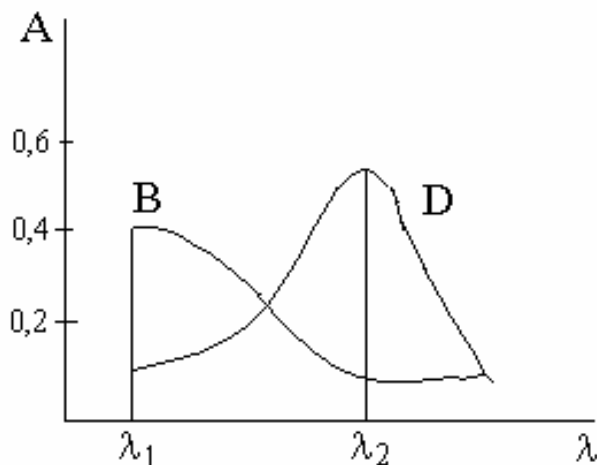


Рис. 6.5. Спектры поглощения веществ В и D

Выбирают две длины волны, соответствующие максимальной положительной разнице (λ_1) и максимальной отрицательной разнице (λ_2) в светопоглощении веществ В и D. При этих длинах волн измеряют оптические плотности раствора, содержащего смесь В и D – A_1 и A_2 – и составляют систему уравнений:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_{\lambda_1}(B) + A_{\lambda_1}(D) = \varepsilon_{\lambda_1}(B)c(B)l + \varepsilon_{\lambda_1}(D)c(D)l; \\ A_2 &= A_{\lambda_2}(B) + A_{\lambda_2}(D) = \varepsilon_{\lambda_2}(B)c(B)l + \varepsilon_{\lambda_2}(D)c(D)l. \end{aligned} \quad (6.21)$$

Для решения этой системы необходимо знать ε (В) и ε (D) при двух длинах волн – λ_1 и λ_2 . Их определяют экспериментально, для чего готовят стандартные растворы отдельных компонентов и измеряют их оптические плотности при λ_1 и λ_2 . Затем вычисляют молярные коэффициенты поглощения веществ В и D по формулам:

$$\varepsilon_{\lambda_1} = \frac{A_{cm}(\lambda_1)}{lc_{cm}} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{\lambda_2} = \frac{A_{cm}(\lambda_2)}{lc_{cm}}. \quad (6.22)$$

Найденные значения подставляют в систему уравнений (6.21), решая которую находят c (В) и c (D).

В некоторых случаях в спектрах поглощения можно выделить участки, в которых поглощает только один компонент из двух, а светопоглощением второго можно пренебречь ($A < 0,05$). Тогда возможен графический путь для нахождения концентраций компонентов смеси. Примером такого случая может служить определение дихромат- и

перманганат-ионов при совместном присутствии, а также определение железа в присутствии никеля (описания этих работ приведены в лабораторном практикуме). Наконец, в самом простом случае кривые светопоглощения двух веществ нигде не накладываются друг на друга, и тогда задача решается с помощью метода градуировочного графика (примером является работа "Определение железа и никеля при совместном присутствии", описание которой также приведено в лабораторном практикуме).

6.2. Нефелометрия и турбидиметрия

Методы нефелометрии и турбидиметрии предназначены для анализа суспензий или мутных сред. Если через кювету, наполненную суспензией, пропускают свет, то часть его будет отражена, часть поглощена, а часть рассеяна взвешенными частицами во всех направлениях.

В методе турбидиметрии измеряют интенсивность света, прошедшего через мутный раствор, другими словами, измеряют оптическую плотность суспензии. Основным законом светопоглощения является закон Бугера-Ламберта-Бера. В связи с этим методика турбидиметрических определений и приборы аналогичны методике и приборам обычных фотометрических определений.

В методе нефелометрии измеряют интенсивность света, рассеянного взвешенными частицами. Интенсивность потока рассеянного света подчиняется уравнению Рэлея:

$$I_r = I_0 \left[F \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right], \quad (6.23)$$

где I_r и I_0 – интенсивности соответственно рассеянного и падающего света; F – функция, зависящая от показателей преломления частиц в растворе; N – общее число рассеивающих частиц в данном объеме; V – объем частицы;

λ – длина волны падающего света;

r – расстояние до наблюдателя;

β – угол между направлениями падающего и рассеянного света.

После объединения постоянных величин уравнение Рэлея можно записать в виде:

$$I_r = I_0 \cdot k \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4}. \quad (6.24)$$

Из этого уравнения видно, что интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу взвешенных частиц и среднему их объему и обратно пропорциональна длине волны падающего света.

При нефелометрических определениях сравнивают светорассеяние одинаково приготовленных суспензий одного и того же вещества на одном и том же приборе. Поэтому все величины, зависящие от типа выбранной суспензии (F , V) и от типа прибора (r , β , λ), остаются постоянными. Весьма существенно при приготовлении мутных растворов сохранять постоянный объем частиц V . Эта величина зависит от концентрации исходных растворов, порядка и скорости смешивания, температуры, времени существования суспензии, присутствия посторонних веществ, защитных коллоидов и т.д. Поэтому для обеспечения достаточной точности нефелометрических определений необходимо все указанные условия получения суспензий сохранять строго стандартизированными и одинаковыми.

Заменив в уравнении Рэлея число частиц N на концентрацию (c) вещества и объединив постоянные величины, получают:

$$I_r = I_0 \cdot k \cdot c; \quad I_r/I_0 = k \cdot c = T_{\text{каж}}, \quad (6.25)$$

где $T_{\text{каж}}$ – кажущийся коэффициент пропускания.

В отличие от коэффициента пропускания T , фигурирующего в законе Бугера-Ламберта-Бера, $T_{\text{каж}}$ связано с концентрацией вещества в мутном растворе прямо пропорциональной зависимостью.

Кажущаяся оптическая плотность $A_{\text{каж}} = -\lg T_{\text{каж}}$ или, с учетом (6.25):

$$A_{\text{каж}} = -\lg k - \lg c = \text{const} - \lg c. \quad (6.26)$$

Поэтому график, построенный в координатах $A_{\text{каж}} - c$, будет нелинейным. Для работы по методу градуировочного графика лучше использовать линейные зависимости в координатах $A_{\text{каж}} - (-\lg c)$ или $T_{\text{каж}} - c$.

На практике пользуются градуировочными графиками в различных координатах (рис. 6.6).

Метод градуировочного графика является основным приемом в нефелометрии.

Наиболее распространенным, но несколько устаревшим прибором для нефелометрических определений является нефелометр с визуальной регистрацией. Более современными являются абсорбциометры-нефелометры и фотоэлектроколориметр типа КФК.

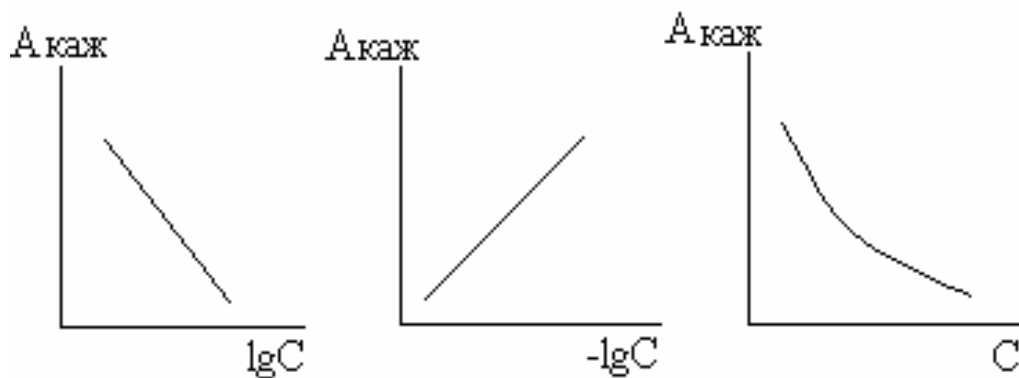


Рис. 6.6. Градуировочные графики для метода нефелометрии

Для турбидиметрических определений используются фотоэлектроколориметры типа КФК, устройство которых описано в лабораторном практикуме, а также фотометр ЛМФ-72.М.1.

Методами нефелометрии и турбидиметрии могут быть определены различные ионы в растворе, например, Ba^{2+} и SO_4^{2-} , Ag^+ и Cl^- , Zn^{2+} , которые осаждаются соответственно в виде BaSO_4 , AgCl , $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Рассматриваемые методы нельзя отнести к числу самых чувствительных и точных физико-химических методов, однако они успешно используются в тех случаях, когда применение других методов по тем или иным причинам затруднено (отсутствуют цветные реакции и т.п.). К достоинствам методов нефелометрии и турбидиметрии можно отнести быстроту анализа и доступность приборов.

6.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Принцип этого метода астрономам известен уже около полутора веков, однако как метод аналитической химии он берет свое начало с 1955 года и его автором считают австралийского исследователя Уолша. Сущность заключается в следующем.

Анализируемый образец нагревают до высокой температуры. При этом вещество переходит в атомное состояние. Однако атомы вещества остаются невозбужденными в отличие от пламенной эмиссионной спектроскопии, т.к. им для этого не хватает энергии. Если теперь на атомы направить излучение, энергия которого достаточна для возбуждения, атомы перейдут в возбужденное состояние за счет поглощения квантов света. Длина волны поглощаемого света индивидуальна для каждого вещества, а интенсивность поглощения пропорциональна числу атомов, т.е. количеству вещества в пробе.

Приборы для атомно-абсорбционного анализа (ААА) называются атомно-абсорбционными спектрофотометрами. Принципиальная схема прибора приведена на рис. 6.7. В качестве источника возбуждения (1)

используют обычно лампу с полым катодом (ЛПК). Катод такой лампы содержит определяемый элемент. Благодаря этому, спектр излучения лампы содержит резонансную частоту определяемого элемента, которая затем и поглощается анализируемым образцом. Интенсивность линии излучения данного элемента принимают за 100 % и измеряют ее уменьшение вследствие поглощения атомами определяемого вещества. Лампы могут быть и многоэлементные, когда катод содержит не один, а 2-3 элемента.

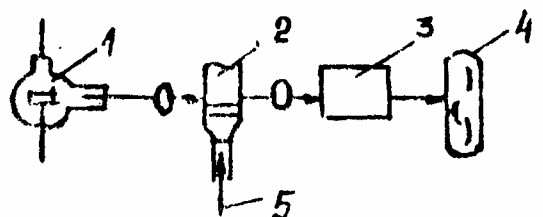


Рис. 6.7. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:
1 – источник возбуждения; 2 – пламя; 3 – монохроматизатор; 4 – приемник света; 5 – анализируемый раствор

В качестве атомизатора чаще всего используется пламя горелки (2), температура которого зависит от состава горючей смеси и составляет в среднем 2000-2500 °С. Для получения более высоких температур используют смесь кислорода с закисью азота (3600 °С). Для атомизации труднодиссоциирующих образцов используют другие типы атомизаторов – графитовую кювету, лазер и др.

Монохроматизатор (3) выбирают в зависимости от спектра и особенностей анализа. Могут применяться светофильтры, призмы и дифракционные решетки.

В качестве рецепторов (4) используются обычно фотоэлементы или фотоумножители. Сигнал соответствующим образом преобразуется и записывается на ленте самописца.

Количественный атомно-абсорбционный анализ основан на следующем.

В равновесных условиях в пламени число атомов, находящихся при температуре T в основном (N_0) и возбужденном (N_i) состоянии, выражается следующим соотношением:

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (6.27)$$

где g_i и g_0 – статистические веса возбужденного (N_i) и основного (N_0) состояний;

$h\nu$ - энергия кванта, поглощаемая и излучаемая при переходе из одного энергетического состояния в другое;

k – постоянная Больцмана;

T – температура.

Величина поглощения резонансного излучения пропорциональна числу атомов, находящихся в поглощающем слое. Зависимость между ослаблением интенсивности источника света и концентрацией вещества аналогична закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 e^{-klc}, \quad (6.28)$$

где I_0 – интенсивность резонансного излучения;

I – интенсивность излучения, прошедшего поглощающий слой;

k – коэффициент поглощения света в центре линии поглощения;

c – концентрация поглощающего слоя;

l – толщина поглощающего слоя ("толщина" пламени).

Концентрацию вещества можно находить разными способами. Самый точный из них – метод градуировочного графика. Простейшие преобразования уравнения (6.28) приводят к выражению:

$$-\lg \frac{I}{I_0} = A = klc. \quad (6.29)$$

Следовательно, градуировочный график, построенный в координатах оптическая плотность – концентрация, имеет вид прямой линии, проходящей через начало координат. Однако в некоторых случаях линейность может нарушаться. Поэтому для построения графика берут обычно 4-5 точек.

Метод сравнения заключается в том, что измеряют оптическую плотность стандартного раствора, который по составу и концентрации близок к испытуемому. Затем в тех же условиях измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. Тогда:

$$\frac{c_x}{c_{cm}} = \frac{A_x}{A_{cm}}. \quad (6.30)$$

Отсюда вычисляют c_x .

Метод добавок часто применяется в атомно-абсорбционном анализе. Сущность его описана в предыдущем разделе (6.1).

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии обладает рядом достоинств. Аналитические характеристики его таковы:

1) погрешность определения составляет 1 – 4 % в зависимости от определяемой концентрации;

2) предел обнаружения $0,1 \div 0,005$ мкг/мл. Это позволяет работать с малыми объемами раствора ($3 \div 5$) мкл;

3) избирательность метода очень высока, так как поглощаются только резонансные линии. Поэтому часто можно вести определение без предварительного отделения сопутствующих элементов. Однако существенное значение имеет величина общего солевого фона – она не должна превышать 0,1 г/л.

К достоинствам атомно-абсорбционного анализа относится также и то, что здесь не предъявляется очень жестких требований к условиям получения плазмы, как в эмиссионной спектроскопии. Это связано с тем, что атомы находятся в плазме в основном в невозбужденном состоянии, и их число сравнительно мало изменяется при небольших колебаниях температуры.

Атомно-абсорбционный анализ нашел широкое применение. В принципе этим методом можно определить любой элемент, если его резонансная линия находится в области спектра, в которой работает прибор, и если элемент может быть атомизирован. В настоящее время известны методики определения более 70 элементов в сплавах, реактивах, чистых металлах, почвах, золе растений, водах и т.д.

6.4. Эмиссионная спектроскопия

Методы эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого газообразными атомами вещества.

6.4.1. Происхождение атомных эмиссионных спектров

Чтобы атом элемента излучал свет, необходимо сообщить ему определенную энергию, что достигается, например, путем сильного нагревания или столкновения с быстролетающими электронами. Вследствие этого атом переходит в возбужденное состояние, т.е. происходит переход электронов атома с нормального уровня на один из более высоких энергетических уровней – E_1 , E_2 и т.д.

Через очень короткое время (около 10^{-8} с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия излучается в виде светового кванта $h\nu$:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{hc}{\lambda} = h\nu, \quad (6.31)$$

где h – постоянная Планка; C – скорость света в вакууме; λ – длина волны излучения; ν – частота излучения.

В связи с тем, что атомы могут обладать только строго определенными дискретными запасами внутренней энергии E_0, E_1, E_2 и т.д. и не могут иметь какую-либо промежуточную энергию, атомные эмиссионные спектры имеют линейчатый характер.

Число и положение спектральных линий определяется числом и положением энергетических уровней или термов атома. Чем больше валентных электронов в атоме и чем больше его атомная масса, тем сложнее его эмиссионный спектр.

Вероятность осуществления отдельных переходов, определяемая на основе так называемых правил отбора, обуславливает, в свою очередь, интенсивность излучаемых спектральных линий.

Наибольшая вероятность перехода соответствует наибольшей интенсивности спектральной линии. Такие линии называются резонансными. Именно они наиболее часто используются в качественном эмиссионном анализе. Для целей анализа используются наиболее яркие спектральные линии, которые часто называют аналитическими.

6.4.2. Основные узлы спектральных приборов

Приборы эмиссионной спектроскопии предназначены как для получения спектров, так и для их расшифровки. В ряде случаев эти функции совмещаются в одном аппарате.

Приборы для получения спектров имеют следующие основные узлы: 1) источник возбуждения; 2) диспергирующий элемент; 3) рецептор (приемник света). В спектральных приборах имеются также дополнительные оптические устройства, предназначенные для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей и т.д.

Источник возбуждения. Он предназначен для перевода пробы из конденсированной фазы в парообразную и возбуждения спектра парообразной фазы. Источник возбуждения должен обеспечивать необходимую яркость линии и быть достаточно стабильным.

Наибольшее применение в качестве источников возбуждения получили пламя, электрическая дуга и искра.

Пламя газовой горелки дает достаточно яркий и стабильный спектр. Метод с использованием пламени в качестве источника возбуждения называется пламенной эмиссионной спектроскопией.

Электрическая дуга – это разряд при сравнительно большой силе тока (5-7 А) и небольшом напряжении (50-80 В). В дуговом разряде достигается температура до 7000°C , поэтому в ней удастся получить спектр почти всех элементов. Дуговые спектры достаточно яркие, однако

интенсивность линий нестабильна во времени. Эти спектры используются в основном в качественном и полуколичественном анализе.

Электрическая искра является наиболее универсальным средством возбуждения. В искровом разряде развивается температура до 10000 °С, поэтому в искре получаются спектры всех элементов. Искровые спектры достаточно стабильны и используются преимущественно для количественного анализа.

Диспергирующий элемент. Это главный узел спектрального прибора, который в значительной степени определяет его аналитические возможности. Назначение его – разложить сложное излучение на монохроматические составляющие, т.е. получить спектр. В качестве диспергирующего элемента используют призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства. Наибольшее распространение в аналитической практике получили призмные спектральные приборы. Для работы в ультрафиолетовой области спектра применяют призмы из кварца, а в видимой и ближней инфракрасной области – стеклянные призмы.

Приемники света (рецепторы). В качестве приемников света используют глаз, фотоэлементы и фотопластинки. Визуальное наблюдение спектров излучения применяется в приборах для качественного и полуколичественного анализа. Фотоэлементы, т.е. устройства, преобразующие световую энергию в электрическую, применяются в высокопроизводительных спектральных приборах (автоматических и полуавтоматических).

Наиболее широко распространенными приборами спектрально-аналитических лабораторий являются кварцевые спектрографы, в которых рецептором служит фотопластинка. С помощью этих приборов получают спектры в области длин волн 200-600 нм.

Отснятая, проявленная и закрепленная фотопластинка характеризуется почернением (S):

$$S = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (6.32)$$

где I_0 - интенсивность света, прошедшего через незасвеченное место фотопластинки;

I - интенсивность света, прошедшего через затемненное (засвеченное) место фотопластинки.

Почернение (S) связано с освещенностью (E) уравнением:

$$S = \gamma \lg Et - j, \quad (6.33)$$

где γ -фактор контрастности фотопластинки;

t - время экспозиции (выдержка);

j – инерция фотопластинки.

При фотографировании спектров излучения освещенность E можно рассматривать как интенсивность спектральной линии I , т.е. $E = I$. Тогда уравнение (6.33) примет вид:

$$S = \gamma \lg I + \lg T - j. \quad (6.34)$$

При постоянной выдержке последние два слагаемых правой части этого уравнения постоянны, поэтому уравнение (6.34) преобразуется в:

$$S = \gamma \lg I + \text{const}. \quad (6.35)$$

Полученное уравнение называют уравнением фотопластинки, в соответствии с которым почернение есть функция свойств фотопластинки (γ) и интенсивности спектральной линии (I).

6.4.3. Качественный спектральный анализ

Основой качественного спектрального анализа является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линий.

Общее число линий в спектре многих элементов очень велико, однако нет необходимости определять длины волн всех спектральных линий. Для целей качественного анализа достаточно установить наличие или отсутствие в спектре так называемых аналитических или "последних" линий. При уменьшении содержания элемента в пробе интенсивность линий этого элемента в спектре пробы будет уменьшаться, некоторые линии исчезнут, и число линий сократится. При этом наиболее характерные для данного элемента спектральные линии исчезают в последнюю очередь, отсюда и название – "последние" линии.

"Последние" линии хорошо изучены, их длины волн и интенсивности сведены в специальные таблицы и спектральные атласы.

Расшифровывают спектры, снятые на фотопластинке, и определяют длину волны спектральных линий с помощью спектров сравнения, чаще всего спектров железа, имеющих характерные группы линий в разных областях длин волн.

Практически с помощью измерительного микроскопа находят расстояния a_1 и a_2 между исследуемой линией и двумя wybranными линиями в спектре железа λ_1 и λ_2 . Затем рассчитывают длину волны исследуемой линии в ангстремах по формуле:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{a_1}{a_1 + a_2}. \quad (6.36)$$

Аналогичным образом находят длины волн еще нескольких неизвестных линий, после чего производят их идентификацию (отождествление), т.е.

узнают, каким элементам они соответствуют. При этом используют таблицы спектральных линий.

Качественный анализ можно провести также с помощью спектропроектора. В этом случае совмещают изображение спектра, снятого на фотопластинке, с линиями спектра железа, приведенными в специальных планшетах, и сразу получают предварительную информацию о качественном составе образца.

Окончательный вывод о наличии данного элемента в обоих вариантах качественного анализа контролируют по последним линиям. При этом необходимо учесть то, что в связи с большой чувствительностью спектрального анализа можно переоткрыть те или иные элементы, попавшие в пробу в результате случайных загрязнений (например, во время снятия спектра).

6.4.4. Количественный спектральный анализ

Методы количественного спектрального анализа основаны на том, что интенсивность спектральных линий пропорциональна концентрации элемента в пробе. Из-за большой сложности процессов, протекающих при возбуждении пробы в плазме, строгой теоретической зависимости интенсивности от концентрации еще не дано.

Наибольшее распространение получило эмпирическое уравнение Ломакина:

$$I = ac^b, \quad (6.37)$$

где a – коэффициент, зависящий от параметров возбуждения и ряда других факторов;

b – коэффициент самопоглощения, учитывающий поглощение квантов света невозбужденными атомами.

После логарифмирования уравнение имеет вид:

$$\lg I = \lg A + b \lg c. \quad (6.38)$$

Коэффициент самопоглощения b зависит от концентрации элемента в пробе, численно $b \leq 1$. Нередко коэффициент b сохраняет постоянство в довольно широком интервале концентраций.

В связи с тем, что интенсивность спектральных линий зависит также от условий перевода пробы в парообразное состояние и возбуждения (коэффициент a), аналитические определения на основе абсолютной интенсивности линий недостаточно точны. Поэтому, как правило, используют относительную интенсивность линий:

$$I_{отн} = \frac{I_{пр}}{I_{осн}}, \quad (6.39)$$

где $I_{пр}$ – интенсивность линии определяемого элемента (или примеси); $I_{осн}$ – интенсивность линии элемента, являющегося основой пробы и выполняющего роль внутреннего стандарта.

При выборе пары для количественного анализа руководствуются рядом требований к энергиям возбуждения спектральных линий, их длинам волн и интенсивностям:

- 1) энергия возбуждения линий соответствует $\Delta E \leq 1 \text{ эВ}$;
- 2) обе линии должны быть в одном участке спектра в пределах 10 нм ($\lambda_{пр} - \lambda_{осн} = 10 \text{ нм}$);
- 3) отношение интенсивностей линий примеси и основы должно находиться в пределах $0,1 \leq I_{пр}/I_{осн} \leq 10$. Такие линии называют гомологической парой. Если $I_{пр} = a' c_{пр}^{b'}$ и $I_{осн} = a'' c_{пр}^{b''}$, то

$$\frac{I_{пр}}{I_{осн}} = \frac{a'}{a'' \cdot c_{осн}^{b''}} c_{пр}^{b'} = a \cdot c_{пр}^b. \quad (6.40)$$

Таким образом, относительная интенсивность спектральной линии пропорциональна концентрации элемента в пробе. При правильном выборе гомологической пары она мало зависит от условий возбуждения.

Наибольшее распространение в практике имеют фотографические методы количественного спектрального анализа.

Записываем уравнение фотопластины (6.35) отдельно для линии примеси и линии основы:

$$S_{пр} = \gamma \lg I_{пр} + const, \quad (6.41)$$

$$S_{осн} = \gamma \lg I_{осн} + const. \quad (6.42)$$

Вычитая второе уравнение из первого, получим:

$$S_{пр} - S_{осн} = \Delta S = \gamma \lg \frac{I_{пр}}{I_{осн}}. \quad (6.43)$$

Объединяя уравнения (6.40) и (6.43), получаем:

$$\Delta S = \gamma \lg A + \gamma b \lg c_{пр}. \quad (6.44)$$

Это одно из основных уравнений фотографических методов количественного спектрального анализа. Оно показывает, что разность почернений линий гомологической пары зависит от условий возбуждения спектра (a), свойств фотопластины (γ) и от логарифма концентраций анализируемой примеси.

6.4.5. Метод трех эталонов

В этом методе на одной фотопластинке при одинаковых параметрах разряда и экспозиции фотографируются спектры трех эталонов и анализируемого образца. При этих условиях уравнение (6.44) значительно упрощается и принимает форму:

$$\Delta S = A + k \lg c, \quad (6.45)$$

где A и k – эмпирические константы.

Практически с помощью микрофотометра измеряют почернение линий определяемого элемента и основы, находят значение ΔS для трех эталонов и анализируемого образца и строят градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg c$. Спектры каждого эталона и образца фотографируются несколько раз, и для графика берут средние значения ΔS . С помощью графика по значению ΔS_x находят $\lg c_x$ и далее c_x .

Метод трех эталонов является наиболее точным методом количественного спектрального анализа. Существенным недостатком его является длительность и необходимость получать для каждой пластинки свой график.

6.4.6. Пламенная эмиссионная спектроскопия

Этот метод характеризуется высокой производительностью, быстротой и простотой выполнения анализа. Схема прибора – пламенного фотометра представлена на рис. 6.8. Фотометр имеет источник возбуждения (2) (газовая пламенная горелка), диспергирующий элемент (3) (обычно светофильтр) и приемник света – рецептор (4) (обычно фотоэлемент). Анализируемый раствор (1) вводится в пламя в виде аэрозоля.

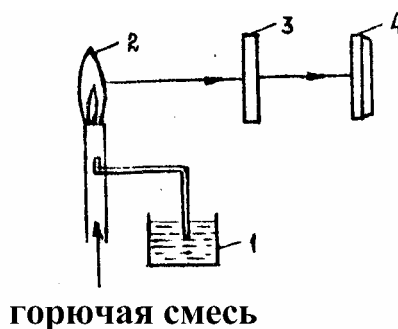


Рис. 6.8. Схема пламенного фотометра:

1 – анализируемый раствор; 2 – источник возбуждения;
3 – диспергирующий элемент; 4 – рецептор (фотоэлемент)

В пламени обычной газовой горелки температура составляет примерно 900°C , смесь водорода с кислородом и ацетилена с кислородом обеспечивает температуру до 3000°C .

При возбуждении пламенем получают более простые спектры, чем в дуге или искре. Это обстоятельство способствует увеличению надежности определений и облегчает анализ, однако число определяемых таким образом элементов невелико. С помощью фотометрии в пламени определяют свыше 40 элементов: щелочные и щелочно-земельные металлы, Ga, In, Tl, Cu, Mn, Ag и др.

Основным приемом анализа в пламенной эмиссионной спектроскопии является метод градуировочного графика. Этот график строится в координатах интенсивность спектральной линии – концентрация (рис. 6.9):

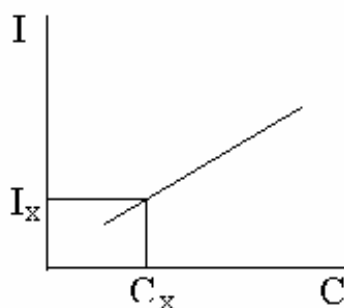


Рис. 6.9. Градуировочный график в методе эмиссионной фотометрии пламени

6.5. Люминесцентный анализ

Некоторые вещества и тела способны при обычной температуре излучать свет в результате воздействия ультрафиолетового или рентгеновского излучения, трения и т.д. Это явление носит название холодного свечения или люминесценции, если это свечение длится не менее чем 10^{-10} секунды, что превышает период световых колебаний.

В зависимости от характера энергии возбуждения различают несколько видов люминесценции. Наибольшее значение для аналитической химии имеет фотолюминесценция, т.е. свечение под действием лучистой энергии. Если свечение длится менее 10^{-9} с, т.е. прекращается практически с прекращением возбуждения, то это флуоресценция; если свечение продолжается значительное время (до нескольких часов) после прекращения возбуждения, его называют фосфоресценцией.

Явление люминесценции имеет электронную природу, что можно пояснить следующей схемой (рис. 6.10).

В результате поглощения кванта света электроны переходят на более высокие энергетические уровни. Затем за время $10^{-9} - 10^{-8}$ секунд система переходит на основной колебательный уровень V_0 возбужденного электронного состояния и далее с испусканием квантов света – на колебательные подуровни основного электронного состояния:



Люминесценцию вызывают переходы с низшего возбужденного уровня V_0 на уровни основного состояния N . Все другие переходы внутри возбужденного уровня V являются безизлучательными.

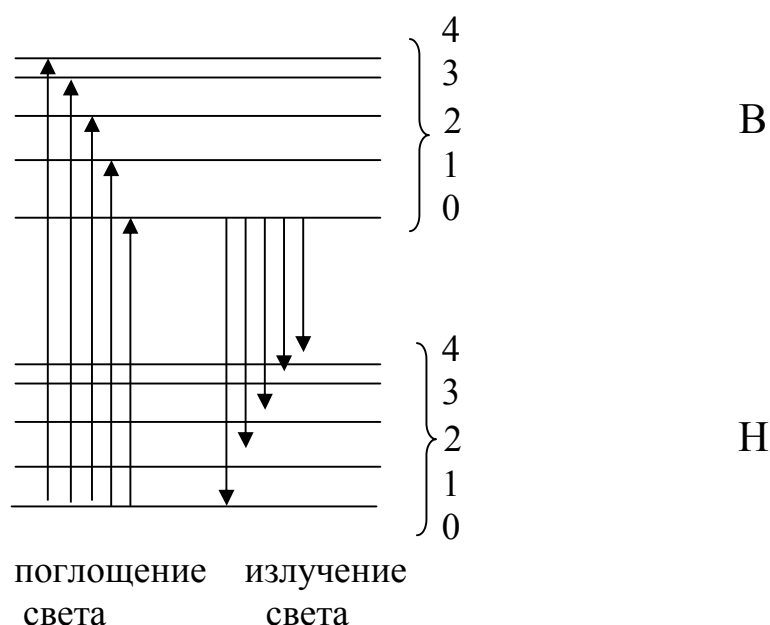


Рис. 6.10. Схема возникновения люминесценции молекул:

V – уровень возбужденного электронного состояния с соответствующими колебательными подуровнями V_0, V_1, V_2, V_3, V_4 ;

N – нормальный уровень основного электронного состояния с колебательными подуровнями N_0, N_1, N_2, N_3, N_4 .

Спектр люминесценции имеет вид широкой полосы, смещенной относительно полосы поглощения в сторону более длинных волн, т.е. $\lambda_{\text{погл}} (\text{max}) < \lambda_{\text{фл}} (\text{max})$ или $h\nu_{\text{погл}} (\text{max}) > h\nu_{\text{фл}} (\text{max})$ (так называемое Стоксово смещение).

Чем больше Стоксово смещение, тем надежнее результат анализа.

Основной закон люминесценции имеет вид:

$$I_{\text{фл}} = kI_0 B_{\text{кв}} (1 - 10^{-alc}), \quad (6.46)$$

где $I_{\text{фл}}$ – интенсивность флуоресценции;

I_0 – интенсивность падающего света;

k – коэффициент пропорциональности;

$B_{\text{кв}} = N_{\text{фл}}/N_0$ – квантовый выход, равный отношению числа излучаемых квантов $N_{\text{фл}}$ к числу поглощаемых квантов N_0 ;

c – концентрация вещества;

l – толщина слоя облучаемого вещества;

a – коэффициент, подобный молярному коэффициенту поглощения и зависящий от природы вещества.

После ряда преобразований и упрощений получаем выражение:

$$I_{\text{фл}} = kc. \quad (6.47)$$

Линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации вещества, которая следует из этого выражения, справедлива для малых концентраций вещества ($c < 10^{-4}$ моль/л), при постоянстве квантового выхода, интенсивности возбуждающего света и некоторых других факторов. Однако диапазон концентраций, в котором наблюдается линейность, уже, чем в фотометрии.

Схема прибора для люминесцентного анализа – флуориметра представлена на рис. 6.11.



Рис. 6.11. Принципиальная схема флуориметра

Кювету с анализируемым раствором облучают монохроматическим светом и измеряют интенсивность флуоресценции. Распространенным источником света во флуориметрах является ультрафиолетовая лампа.

В люминесцентном анализе используются такие приемы, как метод стандартных серий, метод градуировочного графика и метод добавок.

В графическом методе берут как минимум три стандартных раствора (или образца) и строят график в координатах "показания шкалы гальванометра – концентрация".

Расчетная формула в методе добавок аналогична рассмотренной в разделе "Абсорбционная спектроскопия":

$$c_x = c_{cm} \frac{I_x}{I_{x+cm} - I_x}, \quad (6.48)$$

где c_x – концентрация анализируемого раствора;

c_{cm} – концентрация добавки стандартного раствора;

I_x и I_{x+cm} – интенсивность флуоресценции анализируемого раствора до и после добавки стандартного раствора.

Метод флуоресценции отличается высокой чувствительностью, универсальностью, простотой аппаратуры и быстротой выполнения анализа.

Метод применяется для идентификации и определения веществ, которые обладают собственной флуоресценцией (уран, витамины, лекарственные вещества, ряд органических веществ) и которые флуоресцируют в виде соединений (например, оксихинолинов и др.).

Флуоресценция используется в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (ТЭ). Так называемые люминесцентные индикаторы меняют в ТЭ интенсивность свечения или спектр флуоресценции. Это особенно важно в случаях, когда анализируются мутные или сильно окрашенные растворы, и обычные индикаторы неприменимы.

7. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на использовании реакций, которые происходят на электродах, или процессов, протекающих в межэлектродном пространстве.

Все методы можно разделить на три группы:

- 1) не связанные с протеканием электродной реакции (кондуктометрия, высокочастотное титрование);
- 2) основанные на протекании электродной реакции (потенциометрия, вольтамперометрия, кулонометрия и др.);
- 3) связанные с изменением структуры двойного электрического слоя (электросорбционный анализ).

7.1. Кондуктометрия

Кондуктометрический анализ основан на измерении электрической проводимости растворов.

Электрической проводимостью называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Зависимость между электрической проводимостью раствора и его сопротивлением определяется соотношением:

$$W = 1 / R, \quad (7.1)$$

где W – электрическая проводимость;

R – сопротивление.

Электрическая проводимость раствора обусловлена перемещением ионов под действием электрического поля. При наличии нескольких ионов в растворе электрическая проводимость равна сумме проводимостей всех ионов, присутствующих в растворе. Электрическая проводимость раствора зависит от температуры, природы электролита и растворителя, от концентрации ионов. Единицей электрической проводимости в СИ является Сименс (См). Сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением в 1 Ом.

В соответствии с законом Ома электрическое сопротивление равно

$$R = \rho \cdot L / S, \quad (7.2)$$

где L – расстояние между электродами, см;

S – площадь электродов, см²;

ρ – удельное сопротивление, которое при $L = 1$ см и $S = 1$ см² равно R .

Величину, обратную удельному сопротивлению, называют удельной электрической проводимостью и обозначают χ .

Удельная электрическая проводимость имеет в СИ размерность $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. Она равна электрической проводимости 1 см^3 раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см^2 при расстоянии между ними 1 см .

В кондуктометрии пользуются также понятием эквивалентной электрической проводимости λ , которая соответствует проводимости раствора, содержащего моль-экв вещества, помещенного между параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 см . В СИ эквивалентная электрическая проводимость имеет размерность $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$. Удельная и эквивалентная проводимости связаны соотношением:

$$\lambda = \chi \cdot 1000 / c, \quad (7.3)$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль-экв/л.

Для полностью диссоциированных сильных электролитов при концентрациях меньше 10^{-2} моль/л зависимость эквивалентной электрической проводимости от концентрации выражается уравнением:

$$\lambda = \lambda_0 - a \sqrt{c}, \quad (7.4)$$

где λ_0 – эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разбавлении;

a – постоянная, зависящая от природы электролита;

c – молярная концентрация эквивалента, моль/л.

С разбавлением раствора величина эквивалентной электрической проводимости растет и стремится к максимальному, предельному для данного электролита значению. В этом случае эквивалентная электрическая проводимость представляет сумму предельных эквивалентных электрических проводимостей (подвижностей) ионов:

$$\lambda_0 = \lambda_0 (+) + \lambda_0 (-), \quad (7.5)$$

где $\lambda_0 (+)$, $\lambda_0 (-)$ – подвижности катиона и аниона соответственно.

Значения подвижностей ионов в водных растворах находятся в пределах $30,0$ - $70,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$, и только ионы H^+ и OH^- обладают значительно более высокой проводимостью ($\lambda_0(\text{H}^+) = 350$, $\lambda_0(\text{OH}^-) = 199 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$).

Подвижности ионов позволяют предвидеть характер изменения электрической проводимости раствора в процессе титрования.

Электрическая проводимость измеряется с помощью моста Уитстона (рис. 7.1).

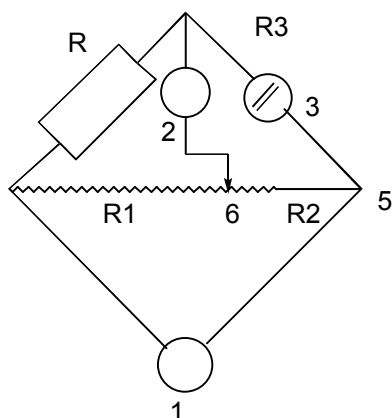


Рис. 7.1. Мост для измерения электропроводности :

1 - источник переменного тока с частотой 500-5000 Гц ; 2 – индикатор нуля; 3 - измерительная ячейка с исследуемым раствором; 4 - магазин сопротивлений (R); 5 - переменное сопротивление - плечи реохордного моста (R_1 и R_2); 6 - подвижный контакт

В качестве источника переменного тока (1) применяют звуковой генератор, а индикатора нуля (2) – микроамперметр, гальванометр переменного тока или осциллографический индикатор нуля ИНО-3М. При компенсации правого и левого плеча ток в диагонали моста отсутствует. В этом случае:

$$\frac{R}{R_1} = \frac{R_3}{R_2}, \quad (7.6)$$

$$R_3 = R \frac{R_2}{R_1} \quad \text{или} \quad W_3 = W \frac{R_2}{R_1}, \quad (7.7)$$

где R_3 и W_3 - сопротивление и электрическая проводимость раствора в ячейке (3);

R и W – сопротивление и электрическая проводимость постоянного сопротивления.

При аналитических определениях используют прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

7.1.1. Прямая кондуктометрия

В основе прямой кондуктометрии лежит зависимость электрической проводимости от концентрации раствора. Используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электрической проводимости от концентрации раствора. Затем определяют

электрическую проводимость анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию.

Прямая кондуктометрия не отличается избирательностью, т.к. проводимость обусловлена наличием всех ионов в растворе, и поэтому используется для определения общего солевого состава раствора.

Прямая кондуктометрия нашла широкое применение при контроле качества дистиллированной воды, степени очистки производственных и сточных вод, содержания солей в растворах, качества пищевых продуктов, влажности органических растворителей, газов, материалов и т.д.

7.1.2. Кондуктометрическое титрование

Широкое распространение в аналитической химии получило кондуктометрическое титрование. Сущность его состоит в том, что по изменению электрической проводимости раствора в ходе титрования определяют объем титранта, затраченный на реакцию с анализируемым веществом ($V_{т.э.}$), а затем рассчитывают содержание определяемого вещества по формуле:

$$m(x) = \frac{c \cdot V_{т.э.}}{1000} M(x) \frac{V_k}{V_n}, \quad (7.8)$$

где $m(x)$ – масса определяемого вещества;

c – концентрация титранта, моль/л;

$M(x)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества;

V_k – объем колбы;

V_n – объем пипетки.

В кондуктометрическом титровании наибольшее применение нашли реакции кислотно-основного взаимодействия и реакции осаждения, в результате которых происходит наиболее заметное изменение электрической проводимости. Кривые кондуктометрического титрования приведены на рис. 7.2.

Вариантом кондуктометрического титрования является хронокондуктометрическое титрование. В этом методе титрант автоматически со строго постоянной скоростью добавляется к определяемому веществу и одновременно на ленте самописца вычерчивается кривая титрования: показания прибора – время. Показания прибора соответствуют силе тока, проходящего через электролитическую ячейку в процессе титрования при постоянном напряжении. Концентрация вещества рассчитывается по времени, затраченному на титрование.

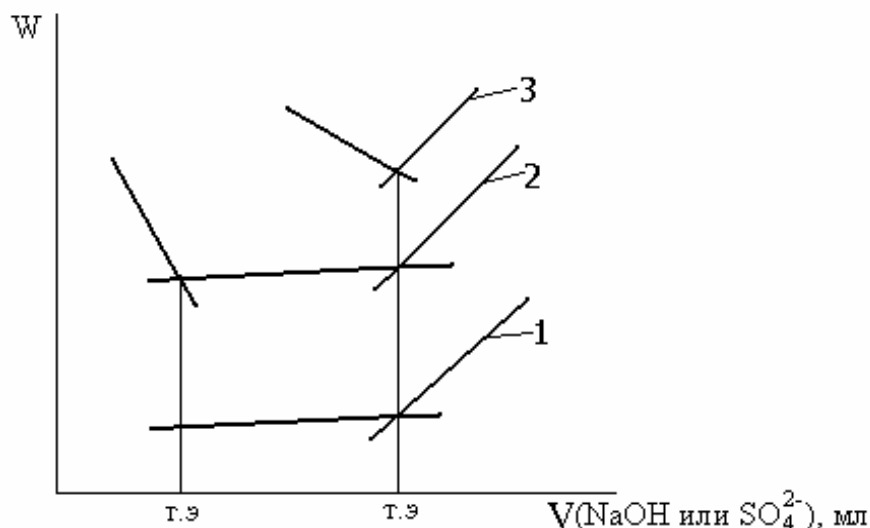


Рис. 7.2. Вид кривых кондуктометрического титрования:

- 1 – кривая титрования слабой кислоты сильным основанием;
 2 – титрование смеси сильной и слабой кислот (HCl и CH_3COOH) сильным основанием; 3 – титрование по методу осаждения

Кондуктометрическое титрование отличается универсальностью. Возможно титрование в широком интервале концентраций от $0,1$ до 10^{-4} моль/л, титрование окрашенных и мутных растворов, титрование в среде органических растворителей. Особенно развивается направление – титрование в неводных и смешанных растворах (водно-органических), поскольку в них существенно изменяются кислотно-основные свойства веществ. Точность титрования значительно увеличивается при термостатировании растворов.

7.1.3. Высокочастотное титрование

В основе метода лежит использование токов высокой частоты – порядка десятков мегагерц. Под действием высокочастотного поля ионы не успевают перемещаться в растворе при смене его полярности. Прохождение тока через раствор в этом случае и, следовательно, проводимость раствора обусловлены явлениями деформационной и ориентационной поляризации. В электрическом поле электроны в молекуле оттягиваются в сторону положительного электрода, а ядра – в сторону отрицательного. Это явление получило название молекулярной или деформационной поляризации. Полярные молекулы (диполи) ориентируют дипольные моменты вдоль направления поля. Это явление получило название ориентационной поляризации. Оно исчезает при удалении поля. Поэтому длительность тока поляризации меньше 10^{-6} с, и этот ток совершенно не влияет на ионную проводимость раствора при низких частотах (до 1000 Гц).

Действие высокочастотного поля вызывает изменение не только проводимости раствора, но и изменение его диэлектрических свойств и магнитной проницаемости.

В установках высокочастотного титрования используется высокочастотный генератор и специальные ячейки, в которых отсутствует контакт анализируемого раствора с электродами (бесконтактная кондуктометрия).

Ячейка с анализируемым раствором помещается или между пластинами конденсатора, или внутри индукционной катушки (рис. 7.3).

В первом случае ячейку называют конденсаторной (емкостной) или С – ячейкой, а во втором – индуктивной или L – ячейкой.

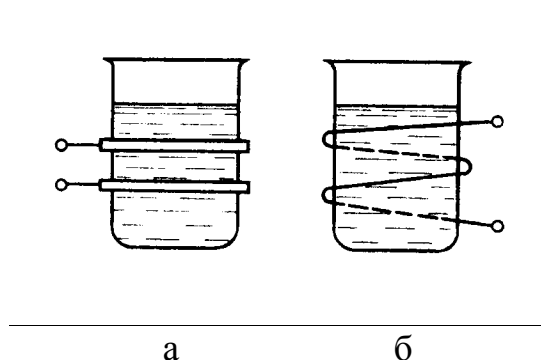


Рис. 7.3. Ячейки для высокочастотного титрования:
а – емкостная (С-ячейка); б – индуктивная (L-ячейка)

Емкостные ячейки применяются для анализа растворов с низкой электрической проводимостью, индуктивные – с высокой.

При титровании с использованием С – ячейки в системе наблюдается изменение проводимости и емкости. Аналитический сигнал измеряется с помощью конденсатора переменной емкости.

При использовании L – ячейки происходит изменение проводимости и индуктивности. Аналитический сигнал измеряют с помощью миллиамперметра.

Кривые титрования строят в координатах показания прибора – объем титранта. Точку эквивалентности находят по излому на кривой титрования.

Высокочастотное титрование характеризуется большей чувствительностью, чем низкочастотная кондуктометрия и потенциометрия; электроды ВЧ – титратора не соприкасаются с анализируемым раствором, что позволяет титровать любые агрессивные среды, разрушающие электроды, возможно титрование окрашенных, мутных и неводных растворов.

7.2. Потенциометрия

Потенциометрические методы анализа основаны на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и концентрацией, точнее, активностью потенциалопределяющего компонента в растворе.

Электрод представляет собой электрохимическую систему, состоящую минимум из двух фаз. На границе раздела фаз протекает электрохимическая реакция. Электроды, на межфазных границах которых протекает реакция с участием электронов, называются электронообменными.

Например, если пластинку из металлического цинка опустить в раствор соли ZnSO_4 , то она начнет растворяться. Вследствие образования ионов цинка из металла и перехода их в раствор на пластинке появляется избыточное количество электронов, и пластинка приобретает отрицательный заряд. Одновременно с растворением происходит обратный процесс – ионы цинка выделяются из раствора на пластинку. В результате этих процессов устанавливается динамическое равновесие, которое можно выразить схемой:



Отрицательно заряженная пластинка притягивает из раствора ионы цинка, которые, располагаясь на поверхности металла, образуют двойной электрический слой. Таким образом, на границе металл – раствор появляется разность потенциалов. Электродный потенциал, возникший на границе металл – раствор, называется равновесным потенциалом.

Зависимость потенциала электрода от активности металла описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}, \quad (7.9)$$

где $E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0$ - стандартный потенциал;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль К);

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

$$E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 \quad \text{при} \quad a_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \text{ моль / л.}$$

Учитывая, что активность свободного металла a_{Zn} постоянна, можно принять ее равной единице. В этом случае уравнение (7.9) переходит в уравнение:

$$E_{Zn^{2+} / Zn} = E_{Zn^{2+} / Zn}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Zn^{2+}} . \quad (7.10)$$

7.2.1. Классификация электродов

Металлические электроды первого рода представляют собой металлическую пластинку или проволоку, погруженную в раствор хорошо растворимой соли этого металла. К ним относятся электроды из серебра (Ag^+/Ag), ртути, меди, кадмия и других металлов. Зависимость потенциалов электродов первого рода от активности ионов металла определяется уравнением (7.10).

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем малорастворимого соединения этого металла и погруженного в раствор хорошо растворимого соединения с тем же анионом. К ним относятся хлоридсеребряный, каломельный и некоторые другие электроды.

Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем $AgCl$ и помещенную в раствор KCl ($Ag/AgCl, KCl$).

Потенциал хлоридсеребряного электрода определяется уравнением:

$$E_{Ag^+ / AgCl} = E_{Ag^+ / AgCl}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Cl^-} \cdot a_{Ag}} . \quad (7.11)$$

Учитывая, что активности металла Ag и твердого соединения $AgCl$ постоянны и условно равны единице, уравнение (7.11) можно представить как

$$E_{Ag^+ / AgCl} = E_{Ag^+ / AgCl}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} . \quad (7.12)$$

Из уравнения (7.12) видно, что потенциал электрода второго рода определяется активностью анионов малорастворимого соединения электродного металла. В растворе с постоянной активностью (a_{Cl^-}) потенциал хлорсеребряного электрода будет постоянным.

Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды). Они состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, платины), погруженного в раствор, содержащий вещества с

переменной степенью окисления. На границе металл – раствор протекает электрохимический процесс:



Равновесный потенциал в этом случае выражается уравнением:

$$E = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^p}{a_{red}^q} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^p \gamma_{ox}^p}{[red]^q \gamma_{red}^q}, \quad (7.13)$$

где a_{ox} , a_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы;

$[ox]$, $[red]$ – их молярные концентрации;

γ_{ox} , γ_{red} – коэффициенты активности.

Подставляя $T = 298,15$ К и числовые значения констант в уравнение (7.13), получим для 25°C :

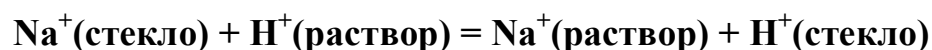
$$E = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}^p}{a_{red}^q} = E_{ox/red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]^p \gamma_{ox}^p}{[red]^q \gamma_{red}^q}, \quad (7.14)$$

т.е. величина потенциала редокс-электрода определяется соотношением активностей окисленной и восстановленной форм редокс-пары.

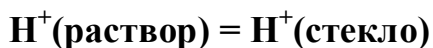
Ионселективные (мембранные) электроды. Они отличаются от электронообменных тем, что у них обе граничащие фазы мембрана-раствор обладают ионной проводимостью. Поэтому на границе фаз процесс сводится к обмену ионами между мембраной и раствором.

Первым мембранным электродом был сконструирован стеклянный электрод. Он представляет собой (рис. 7.4) тонкостенный стеклянный шарик, заполненный раствором HCl. Внутри шарика помещают хлорсеребряный электрод.

Перед работой стеклянный электрод выдерживают в 0,1 М растворе HCl. При этом ионы H^+ из раствора обмениваются на ионы Na^+ из стеклянной мембраны, и в системе устанавливается равновесие:



Таким образом, электродная реакция на стеклянном электроде сводится к обмену ионами водорода между раствором и стеклом.



Потенциал на границе раздела фаз возникает за счет ионообменных процессов между мембраной и раствором.

Величина потенциала стеклянного электрода $E_{с.э.}$ определяется уравнением:

$$E_{с.э.} = E_{с.э.}^0 + 0,059 \lg a_{H^+} + E_{Д}, \quad (7.15)$$

где $E_{с.э.}^0$ – стандартный потенциал электрода;

a_{H^+} – активность ионов H^+ ;

$E_{Д}$ – диффузионный потенциал.

Величина $E_{с.э.}^0$ зависит от сорта стекла и включает в себя потенциал электрода сравнения и потенциал асимметрии. Поэтому $E_{с.э.}^0$ не рассчитывают и не определяют. При использовании заводских рН-метров эта операция заменяется настройкой приборов по стандартным буферным растворам.

Основными достоинствами стеклянного электрода являются: простота работы, применимость в широкой области рН, быстрое установление равновесия и возможность определения рН в окислительно-восстановительных средах. К недостаткам стеклянного электрода можно отнести хрупкость его конструкции и невозможность точного определения рН в сильнощелочных и сильнокислых растворах, а также в присутствии F^- - ионов.

В настоящее время, кроме стеклянного электрода, широкое применение нашли действующие по тому же принципу ионселективные электроды с различными типами мембраны (ИСЭ). Конструкции основных видов ионселективных электродов показаны на рис. 7.4.



Рис. 7.4. Конструкции различных типов электродов:
1 – стеклянный электрод; 2 – твердый мембранный электрод;
3 – жидкостной мембранный электрод

С помощью ионселективных электродов определяют более десятка различных ионов прямыми методами и около 40 ионов – методами косвенными. Среди них Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CN^- , S^{2-} , ClO_4^- и др.

Основные характеристики ионселективных электродов:

1. **Селективность** – возможность определения того или иного иона в присутствии мешающих ионов. Для количественной оценки влияния мешающих ионов В на измерение концентрации иона А вводят понятие коэффициента селективности $K_{A,B}$.

$$K_{A,B} = \frac{a_A}{a_B}.$$

При коэффициенте селективности меньше единицы электрод избирателен по отношению к определяемому иону в присутствии мешающего, при равном единиче электрод одинаково чувствителен к обоим ионам и при большем единиче более чувствителен к мешающему иону по сравнению с определяемым.

2. **Предел обнаружения** – это минимальное количество вещества, которое еще можно определить с заданной достоверностью. В ионометрии предел обнаружения, прежде всего, зависит от растворимости материала мембраны в анализируемом растворе и обычно равен $10^{-6} - 10^{-7}$ М.

3. **Время отклика** – это время, необходимое для достижения постоянного значения потенциала электрода при перемещении его из одного раствора в другой, отличающийся по концентрации определяемого иона. Обычно для относительно концентрированных ($10^{-4} - 10^{-2}$ М) растворов время отклика не превышает 10-15 с, но для разбавленных (10^{-5} М) может достигать нескольких минут.

4. **Интервал выполнения электродной функции** – зависимость ЭДС электрохимической цепи, содержащей ионселективный электрод и электрод сравнения, от логарифма активности потенциалопределяющего иона ($E_A = f(\lg a_X)$). Диапазон концентраций, в котором зависимость потенциала электрода от $\lg a_X$ линейна, находится в пределах $10^{-5} - 10^{-1}$ М.

5. **Крутизна градуировочной характеристики или угловой коэффициент** – значение первой производной градуировочной характеристики при данном содержании анализируемого компонента. Она экспериментально определяется как отношение изменения ЭДС электродной системы к изменению активности иона, выраженной в единицах рХ:

$$S = \frac{\Delta pE}{\Delta pX}. \quad (7.16)$$

Теоретически крутизна градуировочной характеристики численно равна коэффициенту Нернста: $2,303 \frac{RT}{nF}$. Чем ближе значение S к теоретическому, тем лучше работает электрод.

Потенциометрические методы анализа подразделяются на **прямую потенциометрию и косвенную (потенциометрическое титрование)**.

По методу прямой потенциометрии определяют значение электродного потенциала, затем, используя уравнение Нернста, вычисляют концентрацию определяемого иона в растворе. Чаще используют метод градуировочного графика, построенного по 4 – 5 стандартным растворам в координатах $E - \lg c$.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам измерения потенциала исследуемого раствора в процессе титрования.

Нет способа, при помощи которого можно было бы измерить абсолютный потенциал отдельного электрода. Экспериментально определяют ЭДС, равную разности потенциалов двух электродов:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ср}} - E_{\text{инд}}, \quad (7.17)$$

где $E_{\text{ср}}$ – электрод сравнения;
 $E_{\text{инд}}$ – индикаторный электрод.

Электроды сравнения должны обладать устойчивым во времени воспроизводимым потенциалом, не меняющимся при прохождении небольшого тока. В качестве международного стандарта взят потенциал стандартного водородного электрода:

$$E_{2H^+ / H_2} = E_{2H^+ / H_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{H^+}^2. \quad (7.18)$$

При $a_{H^+} = 1$ и давлении $P_{H_2} = 1$ атм $E_{2H^+ / H_2} = E_{2H^+ / H_2}^0$.

Потенциал такого электрода условно считают равным нулю при всех температурах.

Однако водородный электрод из-за конструктивных особенностей в качестве электрода сравнения используется редко. Более удобны в этом отношении электроды второго рода – хлоридсеребряный, каломельный и др. Поэтому эти электроды чаще всего используются в качестве электродов сравнения.

К индикаторным электродам относят электроды, потенциал которых является функцией активности (концентрации) определяемого иона. Индикаторный электрод должен удовлетворять ряду требований.

Необходимо, чтобы его потенциал был воспроизводим и устанавливался достаточно быстро. Электрод не должен реагировать с другими компонентами анализируемого раствора. В качестве индикаторных применяют металлические электроды первого рода и мембранные электроды.

7.2.2. Прямая потенциометрия

Наибольшее распространение прямая потенциометрия получила при определении рН растворов. При этом может быть использовано несколько индикаторных электродов, потенциал которых является функцией активности ионов водорода: водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный.

Рассмотрим определение рН с помощью стеклянного электрода. Определение рН сводится к измерению ЭДС цепи:



Стеклянный электрод Исслед. Каломельный электрод
раствор

В соответствии с (2.16):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к.э.}} - E_{\text{с.э.}}, \quad (7.19)$$

где $E_{\text{к.э.}}$ – потенциал каломельного электрода;
 $E_{\text{с.э.}}$ – потенциал стеклянного электрода.

$$E_{\text{с.э.}} = E_{\text{с.э.}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} + E_{\text{д}}, \quad (7.20)$$

отсюда:

$$\text{pH} = \frac{\text{ЭДС} - E_{\text{к.э.}} + E_{\text{с.э.}}^0 + E_{\text{д}}}{0,059}, \quad (7.21)$$

где $E_{\text{с.э.}}^0$ – постоянная для стеклянного электрода, зависит от вида используемого стекла, от концентрации H^+ - ионов в растворе внутри электрода, от температуры. Эту величину можно исключить, если измерения рН проводить в сравнении с буферным раствором, рН которого точно известен:

$$\text{ЭДС}_x = E_{\text{к.э.}} - E_{\text{с.э.}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - E_{\text{д}(x)}, \quad (7.22)$$

$$\mathcal{E}DC_{cm} = E_{к.э.} - E_{с.э.}^0 - 0,059 \lg a_{H^+} - E_{\partial(cm)}. \quad (7.23)$$

Вычитая из (7.21) уравнение (7.22) и принимая, что $E_{д(x)} \approx E_{д(ст)}$, выполнив преобразования, получим:

$$pH_x = pH_{cm} + \frac{\mathcal{E}DC_x - \mathcal{E}DC_{cm}}{0,059}, \quad (7.24)$$

где pH_x - pH определяемого раствора;

$pH_{ст}$ - pH буферного раствора, значение которого точно известно;

$\mathcal{E}DC_x$ - электродвижущая сила, полученная при измерениях в исследуемом растворе;

$\mathcal{E}DC_{ст}$ - электродвижущая сила, полученная при измерениях в буферном растворе с известным pH.

Для более точного измерения pH растворов на практике используют не один буферный раствор, а несколько, по которым калибруют pH-метр. Точность измерения pH для обычных pH-метров составляет $\pm 0,02$ ед. pH, для прецизионных $\pm 0,005$ ед. pH.

7.2.3. Потенциометрическое титрование

При титровании фиксируют изменение электродного потенциала в процессе химической реакции. Величину ЭДС измеряют после добавления каждой порции титрующего раствора (V_T). По экспериментальным данным строят кривые титрования. Для нахождения точки эквивалентности применяют различные способы построения кривых титрования: $E - V_T$ (интегральная кривая); $\Delta E / \Delta V_T - V_T$ (дифференциальная кривая); $\Delta^2 E / \Delta V_T^2 - V_T$ (кривая титрования по второй производной) и по методу Грана. Вид кривых титрования показан на рис. 7.5.

Для потенциометрического титрования могут быть использованы различные типы химических реакций: кислотно-основное взаимодействие, осаждение и др.

При кислотно-основном титровании используются те же индикаторные электроды, что и при определении pH. В методах осаждения и комплексообразования в качестве индикаторных чаще всего применяют металлические электроды (Ag, Hg и др.), мембранные, а также хлорсеребряный, меркурсульфатный и другие электроды. При окислительно-восстановительном титровании электродами служат инертные электроды из индифферентных металлов: платины, золота, палладия.

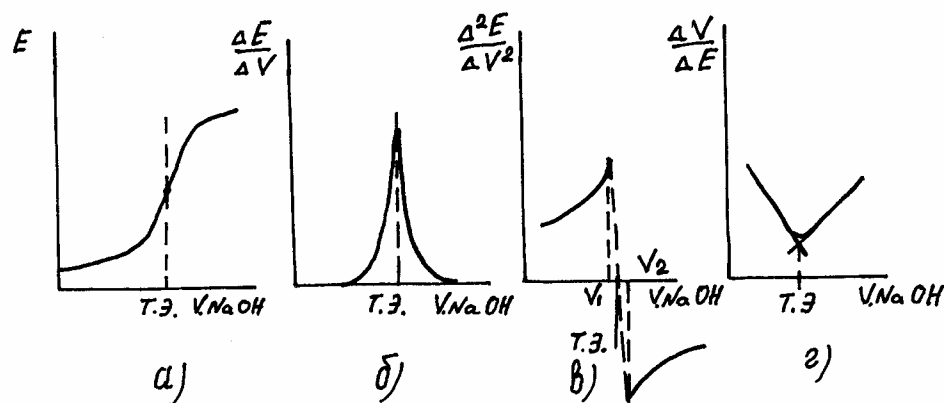


Рис. 7.5. Кривые потенциометрического титрования:
а – обычная кривая; б – дифференциальная кривая; в – кривая титрования по второй производной; г – кривая Грана

К реакциям потенциометрического титрования предъявляют те же требования, что и в обычном титриметрическом анализе, а именно:

- 1) реакция должна идти с достаточно большой скоростью;
- 2) реакция должна протекать количественно в одном направлении, в соответствии со стехиометрическим уравнением;
- 3) должны отсутствовать побочные реакции;
- 4) скачок потенциала в области точки эквивалентности должен быть значительным.

Метод потенциометрического титрования значительно расширяет возможности титриметрического анализа и обладает по сравнению с обычным визуальным методом рядом преимуществ:

- 1) большой чувствительностью определения (можно титровать растворы с концентрацией до 10^{-5} М);
- 2) возможностью проводить титрование мутных и окрашенных растворов;
- 3) возможностью последовательно титровать компоненты смеси веществ в одной порции раствора;
- 4) возможностью автоматизации процесса титрования.

7.3. Вольтамперометрия и амперометрическое титрование

7.3.1. Вольтамперометрия (полярография)

Вольтамперометрия основана на измерении силы тока, возникающего при окислении или восстановлении определяемого вещества на поверхности рабочего микроэлектрода.

Частным случаем вольтамперометрии является полярография. Для проведения полярографического анализа в электролитическую ячейку (электролизер), содержащую анализируемый раствор, помещают два электрода. Поверхность одного из электродов (например, анода) во много раз больше поверхности другого – микроэлектрода. В полярографии в качестве микроэлектрода используют капающий ртутный электрод. К этой системе прикладывают разность потенциалов от внешнего источника тока. Изменяя разность потенциалов от нуля до 2÷3 В, определяют зависимость силы тока, протекающего через цепь, от величины приложенной ЭДС, которая определяется уравнением:

$$\text{ЭДС} = E_a - E_k + I \cdot R, \quad (7.25)$$

где E_a – потенциал анода;

E_k – потенциал катода;

$I \cdot R = E$ – потенциал, необходимый для преодоления сопротивления раствора в электролизере.

Поскольку анод имеет большую поверхность, то плотность тока на нем оказывается недостаточной для изменения его равновесного потенциала. Следовательно, потенциал анода будет постоянным ($E_a = \text{const}$), его можно принять за нуль в шкале отсчета потенциалов.

Значение слагаемого $I \cdot R$ в уравнении (7.23) можно снизить практически до нуля, уменьшив сопротивление раствора добавлением инертного сильного электролита с концентрацией, значительно превышающей концентрацию определяемого иона. При этих условиях ($E_a = 0$; $I \cdot R = 0$) уравнение (7.23) упрощается:

$$\text{ЭДС} = -E_k. \quad (7.26)$$

Уравнение (7.25) показывает, что приложенная ЭДС практически определяет потенциал катода.

Принципиальная схема полярографической установки показана на рис. 7.6. Напряжение от внешнего источника тока (1) подается на реохорд (3), где оно может быть измерено вольтметром (2). Передвижением подвижного контакта (4) (вправо по шкале реохорда) подается все увеличивающееся напряжение на электроды (6,8). Сила тока, возникающего при этом в цепи, измеряется гальванометром (5).

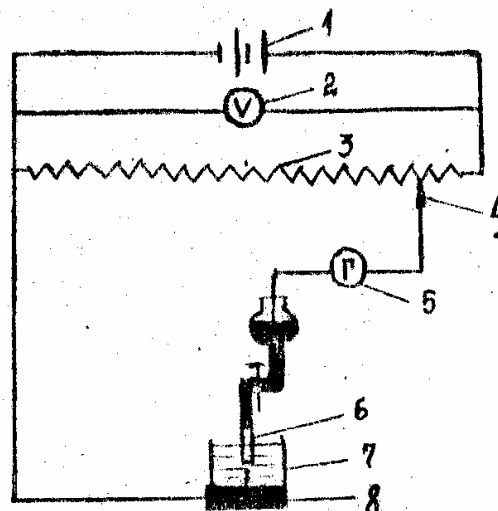


Рис. 7.6. Схема полярографической установки:

1 – источник постоянного тока; 2 – вольтметр; 3 – реохорд; 4 – подвижный контакт; 5 – гальванометр; 6 – ртутный капающий электрод; 7 – электролизер; 8 – анод (слой ртути)

Зависимость силы тока от приложенного напряжения показана на рис. 7.7. Эту зависимость называют полярографической волной или полярограммой.

Для выяснения причин появления такой зависимости рассмотрим процессы, происходящие на микроэлектроде (катоде) при изменении его потенциала в растворе, содержащем $0,1 \text{ M KNO}_3$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ M Cd(NO}_3)_2$. Как видно из рис. 7.7, на кривой можно выделить три участка: АВ, ВС, СД.

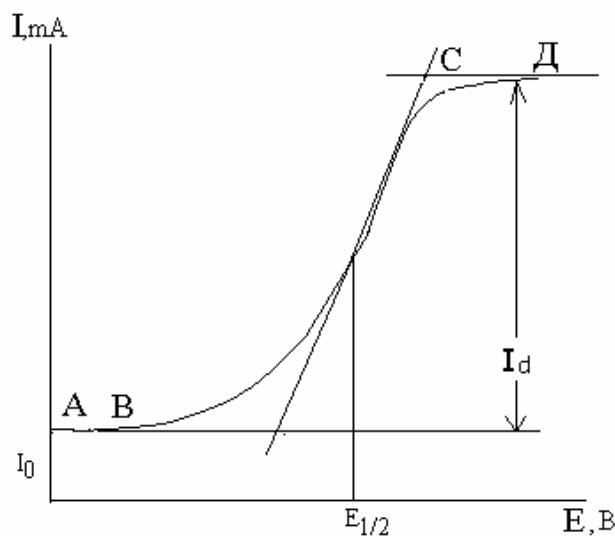


Рис. 7.7. Вольтамперная кривая (полярограмма)

На участке АВ при увеличении напряжения сила тока мало отличается от нуля. Появление незначительного тока (10^{-7} А), который

получил название остаточного тока (I_0), обусловлено двумя причинами: во-первых, при погружении электрода в раствор на его поверхности образуется двойной электрический слой, появление которого сопровождается движением электрических зарядов, что вызывает ток во внешней цепи; во-вторых, в растворе возможно присутствие легко восстанавливаемых примесей, участие в электрохимической реакции которых также приводит к появлению тока.

В точке В достигается потенциал, при котором на микроэлектроде начинается восстановление ионов кадмия (потенциал выделения). При дальнейшем изменении потенциала сила тока в цепи резко возрастает (участок ВС). При этом концентрация ионов металла в приэлектродном слое снижается практически до нуля.

Увеличение напряжения, начиная с точки С, практически не приводит к увеличению силы тока (участок СД). Это связано с тем, что на микроэлектроде восстанавливаются только те ионы металла, которые поступают в приэлектродное пространство из глубины раствора за счет диффузии. Ток в цепи, соответствующий этому процессу, называют диффузионным током (I_d). Из-за постоянства скорости диффузии сохраняется и постоянство силы тока.

При проведении полярографического анализа нужно также учитывать то обстоятельство, что ионы в растворе могут перемещаться не только за счет диффузии, но и в результате миграции под действием электрического поля. Ток, соответствующий этому процессу, называется миграционным током. Наличие миграционного тока искажает результаты анализа. Однако введение в анализируемый раствор индифферентного, т.е. не принимающего участия в электродной реакции, электролита подавляет миграционный ток. В рассматриваемом случае таким электролитом является KNO_3 (так называемый фон).

Вольтамперная кривая, отражающая зависимость I тока от приложенного напряжения E , описывается уравнением:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I}, \quad (7.27)$$

где E – потенциал индикаторного электрода;

$E_{1/2}$ – значение потенциала, при котором сила тока равна половине диффузионного тока ($I = 1/2 I_d$);

I_d – сила диффузионного тока;

I – сила тока в любой точке на кривой.

Величина $E_{1/2}$ носит название потенциала полуволны и не зависит от концентрации реагирующего вещества в растворе. Она является

качественной характеристикой иона. На измерении потенциала полуволны различных ионов основан качественный полярографический анализ.

Для количественного определения веществ используется прямо-пропорциональная зависимость между силой диффузионного тока и концентрацией вещества. Эта зависимость выражается уравнением Ильковича:

$$I_d = 607 \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}, \quad (7.28)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции; c – концентрация определяемого вещества, моль/л;

D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;

m – масса ртути, вытекающей из капилляра за 1 секунду, мг;

t – время образования капли, с.

Однако коэффициент D известен лишь для небольшого количества веществ, поэтому метод расчета концентраций по уравнению Ильковича имеет ограниченное применение. Значительно чаще используется метод градуировочного графика. При одних и тех же условиях полярографирования величины D , m , t постоянны. Объединяя их в одну величину, получим уравнение:

$$I_d = k \cdot c. \quad (7.29)$$

Согласно уравнению (7.29) градуировочный график представляет прямую линию, проходящую через начало координат (рис. 7.8).

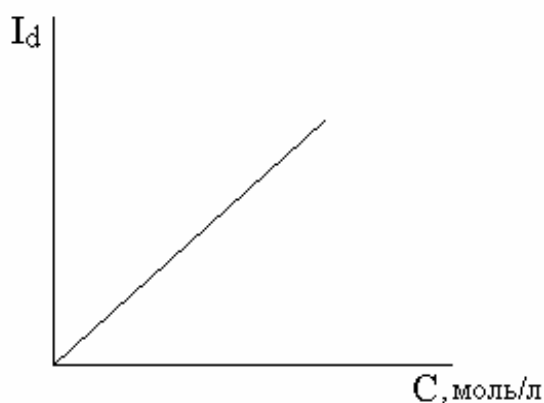


Рис. 7.8. Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации восстанавливающего иона

Кроме метода градуировочного графика довольно часто используют метод добавок. В этом случае сначала определяют $I_{d(x)}$ в исследуемом растворе, затем к нему добавляют стандартный раствор ($c_{\text{ст}}$) и снова

определяют силу диффузионного тока - $I_{d(x+ct)}$. Решая систему двух уравнений (7.29):

$$\begin{cases} I_{d(x)} = k \cdot c_x \\ I_{d(x+ct)} = k \cdot (c_x + c_{ct}), \end{cases} \quad (7.30)$$

определяют концентрацию исследуемого раствора c_x по уравнению:

$$c_x = c_{cm} \frac{I_{d(x)}}{I_{d(x+cm)} - I_{d(x)}}. \quad (7.31)$$

С учетом разбавлений в растворе уравнение (7.30) имеет вид:

$$c_x = c_{cm} \frac{I_{d(x)}}{I_{d(x+cm)} \frac{V_x + V_{cm}}{V_{cm}} - I_{d(x)} \frac{V_x}{V_{cm}}}, \quad (7.32)$$

где V_x и V_{ct} – объемы исследуемого раствора и стандартной добавки соответственно.

В методе добавок автоматически учитывается влияние так называемых "третьих" компонентов. Это является важным достоинством метода и позволяет использовать его при анализе сложных смесей.

Полярографический анализ, предложенный в 1922 г. чешским ученым Я.Гейровским, обладает рядом преимуществ. Метод универсален, быстр, точен, часто не требует разделения исследуемых компонентов, позволяет определять концентрации анализируемых растворов от 10^{-2} до 10^{-6} моль/л.

Он нашел широкое применение в металлургии, горном деле, биологии, медицине и т.д.

В полярографическом анализе в качестве поляризующего электрода часто используется ртутный капаящий электрод. Преимущество этого электрода заключается в том, что его поверхность однородна, постоянно обновляется, поэтому поляризационные кривые на нем воспроизводятся с высокой степенью точности.

Однако из-за токсичных свойств ртути и невозможности использования капаящего ртутного электрода при потенциалах выше +0,4 В его заменяют электродами из твердых материалов – Pt, Au, Ag и др. Воспроизводимость результатов при этом ухудшается, так как поверхность твердых электродов загрязняется продуктами электролиза и оксидными пленками. Однако они нетоксичны и позволяют существенно расширить рабочий диапазон напряжений (до 1,3 В).

7.3.2. Амперометрическое титрование

В амперометрическом титровании установление точки эквивалентности основано на измерении величины диффузионного тока в процессе титрования. График, построенный в координатах $I_d - V$, представляет две прямые линии, точка пересечения которых соответствует точке эквивалентности.

Кривые амперометрического титрования могут иметь различный вид (рис. 7.9):

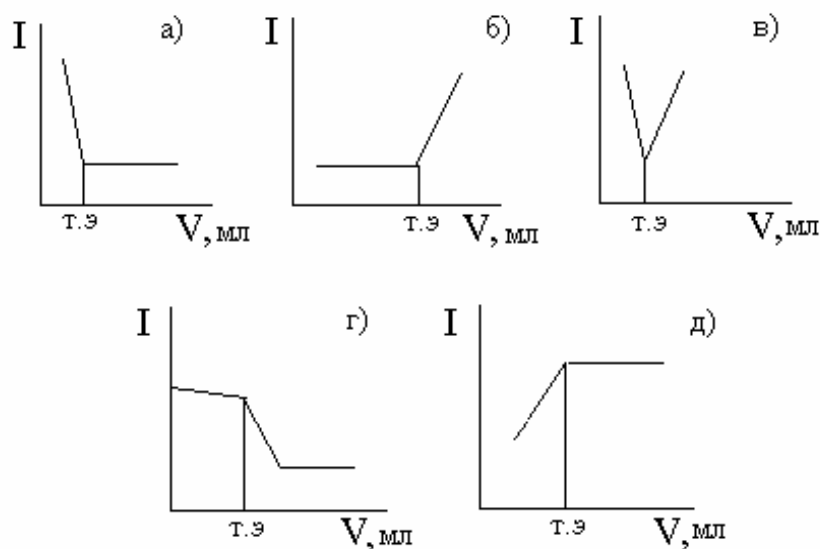


Рис. 7.9. Вид кривых амперометрического титрования

Снимать полную полярограмму после добавления каждой новой порции титранта не следует, так как для построения кривой титрования и определения точки эквивалентности достаточно измерить силу диффузионного тока.

Если сила диффузионного тока является функцией концентрации определяемого вещества, такой вид амперометрического титрования называется титрованием по току определяемого вещества (рис.7.9, а).

Если в электрохимическую реакцию на индикаторном электроде вступает не определяемое вещество, а титрант, то такой вид титрования называется титрованием по току титранта (рис.7.9, б).

Кривая амперометрического титрования может строиться то току определяемого вещества и титранта одновременно, а также по току индикаторного иона или продукта реакции (рис.7.9, в-д).

Виды кривых амперометрического титрования и соответствующие им химические и электрохимические реакции представлены на рис. 7.9 и в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Реакции, определяющие вид кривой при амперометрическом титровании

Вид кривой	Химические реакции	Электрохимическая реакция	Участник химической реакции – восстанавливающийся (полярографически активный) ион
а	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	Определяемое вещество - Pb^{2+}
б	$\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow$	$\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Титрант CrO_4^{2-}
в	$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$ $\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Определяемое вещество – Pb^{2+} и титрант CrO_4^{2-}
г	$\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_6^{3-}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{FeF}_3$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	Индикаторный ион Fe^{3+}
д	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	Продукт реакции – I_2

Принципиальная схема установки для амперометрического титрования незначительно отличается от схемы, приведенной на рис. 12. Различие заключается в том, что вместо капяющего ртутного электрода используется вращающийся платиновый микроэлектрод, а в качестве электрода сравнения – каломельный электрод.

Метод амперометрического титрования обладает рядом достоинств. Метод универсален (можно определять полярографически неактивные вещества, органические соединения); чувствителен (позволяет титровать растворы с концентрацией $10^{-4} - 10^{-5}$ моль/л); характеризуется высокой точностью определения малых концентраций и быстротой выполнения анализа; прост в аппаратном оформлении.

7.4. Кулонометрия и кулонометрическое титрование

В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза. Массу вещества можно определить, используя закон Фарадея:

$$m = \frac{Q \cdot M}{96500} = \frac{I \cdot t \cdot M}{96500}, \quad (7.33)$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;

Q – количество электричества, Кл;

M – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

96500 – число Фарадея, равное количеству электричества, которое требуется для выделения молярной массы эквивалента вещества;

I – сила тока, А;

t – время электролиза, с.

Различают два основных вида кулонометрических определений: прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование.

В случае прямой кулонометрии измеряется количество электричества, израсходованное на электрохимическое превращение определяемого вещества. В методе кулонометрического титрования к определяемому веществу добавляют специальный реактив (так называемый вспомогательный реагент). Из него электрохимически получают вещество (промежуточный реагент), которое вступает в химическую реакцию с определяемым веществом. Промежуточный реагент служит титрантом. По количеству электричества, затраченного на электрохимическое превращение титранта, рассчитывается масса определяемого вещества.

Кулонометрический анализ можно проводить в двух режимах: потенциостатическом (кулонометрия при постоянном потенциале) и амперостатическом (кулонометрия при постоянной силе тока).

При проведении кулонометрического анализа должны выполняться следующие требования: 1) электрохимическое превращение вещества должно протекать со 100 % -м выходом по току или выход по току должен быть известным. Только при этом условии можно использовать законы Фарадея для вычисления количества определяемого вещества; 2) момент завершения процесса электрохимического превращения вещества должен точно фиксироваться; 3) количество электричества, затраченное на электродную реакцию, должно точно определяться подходящим способом.

7.4.1. Прямая потенциостатическая кулонометрия

В этом методе электрохимическое превращение вещества происходит на электроде, потенциал которого поддерживается постоянным и при таком значении, чтобы были исключены побочные электродные реакции. Принципиальная схема установки показана на рис. 7.10.

В приведенной схеме ток, подаваемый от источника (1), измеряется амперметром (4). Катодный потенциал определяют относительно электрода сравнения (5) при помощи обычной схемы с потенциометром (6). Напряжение, приложенное к электродам (8,10) электролизера (9), контролируют по вольтметру (3) и поддерживают с помощью

передвижного контакта реостата (2). Работа значительно упрощается, если вместо потенциометра используется потенциостат.

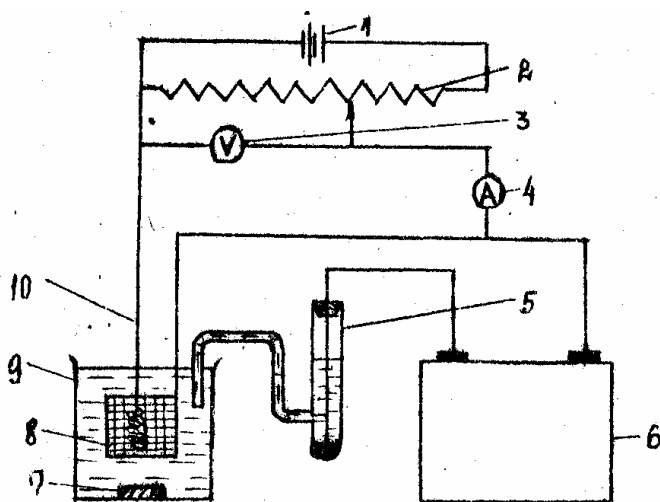


Рис. 7.10. Схема установки для кулонометрического анализа при постоянном потенциале:

1 – источник постоянного тока; 2 – реостат; 3 – вольтметр; 4 – амперметр; 5 – каломельный электрод сравнения; 6 – потенциометр; 7 – магнитная мешалка; 8 – платиновый катод; 9 – электролизер; 10 – платиновый анод

При определении, например, олова (IV) или железа (III) в ячейке происходит восстановление Sn(IV) до Sn(II) или Fe(III) до Fe(II) . В процессе электролиза по мере уменьшения концентрации определяемого вещества сила тока уменьшается по экспоненциальной зависимости:

$$I_t = I_0 10^{-kt}, \quad (7.34)$$

где I_t – ток в момент времени;

I_0 – начальный ток;

k – константа, зависящая от коэффициента диффузии, площади электрода и других величин;

t – время электролиза.

Из уравнения (7.33) следует, что I_t стремится к нулю при бесконечной продолжительности электролиза ($t \rightarrow \infty$). В действительности даже при достаточно большом продолжении электролиза сила тока достигает некоторого минимального значения и далее остается постоянной. Этот ток, называемый остаточным током, вызван электролизом различных примесей. Поэтому электролиз следует считать законченным, когда сила тока перестает изменяться. Однако и в этом случае продолжительность электролиза будет значительной. Если ограничиться точностью определения примерно в 1%, то нет

необходимости проводить электролиз до прекращения изменения силы тока в цепи. В этих условиях продолжительность электролиза редко превышает 30 мин.

Определение количества электричества, затраченного на электролиз, выполняют различными методами: 1) с помощью кулонометров; 2) применением интеграторов тока.

Кулонометры представляют собой электролизеры, в которых тем или иным способом определяется количество продукта катодной, анодной или же суммарной реакции при условии 100%-го выхода по току. Они включаются последовательно в цепь с ячейкой, в которой находится анализируемый раствор, поэтому количество электричества, прошедшее через кулонометр и через анализируемый раствор, будет одинаковым. В зависимости от способа измерения различают электрогравиметрические, газовые, титрационные и другие кулонометры. В электрогравиметрических кулонометрах определяется масса вещества. Например, в медных кулонометрах находят массу маталлической меди, выделившейся при электролизе сульфата меди, в серебряных – массу серебра, и т.д. В газовых кулонометрах определяется объем газа, выделившегося в результате электрохимического процесса.

Интеграторы тока представляют собой приборы, регистрирующие непосредственно количество электричества, прошедшее через замкнутую цепь. Интегрирование кривых ток – время осуществляется графическим, электромеханическим или электронным способом. В последнем случае используются электронные интеграторы тока. Определив количество электричества (Q), можно легко вычислить на основании закона Фарадея массу анализируемого вещества.

Кулонометрический анализ является абсолютным, поскольку не требует при своем выполнении каких-либо стандартных образцов или стандартных растворов. Благодаря ряду достоинств (универсальность, избирательность, высокая чувствительность, точность), он получил широкое распространение. Известны методики аналитического определения сурьмы, мышьяка, висмута, кадмия, меди и многих других элементов (общим числом более 40). Кулонометрическим методом определяются органические вещества (хинон, хлорбензолы, аспарагиновая кислота и т.д.).

7.4.2. Кулонометрическое титрование

Во всех обычных титриметрических методах необходимо готовить рабочие растворы с точно известной концентрацией. В методе кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимически из вспомогательного реагента в ячейке. Момент эквивалентности устанавливают с помощью потенциометрических, амперометрических,

фотометрических и других методов. По количеству электричества, израсходованного на генерацию титранта до точки эквивалентности, вычисляют содержание определяемого вещества. Как правило, титрование проводят при постоянной силе тока. Тогда $Q = I \cdot t$.

В качестве примера рассмотрим определение ионов железа (II) в растворе, когда ионы Fe^{2+} титруются ионами Ce^{4+} , получаемыми электроокислением ионов Ce^{3+} .

Схема установки, на которой проводится кулонометрическое титрование, показана на рис. 7.11.

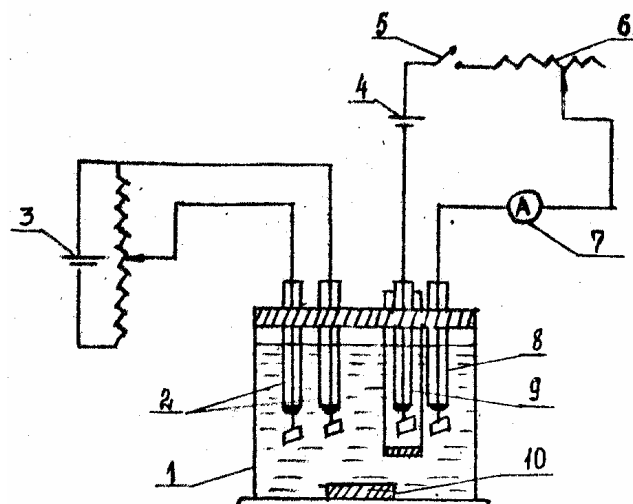
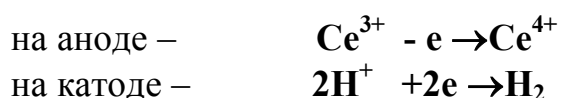


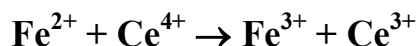
Рис. 7.11. Схема установки для кулонометрического титрования при постоянной силе тока: 1 – ячейка для титрования; 2 – индикаторные электроды; 3 – питание индикаторной цепи; 4 – источник тока генераторной цепи; 5 – ключ; 6 – реостат; 7 – амперметр; 8 – рабочий электрод; 9 – вспомогательный электрод; 10 – магнитная мешалка

Анализируемый раствор помещают в ячейку (1), в которую опущен рабочий электрод (9), защищенный стеклянной трубкой. Внизу в трубку впаивают стеклянный фильтр. Электроды присоединяют к источнику постоянного тока (4), поддерживающему при электролизе заданную силу тока. Электролиз начинают, замкнув цепь ключом (5). Одновременно с замыканием цепи включают секундомер. Сила тока контролируется при помощи амперметра (7). Раствор перемешивают магнитной мешалкой (10).

В анализируемый раствор предварительно добавляют раствор, содержащий Ce^{3+} в избытке по отношению к определяемым ионам Fe^{2+} . В процессе электролиза протекают реакции:



По мере появления ионов Ce^{4+} , которые являются титрантом, немедленно происходит окисление ионов Fe^{2+} :



Как только ионы железа (II) полностью окислятся, появляется избыток ионов Ce^{4+} . Появление в растворе этих ионов обнаруживается с помощью индикаторных электродов (2). На этом электролиз прекращают и останавливают секундомер. На основании измеренных величин I и t по закону Фарадея вычисляют содержание ионов железа в исследуемом растворе.

Достоинства метода кулонометрического титрования: высокая чувствительность и воспроизводимость; не требуется приготовления титрованных растворов; анализ можно повторять многократно, вводя в ту же ячейку новые порции исследуемого раствора; можно использовать растворы, легко разлагающиеся при хранении и обычно недоступные в других титриметрических методах (соединения Cu(I) , Cr(II) , Ti(III) , Br_2 и т.д.).

Методом кулонометрического титрования определяют многие ионы и соединения, в том числе те, которые являются неэлектроактивными. Например, электрогенерированным бромом возможно титрование различных органических соединений (оксинов, фенолов, аминов и т.д.).

8. Варианты контрольного задания № 2

Номера задач следует брать из "Сборника задач по аналитической химии (физико-химические методы анализа)"/ М.И.Базанов, В.П.Васильев, В.В.Черников и др.; под ред. М.И.Базанова, В.П.Васильева; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2000. – 208 с.

Вариант № 1

1. Какими уравнениями выражают закон Бугера-Ламберта-Бера? Дать определение входящих в него величин: оптической плотности, молярного коэффициента светопоглощения. В чем состоит закон аддитивности светопоглощения?
 2. Объяснить сущность потенциометрического метода анализа, его достоинства, недостатки, области применения.
- Задачи: гл. 2 № 44 (1), гл. 9 № 8 (1).

Вариант № 2

1. На чем основано фотометрическое определение смеси двух окрашенных веществ без их предварительного разделения? Как можно определить содержание марганца и хрома при их совместном присутствии (графическим способом)?
 2. Что называют электродным потенциалом? От каких факторов зависит его величина? какие электроды относятся к электродам I рода и какие – к электродам II рода? Привести примеры, дать уравнения электродных реакций.
- Задачи: гл. 3 № 101, гл. 9 № 9.

Вариант № 3

1. В чем состоит сущность метода турбидиметрии? Какой закон используется в этом методе? Привести пример практического использования турбидиметрии.
 2. Какие электроды называются индикаторными и какие – электродами сравнения? Указать наиболее распространенные электроды сравнения, пояснить их устройство.
- Задачи: гл. 2 № 44 (2), гл. 9 № 10.

Вариант № 4

1. Как провести фотометрическое титрование железа (II) дихроматом калия? При каких условиях (λ , pH) следует выполнять это титрование? Написать уравнения реакций, привести общий вид кривой титрования,

обозначить точку эквивалентности и дать уравнение для расчета массы железа в пробе.

2. В чем сущность высокочастотного титрования? Каковы особенности измерительной аппаратуры высокочастотного титрования: Z-, Q- и F-метров? Указать достоинства, недостатки и области применения метода.

Задачи: гл. 3 № 103 (1), гл. 10 № 15.

Вариант № 5

1. Привести схему, поясняющую измерение светопоглощения в методах обычной и дифференциальной фотометрии. Что называют относительным пропусканием T' и относительной оптической плотностью A' ? Привести уравнение связи относительной оптической плотности A' с концентрацией исследуемого раствора.
2. Как устроен стеклянный электрод? Укажите достоинства, недостатки, области применения стеклянного электрода.

Задачи: гл. 2 № 44 (3), гл. 9 № 8 (2).

Вариант № 6

1. Привести общий вид спектра поглощения в видимой области. Чем обуславливаются высота и форма максимумов (полос поглощения) в спектре поглощения, каковы их количественные характеристики?
2. Начертить поляризационную кривую (полярограмму) и охарактеризовать ее отдельные участки.

Задачи: гл. 3 № 106 (1), гл. 10 № 17.

Вариант № 7

1. Охарактеризовать основные приемы фотометрических определений: метод стандартного раствора, метод градуировочного графика, метод добавок.
2. В чем сущность потенциометрического определения pH раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения pH?

Задачи: гл. 2 № 70 (1), гл. 9 № 11 (2).

Вариант № 8

1. Привести способы построения градуировочных графиков в нефелометрии. Что означают термины "кажущееся пропускание" и "кажущаяся оптическая плотность"?
2. Привести примеры кондуктометрического титрования с использованием реакций кислотно-основного взаимодействия. Какой вид имеют кривые титрования?

Задачи: гл. 2 № 69 (1), гл. 12 № 12 (2).

Вариант № 9

1. Чем характеризуют интенсивность полос поглощения в спектре поглощения? Какие полосы обладают наибольшей интенсивностью? Привести примеры.
2. В чем заключается кулонометрическое титрование при контролируемой силе тока? Привести примеры титрования электрогенерируемым окислителем.

Задачи: гл. 3 № 105 (2), гл. 11 № 7 (1).

Вариант № 10

1. Привести и пояснить условия применимости закона Бугера-Ламберта-Бера. Почему фотометрирование растворов $K_2Cr_2O_7$ разной концентрации следует проводить при постоянном значении pH?
2. Каковы теоретические основы кулонометрии? Привести законы Фарадея. В чем заключается сущность прямой кулонометрии и кулонометрического титрования?

Задачи: гл. 3 № 106 (2), гл. 11 № 6 (2).

Вариант № 11

1. Какие частоты в колебательном спектре поглощения называют характеристическими? В какой области спектра они находятся и для каких целей используются в прикладной спектроскопии?
2. Какие типы реакций используются при потенциометрическом титровании? Привести примеры, указать соответствующие электроды.

Задачи: гл. 2 № 66, гл. 9 № 15.

Вариант № 12

1. Привести и пояснить уравнение Рэлея. В каком виде оно используется в нефелометрическом анализе? Какие аналитические приемы используются в нефелометрии для нахождения концентрации?
2. В чем состоят теоретические основы полярографического анализа?

Задачи: гл. 2 № 70 (2), гл. 10 № 24 (2).

Вариант № 13

1. При каких условиях возможно фотометрическое определение смеси двух окрашенных веществ без их разделения? Какие при этом могут быть варианты? Привести конкретные примеры.
2. Привести примеры кондуктометрического титрования с использованием реакций кислотно-основного взаимодействия. Какой вид имеют кривые титрования?

Задачи: гл. 3 № 102 (3), гл. 9 № 12 (3).

Вариант № 14

1. При изменении кислотности раствора происходит сдвиг равновесия: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. Будет ли при этом соблюдаться основной закон светопоглощения? Ответ пояснить.
2. Какие аналитические приемы используются в количественной полярографии?

Задачи: гл. 2 № 27, гл. 9 № 19.

Вариант № 15

1. Дать описание и сравнительную характеристику фотометрических методов: а) молярного коэффициента светопоглощения; б) одного стандартного раствора; в) градуировочного графика; г) метода добавок.
2. Как выполняют амперометрическое титрование по току определяемого вещества. Привести кривую титрования и пример определения.

Задачи: гл. 3 № 107 (1), гл. 9 № 20.

Вариант № 16

1. Каковы особенности метода дифференциальной фотометрии? В чем его достоинства по сравнению с обычной фотометрией? Привести пример определения.
2. Дать математическое и графическое изображение полярографической волны. Что является качественной и количественной характеристикой вещества, для которого записана полярограмма?

Задачи: гл. 2 № 79 (2), гл. 9 № 22.

Вариант № 17

1. Как выполняют количественный анализ по инфракрасным спектрам? В чем состоит сущность метода?
2. Назвать наиболее распространенные ионоселективные электроды, объяснить принцип их действия, указать достоинства потенциометрического анализа с применением ионоселективных электродов.

Задачи: гл. 2 № 69 (2), гл. 9 № 24.

Вариант № 18

1. Какова природа спектра поглощения в видимой, ультрафиолетовой и ИК-областях? Чем обусловлена высота максимума в спектре поглощения (в координатах $\varepsilon - \lambda$) и как характеризуют ее количественно?
2. Привести пример потенциометрического титрования с использованием реакций комплексообразования. Назовите индикаторный электрод и электрод сравнения.

Задачи: гл. 2 № 70 (3), гл. 10 № 1 (1).

Вариант № 19

1. В чем принципиальное различие методов нефелометрии и турбидиметрии? Какая часть света, проходя через анализируемый раствор, фиксируется для того и другого метода?
2. Дать описание метода кондуктометрического титрования с использованием реакций комплексообразования.

Задачи: гл. 2 № 69 (3), гл. 10 № 1 (2).

Вариант № 20

1. От каких факторов зависит интенсивность света, рассеянного мутной средой? Привести соответствующее уравнение. Как эти факторы учитываются на практике?
2. Охарактеризовать методы нахождения точки эквивалентности при потенциометрическом титровании.

Задачи: гл. 2 № 70 (3), гл. 10 № 1 (3).

Вариант № 21

1. Почему молекулярные спектры поглощения имеют вид полос? Что вызывает: а) уширение полос; б) сдвиг полос по оси длин волн?
2. Как устроен стеклянный электрод? Укажите достоинства, недостатки, области применения стеклянного электрода.

Задачи: гл. 2 № 67 (1), гл. 9 № 11 (1).

Вариант № 22

1. Чем характеризуется интенсивность полосы поглощения? От каких факторов она зависит? Чем объясняется интенсивная окраска ионов MnO_4^- , CrO_4^{2-} , FeSCN^{2+} ?
2. Начертить поляризационную кривую (полярограмму) и охарактеризовать ее отдельные участки.

Задачи: гл. 3 № 103 (1), гл. 10 № 17.

Вариант № 23

1. Пояснить, на каком законе основан метод турбидиметрии? Как турбидиметрическим методом определяют сульфат-ион в растворе (уравнение реакции, прибор, способ нахождения концентрации)?
2. В чем сущность потенциометрического определения pH раствора? Какие индикаторные электроды могут быть использованы для определения pH?

Задачи: гл. 2 № 67 (2), гл. 12 № 12 (2).

Вариант № 24

1. Привести схему, поясняющую измерение светопоглощения в методах обычной и дифференциальной фотометрии. Что называют относительным пропусканием T' и относительной оптической плотностью A' ? Привести уравнение связи относительной оптической плотности A' с концентрацией исследуемого раствора.
 2. Привести примеры кондуктометрического титрования с использованием реакций кислотно-основного взаимодействия. Какой вид имеют кривые титрования?
- Задачи: гл. 3 № 106 (1), гл. 10 № 24 (1).

Вариант № 25

1. От каких факторов зависит интенсивность света, рассеянного мутной средой? Привести соответствующее уравнение. Как эти факторы учитываются на практике?
 2. В чем заключается кулонометрическое титрование при контролируемой силе тока? Привести примеры титрования электрогенерируемым окислителем.
- Задачи: гл. 2 № 49 (1), гл. 11 № 7 (1).

Вариант № 26

1. Охарактеризовать основные приемы фотометрических определений: метод стандартного раствора, метод градуировочного графика, метод добавок.
 2. Каковы теоретические основы кулонометрии? Привести законы Фарадея. В чем заключается сущность прямой кулонометрии и кулонометрического титрования?
- Задачи: гл. 3 № 103 (2), гл. 10 № 25 (2).

Вариант № 27

1. Охарактеризовать закон Бугера-Ламберта-Бера и пояснить условия его выполнения.
 2. Какие типы реакций используются при потенциометрическом титровании? Привести примеры, указать соответствующие электроды.
- Задачи: гл. 3 № 105 (2), гл. 11 № 6 (2).

Составители:
Базанов Михаил Иванович,
Кочергина Людмила Александровна,
Чернявская Наталья Вячеславовна,
Волков Алексей Владимирович,
Черников Виктор Владимирович

**Методические указания и контрольные
задания по аналитической химии и ФХМА
для студентов заочного факультета**

Подписано в печать 12.03.2014. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 5,93 Уч.- изд. л. 6,58.
Тираж 100 экз. Заказ

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ФГБОУ ВПО ИГХТУ
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7